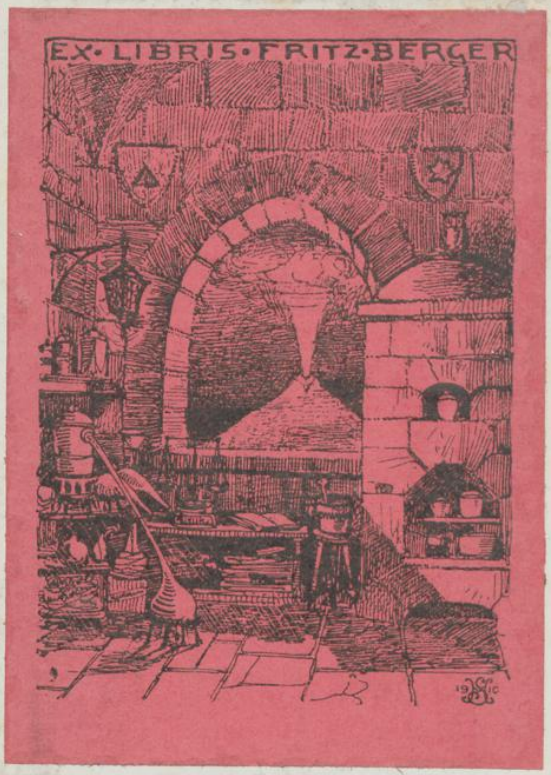
2.-/1.-

Arno Vogel
(1867)



Vogel
(1867)

DIE

PRÜFUNG CHEMISCHER ARZNEIMITTEL.

Von

Dr. Adolf Duflos.

Uebersicht

der vom Verfasser dieser Schrift in eben demselben Verlage herausgegebenen Werke.

Chemisches Apothekerbuch. Theorie und Praxis der in den pharmaceutischen Laboratorien vorkommenden chemischen Arbeiten. Kleinere Ausgabe in einem Bande. In völlig neuer Bearbeitung. Durch in den Text gedruckte Holzschnitte nach Originalzeichnungen reich illustrirt.

Die wichtigsten Lebensbedürfnisse, ihre Aechtheit und Güte, ihre zufälligen Verunreinigungen und ihre absichtlichen Verfälschungen, mit gleichzeitiger Berücksichtigung der in der Haushaltung, den Künsten und Gewerben benutzten chemischen Gifte. (Polizeilich gerichtliche Chemie.) Zweite, neu bearbeitete und wesentlich bereicherte Auflage.

Chemisches Apothekerbuch. Grössere Ausgabe. Theorie und Praxis der pharmaceutischen und analytischen Experimental-Chemie. Dritte Ausgabe. In zwei Bänden.

Pharmaceutische Chemie. Der grösseren Ausgabe des Apothekerbuches erster Theil einzeln. Dritte Ausgabe.

Analytische Chemie. Der grösseren Ausgabe des Apothekerbuches zweiter Theil einzeln. Dritte Ausgabe.

In diesem zweiten Bande des grösseren Werkes sind die chemisch-analytischen Arbeiten, als ein zusammenhängendes Ganze, speciell behandelt; den forensisch-chemischen Untersuchungen, welche für den Apotheker von so hohem Interesse, ist darin besondere Sorgfalt und Ausführlichkeit gewidmet; auch die beigegebenen chemischen Tabellen befriedigen das Bedürfniss des Pharmaceuten in genügender Weise.

Die chemischen Arzneimittel und Gifte, ihre Eigenschaften, Erkennung, Prüfung und therapeutische Anwendung. Zweite Ausgabe. Auch unter dem Titel: Pharmakologische Chemie.

Anfangsgründe der Chemie. Anorganische und organische Chemie. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten.

Verlag von Ferdinand Hirt, königl. Universitäts-Buchhändler, in Breslau.

Die

PRÜFUNG CHEMISCHER ARZNEIMITTEL

und

chemisch-pharmaceutischer Präparate.

Ein Leitfaden

bei analytischen Untersuchungen,

wie bei

Visitation der Apotheken.

Von

Adolf Duflos,

Dr. der Philosophie und Medicin, Königlichem Geheimen Regierungsrathe
und ordentlichem Professor an der Universität zu Breslau.

Dritte,

wesentlich verbesserte und vermehrte Bearbeitung.

Zweiter Abdruck.

Ferdinand Hirt,

Verlags- und Königliche Universitäts-Buchhandlung.

Breslau, 1866.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik von F. Hendler in Alt-Friedland.

Druck
von Grass, Barth & Comp. (W. Friedrich) in Breslau.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Der Zweck des vorliegenden Werkchens ist, dem ärztlichen und pharmaceutischen Publikum eine praktische Anweisung darzubieten, nach welcher auf dem kürzesten und den Erfordernissen angemessensten Wege die Identität und die Tauglichkeit der als Arzneimittel in den Pharmakopöen recipirten chemischen Zubereitungen festgestellt werden können.

In letzterer Beziehung wird das Bedürfniss einer solchen Anweisung ganz besonders hervorgerufen durch die eigenthümliche Einrichtung neuerer Pharmakopöen, welche bei den einzelnen Präparaten zunächst die Feststellung der Identität wenig oder gar nicht berücksichtigen, sodann zwar die Uebelstände, welche nicht vorhanden sein sollen, näher bezeichnen, aber der Mittel und Wege zu ihrer Erkennung keine Erwähnung thun. Beides ist aber in gleichem Grade bedauerlich, wenn man bedenkt, dass sehr viele, und darunter sehr wichtige chemische Arzneimittel (z. B. die Alkaloide) von den Apothekern mehrentheils von auswärts bezogen werden, und die äussere Beschaffenheit des Präparates in sehr vielen Fällen durchaus kein Kriterium für seine Identität darbietet. So kann z. B. die Beschreibung, welche die preussische Pharmakopöe vom Morphium purum giebt, wörtlich auch auf Strychnium und Cinchonium purum übertragen werden. Aber auch das gänzliche Stillschweigen der Pharmakopöen in Betreff des Ver-

fahrens, welches bei der Feststellung der Tauglichkeit einzuhalten, ist, wie gesagt, nicht minder bedauerlich, da hierdurch in gewissen Fällen, so bei Apotheken-Revisionen, der Willkür in Betreff solcher Feststellung ein zu grosses Feld gelassen ist. So kann es sich z. B. ereignen, dass eine Phosphorsäure als untauglich gerügt wird, wovon etwa 1 Drachme mit einigen Tropfen verdünnter Chlorbaryumlösung versetzt nach einiger Zeit eine schwache Opalisirung wahrnehmen lässt, also möglicherweise eine unbedeutende Spur Schwefelsäure enthält, während eine andere Phosphorsäure, welche diese Reaction nicht zeigt und wovon auch eine Drachme beim unmittelbaren Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser keine gelbliche Färbung annimmt, als tauglich gilt, obwohl, wenn $^1/_2$ bis ganze Unze von der letzteren Säure mit dem doppelten Volum Schwefelwasserstoffwassers versetzt und lose bedeckt längere Zeit hingestellt worden wäre, dieselbe einen deutlichen Arsengehalt zu erkennen gegeben haben würde. Nun ist aber eine geringe Spur von Schwefelsäure für die medicinische Anwendung der Phosphorsäure durchaus ohne Belang, die geringste Spur von Arsen aber jedenfalls ganz unzulässig.

Vor Allem den praktischen Zweck im Auge habend, hat der unterzeichnete Verfasser der grössten Präcision sich befleissigt und nur solche Erkennungs- und Prüfungsweisen aufgenommen, welche den geringsten Aufwand an Zeit und Mitteln erfordern, nichts destoweniger aber doch den Zwecken, um derentwillen sie unternommen werden, vollkommen entsprechen. Ausführlichere Untersuchungen können erforderlichen Falls im „Chemischen Apothe-

kerbuch"*) an den betreffenden Stellen nachgesehen werden.

Wie in der ersten Auflage (1849) ist auch in der vorliegenden zweiten im Allgemeinen die Nomenclatur und daher auch das Alphabet der preussischen Pharmakopöe zum Grunde gelegt; ausser den in dieser letzten enthaltenen chemischen Zubereitungen ist aber noch eine Anzahl anderer, welche darin fehlen, in neuerer Zeit aber als mehr oder weniger schätzbare Bereicherungen des Heilmittelapparates erkannt worden sind, aufgenommen worden.

Den rein chemischen Zusammensetzungen sind, so weit es möglich war, die die Zusammensetzungsverhältnisse derselben ausdrückenden stöchiometrischen Formeln und die numerischen Werthe der einzelnen oder combinirten Elemente beigefügt, wobei als Einheit für diese letzteren das Aequivalent des Wasserstoffes (H = 1) zum Grunde gelegt ist. Durch Multiplication mit 12,5 lassen sich dieselben leicht in die von Berzelius angenommenen Zahlen (Sauerstoff = 100), welche für die Praxis weniger bequem sind, übertragen.

Schliesslich will ich noch die Hoffnung aussprechen, dass das Werkchen von den jüngeren Pharmaceuten auch als nützlicher Leitfaden bei Uebungen in quantitativen analytischen Untersuchungen von als Arzneimittel angewandten chemischen Producten mit gutem Erfolge werde benutzt werden können.

Breslau, am 21. April 1862.

---

*) Chemisches Apothekerbuch. Theorie und Praxis der in den pharmaceutischen Laboratorien vorkommenden chemischen Arbeiten. Kleinere Ausgabe in 1 Bande. In völlig neuer Bearbeitung. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten.

Vorwort zur dritten Auflage. *)

Die in vorstehendem Vorworte zur zweiten Auflage meiner „Anweisung zur Prüfung etc.“ erwähnten Principien sind auch bei der vorliegenden neuen Bearbeitung des genannten Werkchens die leitenden gewesen. Der alphabetischen Anordnung liegt auch in dieser neuen Auflage die Nomenclatur der preussischen Pharmakopöe (Ed. VII) zum Grunde; die dieser letzteren angehörenden Artikel sind durch grösseren Druck ausgezeichnet und hierdurch die Gegenstände leicht erkenntlich, welche in preussischen Apotheken gesetzlich geführt werden müssen. Für die anderweitigen medicinisch und pharmaceutisch wichtigen Präparate ist, unbeschadet der Deutlichkeit, ein kleinerer und compresserer Druck gewählt, und hierdurch es möglich gemacht, ohne erhebliche Zunahme der Bogenzahl, die Besprechung sowohl der ersteren, als auch dieser Gegenstände quantitativ, wie qualitativ, nicht unbedeutend zu erweitern.

Ganz besonders habe ich aber bei dieser neuen Bearbeitung den in der vorstehenden Vorrede zur zweiten Auflage zuletzt berührten Punkt im Auge gehabt, und noch mehr als früher die Absicht vorherrschen lassen, den in der Praxis befindlichen jungen Pharmaceuten die Gelegenheit und die Wege nachzuweisen, sich mit den ihnen zu Gebote stehenden Hülfsmitteln in pharmaceutisch wichtigen, chemisch-analytischen Arbeiten zu üben und hierdurch zum academischen Studium sich vorzubereiten.

Breslau, am 2. Februar 1866.

Dr. Adolf Duflos.

*) Der erste Abdruck dieser dritten Auflage erschien ausschliesslich als „Besondere Ausgabe für den Kreis der Zuhörer, wie für persönliche Freunde des Verfassers,“ ohne in den Buchhandel zu gelangen.

Acetum.

Klare, fast farblose oder wenig gelbliche oder bräunliche Flüssigkeit von angenehm säuerlichem Geruch und Geschmack, nach der Neutralisation mit Aetzammoniak beim Zusatz von etwas Eisenchloridlösung eine röthliche Mischung liefernd. Charakteristische Kennzeichen.

a. Gebrannte Magnesia: man übergiesst in einem Kölbchen oder Arzneiglase 10 Grane (oder $^1/_2$ Grmm.) gebrannter Magnesia mit 600 Granen (oder 30 Grmm. oder 30 C. C.) von dem Essig und schüttelt unter gelindem Erwärmen — es muss eine klare oder fast klare Mischung entstehen, welche einen angenehmen schwach weinigen Geruch besitzt und weder sauer noch scharf schmeckt. Verhalten gegen Reagentien.

Ein erheblicher Rückstand von ungelöster Magnesia verräth einen geringeren, ein saurer Geschmack der Mischung einen höheren Gehalt an Essigsäure. Durch einen scharfen Geschmack der Mischung würden sich vorhandene scharfe Pflanzenstoffe zu erkennen geben.

b. Chlorbaryum: man fügt zu einer kleinen Probe (2—4 Drachmen oder 10—20 C. C.) von dem klaren Essig einige Tropfen aufgelösten Chlorbaryums — es darf erst nach kurzer Weile eine geringe weisse Trübung (durch die wohl in jedem rohen Essig vorhandene geringe Menge von Schwefelsäuresalzen veranlasst) eintreten. Eine reichlichere derartige Trübung würde hinweisen entweder auf eine (durch Nachlässigkeit oder Zufall veranlasste) Verunreinigung durch Schwefelsäuresalze, oder auf eine Verfälschung mit Schwefelsäure, um einen zu geringen Gehalt an Essigsäure zu verdecken. Letzteres kann durch die Runge'sche Zuckerprobe oder,

wenn erforderlich, am allerunzweifelhaftesten durch Destillation ermittelt werden.

Prüfung auf freie Schwefelsäure.

Zuckerprobe: man bringt einige Tropfen von dem Essig auf eine weisse Untertasse, legt ein Körnchen Zucker hinein und setzt die Tasse auf ein Gefäss, worin Wasser siedet — der nach dem Verdunsten der Flüssigkeit zurückbleibende Fleck darf kaum gefärbt, aber durchaus nicht schwarz erscheinen, was die Gegenwart von freier Schwefelsäure verrathen würde.

Destillationsprobe: man wägt in einer Porzellanschale oder einem Becherglase 3 – 4 Loth (oder 50 — 60 C. C.) von dem Essig ab, lässt im Wasserbade bis auf etwa den vierten Theil verdunsten und giesst den Rückstand in eine kleine tubulirte Retorte, deren Abflussrohr bis in die Wölbung einer ebenfalls tubulirten Vorlage reicht. Retorte und Vorlage sind übrigens luftdicht miteinander verbunden, und in dem Tubus der letzteren ist ein dreischenkliges Rohr befestigt, dessen äusserer längerer verticaler Schenkel innerhalb eines Glases, worin etwas destillirtes Wasser enthalten, ausmündet. Der Inhalt der Retorte, welche mit einem Drathnetz umgeben, wird über der Weingeistlampe erwärmt und bis nah zur Trockene abdestillirt. — Enthielt der Essig freie Schwefelsäure, so ist schwefelige Säure in der ersten und wahrscheinlich auch in der zweiten Vorlage enthalten, und dies kann unzweifelhaft mittelst einer klaren Lösung von Chlorbaryum in Chlorwasser erkannt werden, indem bei dem Zusammenbringen sofort schwefelsaurer Baryt, an der erfolgenden weissen Trübung erkenntlich, entsteht.[1])

Prüfung auf Salzsäure.

c. Salpetersaures Silberoxyd: man versetzt eine ähnliche Portion von dem Essig zunächst mit etwas reiner Salpetersäure und darauf mit einigen Tropfen aufgelösten Silbersalzes — es darf hierbei nach kurzer Weile nur eine geringe weisse Trübung eintreten. Eine reichliche Trübung würde entweder eine Verunreinigung mit Chlormetallen (z. B. Kochsalz) oder eine Verfälschung mit

Salzsäure verrathen. Die nähere Ermittelung der letzteren geschieht entweder ebenfalls mittelst der Zuckerprobe (Salzsäure veranlasst einen dunkel-rothbraunen Fleck) oder, am unzweifelhaftesten, durch Destillation aus einem Kölbchen innerhalb des Drathnetzes und Prüfung des Destillats mit Silberlösung.

d. Indigolösung: man versetzt etwa eine Unze (30—50 C. C.) von dem Essig mit einigen Tropfen neutraler Indigolösung (eine wässerige Lösung von sogenanntem Indigocarmin), so dass die Mischung einen Stich in das Bläuliche oder Grünliche erhält, und erwärmt. — Es darf weder vor noch nach dem Zusatze von verdünnter Schwefelsäure eine Entfärbung eintreten. Das erste würde freie, das letztere gebundene Salpetersäure (Salpetersäure-Salze) andeuten. Prüfung auf Salpetersäure

Um, wenn die Umstände es erfordern, die freie Salpetersäure am unzweideutigsten zu erkennen, unterwirft man eine nicht zu kleine Menge des verdächtigen Essigs der Destillation aus einer tubulirten Retorte, innerhalb eines Drathnetzes oder des Chlorcalciumbades, und zwar so, dass das Abflussrohr der Retorte bis tief in die Wölbung einer Vorlage reicht, welche etwas von einer concentrirten klaren Lösung von Eisenvitriol enthält. — Bei Vorhandensein von freier Salpetersäure in dem Essig wird gegen das Ende der Destillation salpetrige Säure und Stickoxydgas auftreten, welches, von der Eisenoxydullösung absorbirt, diese dunkel färbt.[2]).

e. Schwefelwasserstoff: man vermischt in einem nach geschehener Mischung zu verschliessenden Arzneiglase etwa 1 Unze oder mehr (30—50 C. C.) von dem Essig mit gleichviel gutem Schwefelwasserstoffwasser — es darf weder bald noch nach längerer Zeit irgend eine Färbung oder Trübung eintreten, welche auf das Vorhandensein schädlicher Metalle hinweisen würde.

Wenn eine Reaction eintritt, verfährt man behufs näherer Prüfung folgendermaassen: man giesst 4—8 Unzen (100—200 C. C.), je nach der grösseren oder geringeren Reaction, von dem verdächtigen Essig in Prüfung auf Metalle.

einen passenden Setzkolben, leitet Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung ein, verkorkt den Kolben und lässt die Mischung zur Ablagerung des Niederschlages ruhig stehen, wobei man den Kolben auf einen Kranz geneigt hinstellt. Man giesst später die überstehende Flüssigkeit, so weit, wie es angeht, klar ab, sammelt den Absatz in einem Filter, süsst mit Schwefelwasserstoffwasser aus, durchsticht dann das Filter mit einem Glasstabe und spült mittelst der Spritzflasche den Inhalt in ein Porzellanschälchen. Man fügt ein wenig reine Salpetersäure zu, lässt im Wasserbade verdunsten, nimmt den Rückstand mit destillirtem Wasser auf, filtrirt und prüft das Filtrat auf

Blei: man setzt einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu — eine weisse Trübung beweist die Anwesenheit des genannten Metalls.

Kupfer: man versetzt die klar gebliebene schwefelsäurehaltige Mischung mit Salmiakgeist im Ueberschuss — eine blaue Färbung giebt Kupfer zu erkennen.

Zink: man versetzt die ungebläuet gebliebene ammoniakalische Flüssigkeit, nachdem man sie erforderlichen Falles klar filtrirt hat, mit Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium — eine erfolgende weisse Trübung deutet auf Zink.

Quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und

Anm. 1. Will man die vorhandene freie Schwefelsäure annähernd quantitativ bestimmen, so kann dies auf die Art geschehen, dass man etwa 1000 Grane (oder 100 C. C.) von dem Essig in einem Becherglase bei einer Temperatur zwischen 40 und 50° C. bis auf etwa den 5ten oder 6ten Theil verdunsten lässt, den Rückstand dann mit dem dreifachen Volumen höchst rectificirten Weingeistes aufnimmt, filtrirt und das Filtrat mit einer klaren Lösung von 100 Granen (oder 10 Grmm.) essigsaurem Kali in Weingeist versetzt. Nach 24 Stunden sammelt man das abgeschiedene schwefelsaure Kali in einem tarirten Filter, süsst mit rectificirtem Weingeist aus, trocknet und wägt. Das Gewicht des schwefelsauren Kali's durch 1,775 getheilt giebt als Quotienten die entsprechende Menge englischer Schwefelsäure.

Salpetersäure.

Anm. 2. Die quantitative Bestimmung der freien Salpetersäure kann erforderlichen Falls auf die Weise ausgeführt

werden, dass man etwa 1000 Grane (oder 100 C. C.) von dem Essige mit gebrannter Magnesia neutralisirt, die Mischung im Becherglase verdunstet, den Rückstand mit Weingeist aufnimmt und das weingeistige Filtrat mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kali versetzt — es wird salpetersaures Kali abgeschieden, welches in einem tarirten Filter gesammelt, mit Weingeist ausgewaschen und dann getrocknet wird. Das Gewicht entspricht etwas mehr als der doppelten Menge officineller Salpetersäure von 1,180 spec. Gew., und giebt mit 1,603 getheilt die entsprechende Menge höchst concentrirter Salpetersäure (HO,NO^5) zu erkennen.

Quantitative Bestimmung des Säuregehalts.

Die quantitative Feststellung des Essigsäuregehalts eines Essigs, dessen Sauerheit ausschliesslich durch Essigsäure bedingt wird, geschieht am schnellsten und einfachsten mit Hülfe einer alkalischen Flüssigkeit von bekanntem Alkaligehalt, so z. B. der officinellen Lösung von kohlensaurem Kali (Kali carbonicum solutum), welche bei einem spec. Gew. = 1,330 bis 1,334 $^1/_3$ ihres Gewichtes an kohlensaurem Kali enthält, und wovon folglich 207 Gewichtsth. 51 Gewichtsth. wasserleere Essigsäure neutralisiren. Man wägt 500 oder 1000 Grane (25 oder 50 Grmm.) von dem Essige in einem Becherglase ab, erwärmt etwas und fügt dann unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange von einer abgewogenen Menge der genannten alkalischen Flüssigkeit zu, bis Lackmuspapier nicht ferner mehr geröthet wird. Die verbrauchte Menge der Kalilösung mit 4 getheilt giebt als Quotienten sehr nahe die entsprechende Gewichtsmenge wasserleere Essigsäure, und mit 3,45 getheilt die entsprechende Gewichtsmenge Essigsäurehydrat. 1000 Grane officineller Essig, dessen gesetzmässiger Gehalt an wasserleerer Essigsäure sehr nahe 4 $^1/_4$ pCt. (= 5 pCt. Essigsäurehydrat) beträgt, würden somit zur Neutralisation 170 Grane kohlensaure Kalilösung erfordern (50 Grmm. Essig daher = 8 $^1/_2$ Grmm. kohlensaure Kalilösung).

Nicht so leicht ist aber die Feststellung des Essigsäuregehalts, wenn der fragliche Essig mit anderen Säuren verfälscht ist. Erforderlichen Falls wird man hierbei am kürzesten und mit annähernder Genauigkeit folgendermaassen verfahren: man wägt in einem Becherglase 1000 Grane (oder 50 Grmm.) von dem fraglichen Essig ab, neutralisirt denselben mit reinem kohlensauren Kali und lässt dann in demselben Becherglase bis zur Syrupsdicke verdunsten. Den Rückstand zieht man zu wiederholten Malen mit Weingeist von 90—95 pCt. aus, filtrirt und versetzt das Filtrat mit einer concentrirten Lösung von etwas mehr als doppelt so viel Weinsäure, als man kohlensaures Kali zur Neutralisation verbraucht. Man sammelt nach

einiger Zeit das abgeschiedene saure weinsaure Kali in einem tarirten Filter, wäscht mit rectificirtem Weingeist aus, trocknet und wägt. Die Gewichtsmenge des Salzes mit 3,7 getheilt giebt die entsprechende Gewichtsmenge wasserleerer Essigsäure.

Acetum purum.

(loco Aceti destillati.)

$HO, \bar{A}c + 1140\ Aq.$
$9 + 51 + 1140 = 1200.$

Charakteristische Kennzeichen.

Klare und farblose Flüssigkeit von reinem säuerlichen Geruch und saurem Geschmack, nach der Neutralisation mit Aetzammoniak beim Zusatze von etwas Eisenchloridlösung sich röthlich färbend.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: ohne allen Rückstand flüchtig.
b. Gebrannte Magnesia: wie bei Acetum.
c. Schwefelwasserstoff:
d. Chlorbaryum:
e. Silberoxydlösung:
} wie bei Acidum aceticum dilutum.

Acetum pyrolignosum (pyroxylicum) rectificatum.

(Acetum Ligni empyreumaticum rectificatum.)

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von säuerlich-brenzlichem Geruche, beim Zusammenbringen mit kohlensaurem Alkali starkes Aufbrausen veranlassend, und beim Vermischen der neutralisirten Flüssigkeit mit Eisenchloridlösung eine dunkelbraunrothe Mischung liefernd.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: auf Platinblech getröpfelt und erwärmt ohne unverbrennlichen Rückstand verschwindend — gegenfalls sind feuerbeständige Einmengungen vorhanden.
b. Salpetersaurer Baryt:
c. Salpetersaures Silberoxyd:
} in aufgelöster Form zwei einzelnen Proben von der Säure zugesetzt dürfen sogleich keine Trübung veranlassen (Schwefelsäure, Salzsäure).

Acidum aceticum.

(Acetum acerrimum. Acetum glaciale.)

$$HO, C^4H^3O^3 = HO, \bar{A}c.$$
$$9 + 51 = 60.$$

Klare, farblose Flüssigkeit von sehr starkem, stechend saurem Geruche, beim Erhitzen entzündliche Dämpfe liefernd, giebt nach der Neutralisation mit einem Alkali beim Zusatze von Eisenchloridlösung eine dunkelrothe Mischung, entwickelt, mit einer Mischung von Weingeist und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, den charakteristischen Geruch nach Essigäther. Charakteristische Kennzeichen.

a. Wärme: einige Tropfen auf Platinblech erwärmt, müssen ohne wahrnehmbaren Rückstand verdampfen, gegenfalls sind feuerbeständige Gemengtheile vorhanden. Verhalten gegen Reagentien.

b. Gebrannte Magnesia: man übergiesst in einem Kölbchen 10 Gewichtstheile (10 Grane oder 10 Decigrm.) gebrannter Magnesia zunächst mit ungefähr der sechsfachen Menge warmen Wassers, fügt darauf 30 Gewichtstheile von der Essigsäure hinzu, schüttelt eine kurze Weile und filtrirt — es darf nur sehr wenig von der Magnesia ungelöst zurückbleiben und das Filtrat keinen brenzlichen Geruch erkennen lassen.

c. Nelkenöl: man giesst 4—6 Tropfen von der Säure in ein Probirgläschen und tröpfelt darauf eben so viel Nelkenöl hinzu — die Mischung muss homogen erscheinen, gegenfalls ist der Wassergehalt grösser als 16 Procent.

d. Schwefelwasserstoff: man giesst in ein Arzneiglas etwa 1 Unze (30 C. C.) gutes klares Schwefelwasserstoffwasser, fügt dann dazu 2—3 Drachmen (10 C. C.) von der Säure und verschliesst das Glas mit einem Korke — es darf weder eine erhebliche weisse, noch eine dunkelfarbige Trübung eintreten. Die erste würde möglicherweise auf schwefelige Säure, die letztere auf Blei oder Kupfer hinweisen.

e. Salpetersaurer Baryt oder Chlorbaryum: man giesst etwas destillirtes Wasser in ein Reagensglas, fügt

einige Tropfen aufgelöstes Baryumsalz hinzu und darauf von der fraglichen Säure — es darf keine Trübung (Schwefelsäure) eintreten.

f. Salpetersaures Silberoxyd: man verfährt wie im Vorhergehenden unter Anwendung von aufgelöstem Silbersalz — es darf auch hier keine Trübung (Salzsäure) eintreten.

g. Schwefelsaures Eisenoxydul: man versetzt in einem Kelchglase etwas von der Säure mit einem gleichen Volumen oder mehr von einer concentrirten Eisenvitriollösung und giesst dann behutsam rectificirte concentrirte Schwefelsäure hinzu — es darf an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeiten keine farbige Zone sich zeigen, was auf die Gegenwart von Salpetersäure hinweisen würde. Letzteres könnte z. B. der Fall sein, wenn die Säure mit Anwendung von bei der Bereitung von Salpetersäure gewonnenem zweifach-schwefelsauren Kali bereitet und nicht rectificirt wordeu.

Reinigung.

Anm. 1. Durch Rectification über einer angemessenen Menge wasserleeren essigsauren Natrons kann überflüssiges Wasser, durch Rectification über einer geringeren Menge desselben Salzes können Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure leicht beseitigt werden. Um vorhandene schwefelige Säure zu entfernen, digerirt man mit etwas fein gepulvertem Braunstein unter zuweiligem Umschütteln, lässt absetzen, giesst in eine tubulirte Retorte klar ab, filtrirt das letzte und rectificirt.

Feststellung des Säuregehalts.

Anm. 2. Das reine Essigsäurehydrat ($HO,\bar{A}c$) siedet bei 118° und besitzt bei + 20° C ein spec. Gew. = 1,0514. Bei allmäligem Zusatze von Wasser findet anfangs eine Erhöhung, dann eine Verminderung des specifischen Gewichts statt, so dass also aus letzterem allein nicht wohl der Säuregehalt erschlossen werden kann. Dies geschieht am schnellsten durch Ermittelung der neutralisirenden Wirksamkeit einer alkalischen Flüssigkeit von bekannter Stärke gegenüber, oder indem man in einem Becherglase, worin bereits etwas Wasser enthalten, eine bestimmte Menge von der Säure abwägt, mit kohlensaurem Baryt digerirt, filtrirt und nach vollständigem Aussüssen des Filters das gesammte Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure ausfällt und den entstandenen schwefelsauren Baryt dem Gewichte nach bestimmt. Das Gewicht dieser letzteren mit 1,933 getheilt giebt als Quotienten die entsprechende Menge Essigsäurehydrat.

Acidum aceticum dilutum.

(Acetum concentratum.)

$HO, \overline{A}c + 147\ Aq.$
$9 + 51 + 147 = 207.$

Klare, farblose Flüssigkeit von reinem angenehm saurem Geruch, höherem Siedepunkt als Wasser, welche nach der Neutralisation mit einem Alkali durch Eisenchloridlösung roth gefärbt wird, und mit etwas salpetersaurem Silberoxyd erwärmt keine Reduction des letzteren veranlasst. Charakteristische Kennzeichen.

Specifisches Gewicht: 1,038 bei + 15° C.

a. Wärme: wie bei Acidum aceticum. Verhalten gegen Reagentien.

b. Gebrannte Magnesia: 20 Gewichtstheile gebrannter Magnesia in einem Kölbchen mit 207 Gewichtstheilen des concentrirten Essigs übergossen, erwärmt und geschüttelt, müssen eine klare oder fast klare Mischung ohne allen brenzlichen Geruch liefern.

c. Schwefelwasserstoff: eine halbe bis ganze Unze (oder 20—40 C. C.) des Essigs werden in einem nach geschehener Mischung zu verschliessenden Glase mit dem gleichen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers versetzt — es darf weder bald, noch nach längerer Zeit irgend eine Trübung eintreten. — Eine erhebliche weisse Trübung würde auf schwefelige Säure (möglicher Weise auch auf Zink), eine bräunliche auf Blei, Kupfer u. a. hinweisen.

d. Salpetersaurer Baryt oder Chlorbaryum: zu einer kleinen Probe des Essigs werden einige Tropfen des aufgelösten Baryumsalzes zugefügt — die Mischung muss vollkommen klar bleiben, eine weisse Trübung würde Schwefelsäure andeuten.

e. Salpetersaures Silberoxyd: die Prüfung geschieht wie im Vorhergehenden, aber mit Anwendung von aufgelöstem Silbersalze — es darf keine Trübung eintreten. Ein weisser käsiger Niederschlag deutet auf Salzsäure hin.

f. Schwefelsaures Eisenoxydul: man giesst einige Drachmen (oder 10 C. C.) von der Essigsäure in ein Kelchglas, löst einige Grane (oder 0,5 Grmm.) reinen Eisenvitriol darin auf und lässt dann an den Wandungen des etwas geneigten Gefässes nahehin ein gleiches Volum reiner rectificirter Schwefelsäure einfliessen — es darf an der Grenze beider Flüssigkeiten keine röthlich gefärbte Zone sich zeigen, welche auf das Vorhandensein von Salpetersäure hinweisen würde.

Reinigung.

Anm. Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure werden durch Rectification über einer angemessenen Menge essigsauren Natrons, schwefelige Säure durch Rectification mit einem Zusatze von chromsaurem Kali beseitigt. Vorhandenes Empyreuma, in dem concentrirten Essige des Handels selten fehlend, kann durch Digeriren mit frisch ausgeglühter grobgepulverter Holzkohle und Rectification des Filtrats beseitigt werden. Die Kohle behält viel Säure zurück. — In vielen Fällen gelingt auch die Zerstörung des Empyreuma dadurch, dass man in der betreffenden Säure ein wenig Chromsäure löst und nach 24stündiger Digestion rectificirt. (In Ermangelung von Chromsäure kann fein zerriebenes 2fach-chromsaures Kali mit einem Zusatze von halb soviel concentrirter Schwefelsäure benutzt werden.) Dieselbe Reinigungsweise kann natürlich auch bei der höchst concentrirten Essigsäure in Anwendung kommen, wie sie denn auch zuerst von Frederking zu letzterem Zwecke vorgeschlagen wurde. Ich habe übrigens gefunden, dass sie beim conc. Essige nicht immer zum Ziele führt.

Acidum arseniosum.

(Arsenicum album.)

$AsO^3 = 99.$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisse, glasige oder porzellanartige, dichte Masse, oder ein weisses Pulver, auf glühender Kohle sich verflüchtigend unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches. Wird ein kleines, wenn nur irgend fassbares Körnchen davon in einem, an einem Ende verschlossenen, möglichst engen, 2—3 Zoll langen Glasröhrchen mit einigen kleinen Kohlensplittern bedeckt, über der Weingeistflamme oder mittelst des Löthrohres erhitzt, und zwar in der Weise, dass man zunächst die Kohle

zum Glühen bringt und dann schnell das Pröbchen erhitzt, so erscheint alsbald oberhalb der erhitzten Stelle ein grauschwarzer, metallisch-glänzender Ring, welcher nach dem Abschneiden des verschlossenen Röhrenendes mittelst einer kantigen Feile beim Erhitzen sich verflüchtigt unter Verbreitung von Knoblauchgeruch. — Für sich allein in der Glasröhre erhitzt, sublimirt die arsenige Säure ohne Rückstand, ohne vorher zu schmelzen; das Sublimat ist krystallinisch und lässt, mit der Lupe betrachtet, deutliche Octaëder und Tetraëder erkennen.

Prüfung.

Die compacte arsenige Säure kann nicht leicht verfälscht sein, wohl aber die im Handel als Pulver vorkommende (sogenanntes Giftmehl), und es ergiebt sich dies am besten aus dem Verhalten beim Erhitzen einer kleinen Probe auf Platinblech über der Weingeistlampe in freier Luft — es darf nichts zurückbleiben, — oder an dem Verhalten beim Kochen mit verdünnter Kalilauge — die Auflösung muss vollständig vor sich gehen. Die alkalische Lösung wird durch Schwefelwasserstoffgas nicht verändert, aber bei nachherigem Zusatze von Salzsäure im Ueberschuss entsteht ein gelber Niederschlag. — Vom Wasser wird die arsenige Säure nur sehr langsam gelöst. Die Flüssigkeit ist farb-, geruch- und fast auch geschmacklos und wird durch Schwefelwasserstoffwasser nur orangegelb gefärbt, sogleich aber nicht gefällt. Aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd veranlasst ebenfalls keine Fällung, setzt man aber nachträglich Salmiakgeist tropfenweis hinzu, so entsteht ein schön dottergelber Niederschlag, welcher durch weiteren Zusatz von Salmiakgeist gelöst wird. Kocht man nun die ammoniakalische Mischung, so überkleiden sich die Wandungen des Reagircylinders mit einem Silberspiegel (Unterschied von dem unter gleichen Umständen entstehenden ähnlichen phosphorsauren Silberoxydniederschlage).

Unterscheidung von Arsensäure.

Der arsenigen Säure in Betreff des äusseren Ansehens und des Verhaltens gegen Wasser, ebenso beim Erhitzen für sich allein, als auch mit Kohle, kann Arsensäure unter Umständen (so besonders im wasserfreien Zustande) sehr ähnlich sich zei-

gen. Die durch längere Berührung mit Wasser oder durch Kochen mit Wasser gewonnene Lösung solcher Säure unterscheidet sich aber wesentlich von der ersteren durch das Verhalten gegen eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Dieses giebt mit Arsensäurelösung entweder sogleich, oder bei nachträglichem behutsamen Zusetzen von aufgelöstem Alkali keinen gelben, sondern einen ziegelrothen Niederschlag.

Acidum benzoïcum.

(Flores Benzoës.)

$$HO, C^{14} H^{5} O^{3} = HO, \overline{B}z$$
$$9 + 113 = 122.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Voluminöses Haufwerk von weissen oder wenig gelblichen, zarten, schuppigen oder auch nadelförmigen Krystallen von angenehmem Benzoëgeruch, zum Husten reizend.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Geruch: der Geruch muss rein angenehm benzoëähnlich sein, ohne allen urinösen Nebengeruch, welcher auf einen andern Ursprung als aus Benzoëharz hinweisen würde.

b. Wärme: man erwärmt etwas davon gelinde auf Platinblech über der Weingeistlampe — die reine Benzoësäure schmilzt leicht zu einer farblosen Flüssigkeit und geht fast ohne allen kohligen Rückstand in leicht entzündliche Dämpfe über, welche beim Verbrennen keine grüne Färbung der Flamme zeigen — färbt sich aber die Flüssigkeit roth, hinterlässt auch viel kohligen Rückstand, so war die Säure höchst wahrscheinlich hippursäurehaltig. Brennen die entzündeten Dämpfe mit grüner Flamme, so verräth dies die Anwesenheit von Borsäure.

c. Wasser: man übergiesst in einem Reagircylinder oder Kochfläschchen etwa 5 Grane (oder 3 Decigramm) mit einer halben Unze (oder 15 C. C.) destillirtem Wasser und erwärmt bis zum Sieden — die Lösung muss vollständig vor sich gehen, und die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei erstarren, beim Erhitzen aber wieder klar werden.

d. Kalkwasser: man giesst ein Kelchglas zu $^3/_4$ mit gutem Kalkwasser voll und fügt einen Tropfen von der vorhergehenden heissen Lösung zu — es darf keine Trübung (Oxalsäure) eintreten.

e. Uebermangansaures Kali: man fügt zu dem Reste der heissen Lösung etwas übermangansaures Kali zu und schüttelt, oder man fügt zu dem Reste der wässerigen Lösung einige Tropfen Schwefelsäure, darauf ein wenig Bleihyperoxyd und erwärmt gelinde — es darf nicht der Geruch nach Bittermandelöl zum Vorschein kommen, was auf beigemengte Zimmtsäure hinweisen würde.

Prüfung des Benzoëharzes.

Anm. Die Herren Kolbe und Lautemann haben in neuerer Zeit auf das gleichzeitige Vorkommen von Benzoësäure und Zimmtsäure in mancher Benzoësorte aufmerksam gemacht, daher die obige Prüfung. Will man sich rasch vergewissern, ob ein Benzoëharz Zimmtsäure enthält oder nicht, so kocht man eine Probe davon mit etwas dünner Kalkmilch, filtrirt heiss, versetzt dann mit Salzsäure und schliesslich mit übermangansaurem Kali. Ist in letzterer Instanz kein Bittermandelölgeruch wahrzunehmen, so enthält das Harz keine Zimmtsäure, und umgekehrt. (Liebig's Ann. d. Ch. u. Ph., Bd. 119, S. 141.)

Acidum boricum.

$$HO,BO^3 + 2Aq.$$
$$9 + 35 + 18 = 62.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Kleine, farblose, blätterige Krystalle, perlmutterglänzend und fett anzufühlen, auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzend. Wird das Geschmolzene mit etwas Weingeist übergossen und letzterer dann entzündet, so erscheint die Flamme, besonders am Saume, schön grün gefärbt.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser und Weingeist: man übergiesst in einem Reagircylinder etwa 10 Grane (oder $^1/_2$ Gramm) mit der fünffachen Menge Wasser und erwärmt. Die Lösung muss vollständig stattfinden und ein Zusatz von Weingeist darf weder Trübung noch einen Niederschlag veranlassen — gegenfalls sind fremde, in Wasser und Weingeist unlösliche Salze eingemengt.

b. Chlorbaryum und salpetersaures Silberoxyd: man vertheilt etwas von der vorhergehenden Lösung in zwei Probircylinder, worin bereits etwas destillirtes Wasser gegossen

worden, und setzt dann zu der einen Portion einige Tropfen aufgelösten Chlorbaryums, zu der andern einige Tropfen von der Auflösung des Silbersalzes — es darf in beiden Proben keine Trübung eintreten.

Acidum citricum.

$$3HO, C^{12}H^5O^{11} + 2Aq. = 3HO, \overline{C}i + 2Aq.$$
$$27 + 165 + 18 = 210. \text{ Aeq.} = \tfrac{210}{3} = 70.$$

Characteristische Kennzeichen.

Farb- und geruchlose, durchsichtige, gewöhnlich etwas verwitterte Krystalle; auf Platinblech erhitzt schmelzend, unter Ausstossen entzündlicher Dämpfe verkohlend und bei weiterem Erhitzen endlich vollständig verbrennend. In Wasser leicht und reichlich löslich zu einer Flüssigkeit von stark saurem Geschmack, wovon ein Tropfen mit Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaction versetzt dieses in der Kälte nicht trübt (Unterschied von Klee-, Wein- und Traubensäure), wohl aber beim Erwärmen.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Schwefelwasserstoff: die wässerige Lösung, mit gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt, darf keinerlei Trübung oder Färbung erleiden.

b. Essigsaures Kali: die wässerige Lösung darf essigsaure Kaliflüssigkeit nicht trüben (Weinsäure, Traubensäure).

Acidum formicum.

$$HO, C^2HO^3 + xAq. = HO, \overline{F}o + xAq.$$
$$9 + 37 + xAq. = 46 + xAq.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose Flüssigkeit von mehr oder minder starkem sauren Geruch, je nach der Concentration, zeigt constant den Siedepunkt des Wassers, liefert, nach vorgängiger Neutralisation mit einem Alkali beim Zusatz von etwas Eisenchloridlösung, eine rothe Mischung; wird zu einer andern Portion von der neutralisirten Flüssigkeit ein wenig aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd zugesetzt und dann erwärmt, so färbt sich die Mischung dunkel und metallisches Silber scheidet sich ab (wesentlicher Unterschied von der Essigsäure).

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: man giesst etwas von der Säure in ein flaches Porzellanschälchen und lässt im Wasserbade verdunsten — es darf nichts zurückbleiben.

b. Gebrannte Magnesia: man giesst etwas von der Säure in ein Becherglas, fügt gebrannte Magnesia in geringem Ueberschuss hinzu und lässt in gelinder Wärme eintrocknen. Man übergiesst den Rückstand mit höchst rectificirtem Wein-

geist, digerirt eine Zeitlang unter Umrühren, filtrirt dann und lässt das Filtrat verdunsten — es darf nichts oder doch nur sehr wenig zurückbleiben, gegenfalls ist der Ameisensäure irgend eine fremde flüchtige Säure (z. B. Essigsäure) beigemischt, welche mit Magnesia eine in Weingeist lösliche Verbindung erzeugt, was mit der ameisensauren Magnesia nicht der Fall ist.

Anm. Das reine Ameisensäurehydrat ($Ho,\overline{F}o$) siedet bei + 100° und besitzt bei + 20° C. ein spec. Gew. = 1,2211 (Landolt), letzteres nimmt bei Wasserzusatz stetig ab. Der Zusatz von 1 Aeq. Wasser erniedrigt das spec. Gew. auf 1,1897; 2 Aeq. Wasser auf 1,1666; 3 Aeq. auf 1,1363. Letzteres entspricht sehr nahe 50 pCt. Die Ermittelung des Säuregehaltes einer verdünnten Ameisensäure kann in ähnlicher Weise wie bei der Essigsäure geschehen, d. h. entweder durch Feststellung der neutralisirenden Wirksamkeit, oder durch Ueberführung zunächst in ameisensauren, sodann in schwefelsauren Baryt. Das Gewicht dieses letzteren mit 2,521 getheilt giebt als Quotienten die entsprechende Menge Ameisensäurehydrats. Feststellung des Säuregehalts.

Acidum hydrobromatum (bromhydricum).

$$HBr = 81 + xAq.$$

Klare, farblose, oder wohl auch etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit von stark saurem Geschmack und mehr oder weniger ätzend saurem Geruche, je nach der Concentration; auf Platinblech getröpfelt und erwärmt ohne Rückstand verdampfend, beim Zutröpfeln von Chlorwasser sich gelb färbend, in Höllensteinlösung einen weissen Niederschlag bewirkend, welcher durch Salpetersäure nicht verschwindet, wohl aber durch viel Salmiakgeist. — Die Abwesenheit fremder Säuren ergiebt sich aus der vollständigen Flüchtigkeit und dem Verhalten gegen Chlorbaryum und salpetersaures Silberoxyd. Charakteristische Kennzeichen.

a. Chlorbaryum: man giesst etwas von der zu prüfenden Säure in ein kleines Becher- oder Kelchglas, fügt aufgelöstes reines kohlensaures Natron unter Umrühren hinzu, bis die saure Reaction fast, aber nicht ganz vollständig beseitigt ist, und dann aufgelöstes Chlorbaryum — es darf keine Trübung eintreten. Eine weisse Trübung, welche beim Zufügen von verdünnter Salzsäure nicht verschwindet, beweist die Anwesenheit von Schwefelsäure; eine weisse Trübung, welche beim Zufügen von verdünnter Salzsäure verschwindet, weist auf Phosphorsäure oder Kleesäure hin. Verhalten gegen Reagentien.

b. Salpetersaures Silberoxyd: man löst in einem Kölbchen 17 Grane (oder 17 Decigrmm.) geschmolzenes salpeter-

saures Silberoxyd (Höllenstein) in destillirtem Wasser auf und fügt unter Umschütteln von der fraglichen Säure tropfenweise hinzu, so lange als noch dadurch eine Trübung erfolgt. Man sammelt hierauf den Niederschlag in einem doppelten Filter je von gleicher Schwere, süsst so lange mit destillirtem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet bei der Temperatur des kochenden Wassers und wägt, wobei man das äussere Filter als Tara benutzt. War die Bromwasserstoffsäure rein, so muss das Gewicht des Silberniederschlages (Bromsilber) sehr nahe 19 Grane (oder 19 Decigrmm.) betragen. Ein geringeres Gewicht deutet, bei Abwesenheit von Sauerstoffsäuren, auf beigemengte Chlorwasserstoffsäure, ein höheres auf Jodwasserstoffsäure, welche letztere sich übrigens schon durch die unvollständige Lösung des Silberniederschlages in Salmiakgeist ergeben haben würde.

Feststellung des Säuregehalts.

Das specifische Gewicht der wässerigen Bromwasserstoffsäure ist verschieden je nach dem Säuregehalt, und zwar um so höher als das des Wassers, je grösser der Säuregehalt. Wird wässerige Bromwasserstoffsäure, deren spec. Gew. erheblich niedriger ist als 1,49, in einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Thermometer bis zum Sieden erhitzt, so destillirt zunächst Wasser und wenig Säure über, der Siedpunkt steigt allmälig bis auf 126° und bleibt dann constant. Das nun Ueberdestillirende zeigt, für sich aufgefangen, ein spec. Gew. = 1,486, entspricht in seiner Zusammensetzung den Verhältnissen HBr 10HO und enthält somit sehr nahe 47½ pCt. wasserleerer Säure. Den absoluten Säuregehalt einer wässerigen Bromwasserstoffsäure erkennt man übrigens, nachdem die Abwesenheit fremder Säuren wie oben angegeben festgestellt worden ist, am schnellsten durch Ermittelung der neutralisirenden Wirksamkeit. Man wägt zu diesem Behufe in einem Becherglase eine beliebige Menge von der Säure ab, verdünnt nöthigenfalls mit Wasser, erwärmt und fügt unter Umrühren tropfenweise von einer abgewogenen Menge officineller kohlensaurer Kalilösung hinzu, bis alle saure Reaction auf blaues Lackmuspapier aufgehört, und wägt dann, wieviel zur Erreichung dieses Zweckes von der Kalilösung verbraucht worden. Das Gewicht dieser letzteren mit 2,55 getheilt giebt als Quotienten die entsprechende Menge wasserleerer Bromwasserstoffsäure.

Acidum hydrochloratum (chlorhydricum).

(Acidum muriaticum.)

$$HCl + 109{,}5\,Aq.$$
$$36{,}5 + 109{,}5 = 146.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem ätzend-sauren Geruche, durch Chlorwasser sich nicht färbend,

mit rothem Bleihyperoxyd (Mennige) zusammengebracht und erwärmt, dessen rothe Farbe in weiss umwandelnd und dabei Chlor ausgebend, welches sowohl durch den Geruch, als auch das Blauwerden eines in verdünnte Jodkaliumlösung getauchten Streifens gestärkten Papiers, wenn er oberhalb der Mündung des Reagensglases gehalten wird, zu erkennen ist.

Specifisches Gewicht: 1,124 bei 15° C.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: man lässt einige Tropfen auf Platinblech über der Weingeistlampe verdunsten — es darf kein Rückstand verbleiben, gegenfalls sind feuerbeständige Einmengungen vorhanden.

b. Schwefelwasserstoff: etwa eine Unze (30—40 C. C.) von der Säure wird in einem Arzneiglase mit dem doppelten Volum klaren Schwefelwasserstoffwassers gemischt und das Gefäss hierauf verkorkt — die Mischung muss auch nach längerer Zeit klar bleiben. — Eine erhebliche weisse Trübung würde auf schwefelige Säure, Chlor, Eisenchlorid, eine gelbe auf Arsen, eine bräunliche oder schwärzliche auf anderweitige Metalle hinweisen.

c. Chlorbaryum: man verdünnt eine halbe bis ganze Unze (15—30 C. C.) von der Säure mit gleichviel reinem Wasser und fügt zu dieser Mischung etwas von einer verdünnten Chlorbaryumlösung hinzu — bleibt das Gemisch klar, so ist keine Schwefelsäure vorhanden, gegenfalls ist die geprüfte Säure schwefelsäurehaltig.

Prüfung auf schwefelige Säure,

Wird die klar gebliebene oder klar filtrirte Mischung bei nachherigem Zusatze von schwefelsäurefreiem Chlorwasser trübe, so ist schwefelige Säure vorhanden. Ist dies aber nicht der Fall und ist nichtsdestoweniger bei der vorhergehenden Prüfung mit Schwefelwasserstoff eine erhebliche weissliche Trübung eingetreten, so rührte diese letztere entweder von Chlor oder von Eisenchlorid her, in welchem Falle die fragliche Säure auch wahrnehmbar gelblich gefärbt erscheint.

auf Eisen,

Um insbesondere die Anwesenheit auch sehr kleiner Mengen von Eisen zu erkennen, versetzt man einige Drachmen von der Säure zunächst mit einigen Tropfen aufgelöster Weinsäure, darauf mit reinem Salmiakgeist in Ueberschuss und endlich mit gutem Schwefelwasserstoffwasser — bei Vorhandensein

von Eisen färbt sich die Mischung grünlich und allmälig scheiden sich schwarze Flocken von Schwefeleisen ab.

Prüfung auf Chlor.

Um bei Abwesenheit von Eisenchlorid freies Chlor zu erkennen, versetzt man etwas von einer verdünnten wässerigen Stärkelösung zunächst mit etwas verdünnter reiner Schwefelsäure, darauf mit einigen Tropfen aufgelösten iodsäurefreien Jodkaliums (was sich aus dem Nichtgebläuetwerden ergiebt), und endlich mit etwas von der zu prüfenden Säure — bei Anwesenheit von freiem Chlor in letzterer entsteht sogleich eine röthliche oder violette Färbung. Wäre diese Reaction schon vor dem Zusatze der fraglichen Säure eingetreten, so war das Iodkalium iodsäurehaltig, daher zu solcher Prüfung unanwendbar.

d. Chloroform: man giesst in einen Reagircylinder eine halbe bis ganze Unze (15—30 C. C.) von der Säure, fügt dazu etwas Chloroform und schüttelt, — nachdem letzteres sich zu Boden gesetzt, darf es weder eine gelbe (Brom), noch eine röthliche (Iod) Färbung darbieten, auch keine solche annehmen, wenn nach Zusatz einiger Tropfen Chlorwasser das Ganze von Neuem geschüttelt wird, gegenfalls waren Brom oder Iod im Zustande von Brom- oder Iodwasserstoffsäure vorhanden gewesen.

Reinigung d. Salzsäure.

Anm. Um eine etwa vorgefundene Verunreinigung durch eine geringe Menge von schwefeliger Säure oder arseniger Säure oder Chlor oder Eisen zu beseitigen, giebt man die zur Reinigung bestimmte Säuremenge oder einen aliquoten Theil davon in einen Digerirkolben, senkt einen am unteren Ende etwas umgebogenen breiten Streifen Kupferblechs hinein, so dass das obere Ende etwas aus der Flüssigkeit herausragt, und stellt das Ganze durch 24 Stunden an einen warmen Ort. Darauf nimmt man den Kupferblechstreifen heraus, giesst die Flüssigkeit in eine tubulirte Retorte, deren Abflussrohr bis tief in eine geräumige Vorlage, welche etwas destillirtes Wasser enthält, reicht, und destillirt aus dem Sandbade den grössten Theil ab. Der Rückstand in der Retorte wird weggegeben; den durch Bildung von Schwefelkupfer (bei vohanden gewesener schwefeliger Säure) und Arsenkupfer (bei vorhanden gewesener arseniger Säure) dunkel angelaufenen Kupferblechstreifen macht man durch Ausglühen zu einer zweiten ähnlichen Operation wieder verwendbar. — Will man rohe Salzsäure des Handels, welche bei einem spec. Gew. = 1,16 gegen 32 pCt. Säure enthält, deren Aequiv. daher = 114 ist, zu ähnlicher Reinigung verwenden, so wählt man hierzu eine rohe Säure aus, welche keine oder nur spurweis schwefelige und arsenige

Säure enthält, ebenso auch frei von Brom- und Iodverbindungen ist, was auf die im Vorhergehenden angegebene Weise leicht ermittelt werden kann, verdünnt dieselbe zunächst mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ Wasser und verfährt dann weiter wie oben angegeben.

Acidum hydrocyanatum (cyanhydricum).

(Acidum borussicum.)

$$H, C^2N \text{ oder } HCy + 1323 \text{ Aq.}$$
$$1 + 26 \text{ oder } 27 + 1323 = 1350.$$

Klare, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem verletzenden Geruche, welche durch Eisenchloridlösung nicht gebläuet wird, aber Berlinerblau liefert, wenn etwas davon mit Wasser verdünnt, darauf zuerst mit einigen Tropfen Kalilösung, sodann mit einigen Tropfen Eisenchlorürflüssigkeit versetzt, geschüttelt und endlich mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction vermischt wird. Charakteristische Kennzeichen.

a. Wärme: einige Tropfen auf Platinblech gebracht und erwärmt verdampfen ohne irgend einen Rückstand. Verhalten gegen Reagentien.

b. Salmiakgeist: man lässt eine Mischung aus 1—2 Drachmen von der zu prüfenden Säure und halb so viel reinem Salmiakgeist oder etwas weniger reinem kohlensauren Ammoniak in einem flachen Porzellanschälchen auf dem Wasserbade verdunsten, spült dann das leere Schälchen mit etwas destillirtem Wasser in ein Reagensglas aus, fügt einige Tropfen reine Salpetersäure hinzu und darauf einige Tropfen von einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd — es darf weder Trübung noch Niederschlag (Chlorsilber) eintreten.

c. Quantitative Prüfung: man wägt in einem passenden Gefässe (sogenannten Kochfläschchen), welches bereits etwas destillirtes Wasser enthält, 25, 50 oder 100 Grane (oder Decigramme) von der Blausäure ab und setzt dazu unter starkem Umschütteln so lange von einer Lösung von geschmolzenem salpetersauren Silberoxyd (salpeterfreiem Höllenstein), welche in 100 Gewichtsth. $6\frac{1}{3}$ Gewichtsth. von dem genannten Salz enthält, als dadurch noch eine Trübung verursacht wird, und wägt dann, wieviel hiervon verbraucht worden. Die verbrauchte Gewichtsmenge, in Granen oder Decigrammen ausgedrückt, mit 100 dividirt, giebt als Quotienten die entsprechende Menge wasserleerer Blausäure. Hätte man z. B. auf 50 Grane (oder 50 Decigramme) 100 Grane (oder Decigramme) von der Silberlösung verbraucht, so ist in diesen 50 Granen (oder 50 Decigrammen) $^{100}/_{100} = 1$ Gran (oder 1 Decigramm) wasserleerer Blausäure enthalten gewesen. Quantitative Bestimmung.

Man kann auch das erzeugte Cyansilber in einem tarirten Filter sammeln, aussüssen, bis das abfliessende Wasser Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknen und dann wägen. Dessen Gewicht mit 5 dividirt giebt als Quotienten die entsprechende Menge Blausäure, vorausgesetzt, dass andere die Silberlösung unter den gegebenen Verhältnissen fällende Säuren (zunächst Salzsäure) nicht vorhanden sind.

Feststellung des Gehalts an Blausäure nach v. Liebig.

Dieselbe Prüfung kann auch, nach v. Liebig, folgendermaassen ausgeführt werden: man wägt in einem passenden Kölbchen, worin bereits etwas Wasser und ein wenig Aetzkalilösung sich befinden, 50 Grane (oder 50 Decigramme) von der zu prüfenden Säure und fügt dazu von einer abgewogenen Menge der erwähnten Silberlösung tropfenweise, bis der sofort entstehende Niederschlag beim Umschütteln nicht mehr verschwindet. Das Gewicht der verbrauchten Silberlösung in solchem Falle mit 50 dividirt giebt als Quotienten die entsprechende Menge Blausäure.

Diese letztere Prüfungsweise ist besonders in dem Falle vorzuziehen, wo es sich um die quantitative Feststellung des Blausäuregehaltes einer salzsäurehaltigen Blausäure handelt, indem die Richtigkeit des Resultates unter solchen Verhältnissen durch die Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure nicht beeinträchtigt wird, was wohl bei der ersteren Prüfungsweise und ebenso bei der Berechnung des Blausäuregehalts aus der Gewichtsmenge des Silberniederschlages der Fall ist.

Mittelst Iod.

Noch eine andere sehr bequeme Bestimmungsweise des Blausäuregehalts einer wässerigen Blausäure, wobei ebenfalls ein etwaiger Gehalt an Salzsäure nicht in Betracht kommt, ist folgende: man bringt in ein passendes Gefäss 100 Gewichtsth. (oder 100 Decigramme) Iodkalium, dann 94 Gewichtsth. (oder 94 Decigrmm.) trockenes reines Iod, fügt etwas Wasser hinzu, schüttelt bis alles Iod zu einer braunen Flüssigkeit gelöst ist, und setzt dann noch so viel Wasser zu, als erforderlich, um das Gewicht (oder Volum) des Ganzen auf 10,000 Gewichtstheile (oder 1000 C. C.) zu bringen. Diese Flüssigkeit wird durch Blausäure entfärbt, und zwar erfordern 100 Gewichtstheile (oder 100 C. C.) derselben zur völligen Entfärbung genau 1 Gewichtstheil (1 Decigrmm.) reine wasserleere Blausäure, was darauf beruht, dass 2 Aeq. Iod = 254 durch 1 Aeq. Cyanwasserstoff = 27 in 1 Aeq. Iodwasserstoff und 1 Aeq. Iodcyan übergeführt werden, also $\frac{127}{27} = 9{,}4$, folglich $\frac{xI}{94} = xHCy$. Dass die betreffende Blausäure frei sein müsse von anderweitigen, die Iodlösung gleichfalls entfärbenden Substanzen (z. B. Schwefelwasserstoff, schwefelige Säure) versteht

sich von selbst. — Die Prüfung wird folgendermaassen ausgeführt: man wägt in einem passenden Gefässe, worin bereits etwas von einer kalt bereiteten wässerigen Lösung von 2fach kohlensaurem Natron enthalten ist, 50 Grane (oder 50 Decigrmm.) von der Blausäure ab und fügt dann von einer abgewogenen oder abgemessenen Menge der Iodlösung hinzu, bis eine beim Schütteln nicht mehr verschwindende gelbliche Färbung eintritt, und bestimmt nun, wie viel davon verbraucht worden. Die verbrauchten Gewichts- oder Volumtheile (letztere in C. C. ausgedrückt) mit 100 dividirt giebt als Quotienten die entsprechenden Gewichtstheile (in letzterem Falle in Decigrmm. ausgedrückt) wasserleerer Blausäure.

Acidum hydroiodatum (iodhydricum).

$$HI = 128 + xAq.$$

Klare, farblose oder mehr oder weniger bräunlich oder braun gefärbte Flüssigkeit, letzteres in Folge bereits erfolgter Ausscheidung von Iod durch Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoff. In letzterem Falle riecht die Flüssigkeit nach Iod und ertheilt damit geschütteltem Chloroform eine rothe Farbe. Ist aber die Säure noch vollständig unzersetzt, daher farblos, so ertheilt die geringste Menge Chlorwasser derselben sogleich eine bräunliche Farbe und die Eigenschaft, Chloroform schön roth zu färben. — Die Reinheit, d. h. die Abwesenheit feuerbeständiger Beimengungen und fremder Säuren ermittelt man: Charakteristische Kennzeichen.

a. durch Wärme: man bringt einige Tropfen auf Platinblech und erwärmt über der Weingeistlampe allmälig stärker — es darf kein Rückstand zurückbleiben. Verhalten gegen Reagentien.

b. durch Chlorbaryum: man versetzt eine Probe der Säure nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser mit einer Auflösung von reinem kohlensauren Natron, bis die saure Reaction auf blaues Lackmuspapier fast aufgehört, und fügt dann eine Auflösung von Chlorbaryum hinzu — es darf keine Fällung eintreten.

c. durch salpetersaures Silberoxyd: man verdünnt in einem Reagircylinder einige Tropfen von der Säure mit Wasser, versetzt dann mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bis zur vollständigen Ausfällung, darauf mit Salmiakgeist im Ueberschuss, filtrirt und übersättigt das Filtrat mit Salpetersäure — es darf höchstens nur eine schwache Opalisirung eintreten — eine reichliche weisse Trübung würde auf Chlor- oder Bromwasserstoffsäure hinweisen.

Das spec. Gew. einer wässerigen Iodwasserstoffsäure ist vom Gehalt an reiner Säure abhängig und um so höher als das des Wassers, je grösser der Säuregehalt. Bei einem spec.

Gew. = 1,7 beträgt letzterer etwas über 56 pCt. Behufs genauer Ermittelung wägt man in einem Becherglase eine beliebige Menge (etwa 100 Centigrmm.) von der Säure genau ab, verdünnt mit Wasser, versetzt mit Silberlösung in geringem Uebermaasse, sammelt das Iodsilber in einem Filter, süsst aus, trocknet und wägt. Das Gewicht durch 1,836 getheilt giebt als Quotienten die entsprechende Menge wasserleerer Iodwasserstoffsäure.

Acidum lacticum.

$$HO, C^6H^5O^5 \text{ oder } HO, \bar{L}$$
$$9 + 81 = 90.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose oder mehrentheils etwas gelblich gefärbte syrupige Flüssigkeit, ohne Geruch, von stark saurem Geschmack, mit Wasser, Weingeist und Aether mischbar, auf Platinblech getröpfelt und erhitzt leicht sich entzündend, dann mit heller Flamme verbrennend unter Zurücklassung eines geringen kohligen Ueberzugs, welcher bei weiterem Glühen ebenfalls verbrennt.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Weingeist: man giesst etwas höchst rectificirten Weingeist in ein Reagensglas, darauf einige Tropfen von der Säure und schüttelt — es darf keine Trübung eintreten (Gummi, saurer phosphorsaurer Kalk).

b. Kalkwasser: man giesst in ein Reagensglas einen Tropfen von dem sauren Syrup und fügt dann unter Umschütteln Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaction hinzu — es darf weder sogleich (Kleesäure, Weinsäure, Phosphorsäure), noch auch beim Erhitzen (Citronsäure) eine Trübung eintreten.

c. Bleiessig: man verdünnt in einem Reagircylinder einige Tropfen von dem sauren Syrup mit etwas reinem Wasser und setzt dann einige Tropfen Bleiessig hinzu — es darf weder bald (Schwefelsäure, Aepfelsäure), noch bei nachherigem Zusatze von kohlensäurefreiem Ammoniak (Glycolsäure) eine Trübung eintreten.

d. Alkalische Kupfervitriollösung: man verdünnt in einem Reagircylinder einige Tropfen von dem sauren Syrup mit reinem Wasser, setzt aufgelöstes kohlensaures Natron bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu, wobei keine Trübung stattfinden darf, darauf einige Tropfen von der Fehling'schen alkalischen Kupferlösung[1]) und erwärmt — ein blaues Coagulum vor dem Erwärmen würde auf Gummi, eine Ausscheidung von rothem Kupferoxydul beim Erwärmen würde auf Zucker hinweisen.

e. Zinkoxyd: man verdünnt 10—15 Grane (1 Grmm.) von dem sauren Syrup in einem Becherglase mit etwas Wasser, fügt halb so viel Zinkoxyd hinzu, rührt mit einem Glasstabe gut um und lässt im Wasserbade verdunsten. Man nimmt den Rückstand mit höchst rectificirtem Weingeist auf, filtrirt und lässt das spirituöse Filtrat verdunsten — es darf kein neutraler syrupiger Rückstand (Glycerin) verbleiben.

f. Schwefelwasserstoff: man giesst einige Tropfen von dem sauren Syrup in ein Reagirglas, fügt gutes Schwefelwasserstoffwasser hinzu und schüttelt wohl um — es muss eine klare Mischung entstehen ohne alle weisse (Zink) oder dunkle Trübung (Kupfer, Blei).

Anm. 1. Diese Flüssigkeit, welche noch anderweitig in der analytischen Chemie benutzt wird, wird bereitet, indem man, jedes für sich, 6,93 Grmm. krystallisirten Kupfervitriol in der vierfachen Menge Wasser, 27,72 Grmm. weinsaures Kali in der doppelten Menge Wasser löst, beide Lösungen in eine Literflasche giesst, dazu 27,72 Grmm. Aetznatronlauge von 1,33 spec. Gew. und dann so viel Wasser zufügt, dass die Flasche bis zur Marke angefüllt wird.

Acidum nitricum.

$$HO, NO^5 + 153\ Aq.$$
$$9 + 54 + 153 = 216.$$

Klare, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem ätzend sauren Geruch, Kupferspäne bei gelindem Erwärmen zu einer blauen Flüssigkeit auflösend unter Entwickelung eines an der Luft sich röthenden Gases. Charakteristische Kennzeichen.

Specifisches Gewicht: 1,180 bei + 15° C.

a. Wärme: einige Tropfen auf Platinblech über der Weingeistlampe erwärmt verdampfen ohne allen Rückstand. Verhalten gegen Reagentien.

b. Salpetersaures Silberoxyd: einige Drachmen werden mit gleich viel destillirtem Wasser verdünnt und darauf einige Tropfen aufgelösten Silbersalzes zugefügt — die Mischung muss vollkommen klar bleiben, eine weisse Trübung würde die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure andeuten.

c. Salpetersaurer Baryt: der Versuch wird wie im Vorhergehenden ausgeführt mit Anwendung von auf-

gelöstem salpetersauren Baryt oder Chlorbaryum — eine weisse Trübung giebt das Vorhandensein von Schwefelsäure zu erkennen.

d. Chloroform: man giesst in einen Reagircylinder einige Drachmen von der Säure, darauf ein wenig Chloroform und schüttelt. Wenn hierbei keine Färbung des Chloroforms eingetreten, so setzt man tropfenweise Schwefelwasserstoffwasser zu und schüttelt nach jedem Tropfen um — auch unter diesen Umständen muss das Chloroform ungefärbt bleiben. Eine Röthung im ersten Falle würde auf freies Iod (die Säure erscheint in solchem Falle nicht ganz farblos), eine Röthung in letzterem Falle auf Iodsäure hinweisen.

e. Uebermangansaures Kali: man giesst etwas von der fraglichen Säure in ein Reagirglas und fügt darauf einen Tropfen von einer verdünnten Lösung (1 : 10000) des Reagens hinzu — es muss sofort eine Färbung der Säure eintreten, gegenfalls enthält dieselbe niedere Oxydationsstufen des Stickstoffes, welche auf die Uebermangansäure reducirend einwirken.

Reinigung der rohen Säure.

Anm. Aus der rohen concentrirten Salpetersäure des Handels, welche bei einem specifischen Gewicht = 1,36—1,40 gegen 50—56 pCt. Säure enthält, deren Aequivalent folglich 108—96 ist, kann durch eine fractionirte Destillation sehr leicht eine reine Salpetersäure gewonnen werden. Man destillirt von 10 Gewichtstheilen zunächst 1 Gewichtstheil ab, wechselt dann die Vorlage und destillirt wieder, bis nur ungefähr noch 1 Gewichtstheil in der Retorte übrig ist; das mittlere Destillat wird mit destillirtem Wasser bis zum vorschriftsmässigen specifischen Gewicht verdünnt.

Acidum nitroso-nitricum.

(Acidum nitricum fumans.)

$$HO, NO^4 + HO, NO^5$$
$$55 + 63.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, orangerothe Flüssigkeit, welche an der Luft dicke, ähnlich gefärbte, höchst ätzende Dämpfe ausstösst.

Wasser: mit der doppelten bis dreifachen Menge destillirten Wassers verdünnt, erhält man eine Flüssigkeit, welche mit den im Vorhergehenden erwähnten Reagentien geprüft dasselbe Verhalten darbietet, mit Ausnahme jedoch der Lösung des übermangansauren Kali's, deren Farbe sofort verschwindet wegen des Gehaltes der Mischung an salpeteriger Säure.

Anm. Eine den obigen Anforderungen genügende rauchende rothe Salpetersäure erhält man leicht, indem man nach dem Vorschlage von Prof. Brunner 100 Theile chlorfreien Salpeter (welcher gegenwärtig im Handel sehr leicht zu haben) mit $3\frac{1}{2}$ Theilen Stärkemehl mischt, das Gemenge in eine tubulirte Retorte, welche von den darin zu behandelnden Materialien nur zu $\frac{1}{3}$ angefüllt wird, füllt, darauf 100 Theile concentrirteste englische Schwefelsäure (von 1,845—1,850 spec. Gew., welche man nöthigenfalls durch Zumischen von rauchender Säure herstellt) nachgiesst und die Destillation durch sehr gelinde Erwärmung und bei guter Abkühlung der mit einem Gasableitungsrohre versehenen tubulirten Vorlage ausführt. Man erhält gegen 60 Theile vollkommen reine, stark roth gefärbte rauchende Säure. Bereitung nach Brunner.

Acidum oxalicum.

$$HO, C^2O^3 + 2HO \text{ oder } HO, \overline{O}x\,2HO$$
$$9 + 36 + 18 = 63.$$

Wasserhelle, farb- und geruchlose, nadel- oder säulenförmige Krystalle von sehr stark saurem Geschmack, auf Platinblech erwärmt zunächst schmelzend, dann unter Umherspritzen entzündliche Gase ausstossend und endlich verschwindend, ohne Kohle zurückzulassen. In einem Reagircylinder mit rectificirter concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt letztere nicht schwärzend, aber ein farbloses Gasgemenge (Kohlensäure- und Kohlenoxydgas) ausgebend, welches bei Annäherung eines brennenden Spans sich entzündet und mit blauer Flamme brennt. Mit ungefähr der 10fachen Menge Wasser übergossen und gelinde erwärmt, werden die Krystalle leicht gelöst zu einer Flüssigkeit von stark saurer Reaction, welche in Weingeist getröpfelt keine Fällung erleidet, mit Kalkwasser versetzt sogleich einen reichlichen weissen Niederschlag liefert, welcher bei nachherigem Zusatze sowohl von Essigsäure als auch von Salmiaklösung nicht verschwindet, wohl aber durch Salz- und Salpetersäure. Auch in einer Auflösung von schwefelsaurem Kalke (Gyps) entsteht beim Zusatze einer wässeri- Charakteristische Kennzeichen.

gen Lösung von Oxalsäure zwar nicht sogleich, wie in Kalkwasser, aber doch nach sehr kurzer Weile ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

Acidum phosphoricum.

$$3HO, PO^5 + 346 \text{ Aq.}$$
$$27 + 71 + 346 = 444.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, mit aufgelöstem kohlensauren Natron stark aufbrausend und nach geschehener Neutralisation in salpetersaurer Silberoxydlösung einen reichlichen blassgelben, in freier Salpetersäure und freiem Ammoniak leicht löslichen Niederschlag hervorrufend. Die ammoniakalische Lösung giebt beim Erwärmen kein reducirtes Silber aus.

Specifisches Gewicht: = 1,130 bei + 15° C.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: einige Tropfen auf Platinblech gebracht und über der Weingeistflamme erhitzt müssen ohne Rückstand verdampfen und dabei kein phosphorisches Leuchten (phosphorige Säure) sich wahrnehmen lassen.

b. Schwefelwasserstoff: man vermischt in einem nach geschehener Mischung mit einem Korke zu verschliessenden Glase eine halbe bis ganze Unze (15 bis 30 C. C.) von der Säure mit dem doppelten Volum guten klaren Schwefelwasserstoffwassers und stellt das Gefäss an einem warmen Orte bei Seite — es darf weder bald (arsenige Säure), noch auch nach längerer Zeit (Arsensäure) eine gelbe Trübung sich einstellen, gegenfalls kann Arsen, entweder als arsenige oder als Arsensäure, vorhanden sein.[1]) Durch eine nachträgliche Prüfung des Niederschlages kann jeder Zweifel beseitigt werden (vgl. Kali arseniosum Anm. 2).

Noch eine andere Prüfung auf arsenige Säure besteht darin, dass man etwa 1 – 2 Drachmen von der fraglichen Säure mit gleichviel officineller reiner Salzsäure in einem Reagircylinder mischt, dann einen Streifen blanken Kupferblechs von solcher Grösse, dass derselbe nicht aus der Flüssigkeit herausragt, hineinbringt, und den Cylinder dann längere Zeit in warmes Wasser tauchen lässt. Bei Abwesenheit von arseniger Säure bleibt das Kupferblech unverän-

dert blank, gegenfalls läuft es mehr oder weniger dunkel an durch Bildung von Arsenkupfer. Für Arsensäure ist die Probe weniger anwendbar, weil die Reduction nur sehr langsam und unvollständig stattfindet.

c. Eisenvitriol: man vermischt in einem Kelchglase etwas von der Säure mit gleichviel oder mehr von einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und lässt dann behutsam, indem man das Glas etwas geneigt hält, reine concentrirte Schwefelsäure herabfliessen — es darf an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine farbige Zone sich zeigen — gegenfalls ist Salpetersäure vorhanden.

Prüfung auf Salpetersäure,

Die Prüfung auf Salpetersäure kann auch mittelst Indigo geschehen. Zu diesem Zwecke giesst man einige Drachmen von der fraglichen Phosphorsäure in einen Reagircylinder, fügt mittelst eines Glasstabes von einer Auflösung von Indigocarmin in Wasser nur grade soviel hinzu, als hinreicht, um der Flüssigkeit einen bläulichen Farbenton zu ertheilen, und erwärmt — die Färbung muss unverändert bleiben; bei Anwesenheit von Salpetersäure verschwindet dieselbe.

d. Salpetersaurer Baryt: man setzt zu einer Probe von der Säure zunächst etwas Wasser und einige Tropfen reiner Salpetersäure und darauf einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Baryts — bleibt die Mischung ungetrübt oder stellt sich erst nach einiger Zeit eine nur sehr schwache weisse Trübung ein, so ist die Säure als rein oder doch als hinreichend rein von Schwefelsäure zu betrachten.

Schwefelsäure und

Wenn die Phosphorsäure frisch bereitet ist, so kann sie möglicherweise noch eine nicht unerhebliche Menge aPhosphorsäure (Metaphosphorsäure) enthalten und giebt dann, wenn keine Salpetersäure vor der Prüfung zugesetzt worden, mit salpetersaurem Baryt einen weissen Niederschlag, welcher metaphosphorsaurer Baryt (BaO, aPO^5) ist.

e. Salpetersaures Silberoxyd: man verfährt wie im Vorhergehenden, aber mit Anwendung von aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd — die Mischung muss auch nach längerer Zeit vollkommen klar bleiben, und es folgt dann hieraus die Abwesenheit sowohl von Chlorwasserstoffsäure als auch von phosphoriger Säure, welche

Salzsäure.

erstere sogleich eine weisse, letztere allmälig eine bräunliche Trübung veranlassen würde.

Die Gegenwart von phosphoriger Säure kann ausserdem auch mittelst einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) erkannt werden. Dieses Reagens lässt verdünnte Phosphorsäure, welche frei von phosphoriger Säure ist, auch beim Erwärmen unverändert, veranlasst aber im umgekehrten Falle eine weisse Trübung (Quecksilberchlorür).

f. Weingeist: mit der doppelten Menge höchstrectificirten Weingeistes vermischt, darf keine oder nur eine sehr geringe Trübung eintreten. Das Gegentheil würde auf erdige Beimengungen (z. B. phosphorsauren Kalk) hinweisen. Eine geringe Trübung kann von aus den Gefässen aufgenommenen Substanzen herrühren, und ist für die arzneiliche Verwendung ohne Nachtheil.

Bereitung von arsenfreier Phosphorsäure.

Anm. 1. Um bei Anwendung von arsenhaltigem Phosphor die nachträgliche lästige Behandlung der arsenhaltigen Phosphorsäure mit Schwefelwasserstoff zu umgehen, verfährt man folgendermaassen: man behandelt in angemessener Weise (Chemisches Apothekerbuch S. 148) 1 Theil Phosphor mit höchstens 12 Theilen Salpetersäure von 1,18 spec. Gew., so dass nach vollendeter Einwirkung der Salpetersäure Phosphor übrig bleibt, die saure Flüssigkeit daher reich an phosphoriger Säure ist. Nachdem Alles erkaltet und der überschüssige Phosphor erstarrt ist, giesst man die saure Flüssigkeit von letzterem und den Glas- oder Quarzbrocken in eine umstrickte Porzellanschale mit ächter Porzellanglasur oder besser in eine Platinschale ab, setzt die Schale auf das Feuer und erhitzt unter einem gut ziehenden Schornsteine bis zum Kochen. Zu einem gewissen Zeitpunkte findet ein sehr lebhaftes Auftreten von gelbrothen Dämpfen statt, man muss daher das Feuer mässigen. Hat die Entwickelung der gelben Dämpfe aufgehört, so erhitzt man weiter, bis bei einem weiteren Zeitpunkte die ganze Flüssigkeit sich plötzlich grauschwarz färbt durch Ausscheidung von fein zertheiltem metallischen Arsen in Folge einer eingetretenen Wechselwirkung zwischen der noch vorhandenen phosphorigen Säure und der arsenigen Säure. Man nimmt die Schale vom Feuer, lässt erkalten, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Das Filter, worauf das Arsen zurückgeblieben, wird mit frisch ausgekochtem destillirten Wasser ausgesüsst. Man giesst etwas von dem sauren Filtrat in einen Reagircylinder und prüft mittelst Quecksilberchloridlösung, oder durch Erhitzen auf Platinblech. ob noch phosphorige Säure darin vorhanden, was mehrentheils der Fall sein wird. In solchem Falle fügt man etwas reine Salpetersäure zu und dampft von

Neuem ein, bis eine mittelst des Glasstabes herausgenommene Probe nicht mehr auf Salpetersäure reagirt. Man lässt dann erkalten und verdünnt mit destillirtem Wasser bis zum richtigen specifischen Gewichte.

Acidum phosphoricum siccum s. glaciale.

$HO, aPO^5 = 80.$

Charakteristische Kennzeichen.

Wasserhelle, farblose, harte, glasige Stücken, ohne Geruch, oberflächlich feucht anzufühlen und den Fingern einen sehr sauren Geschmack ertheilend. In Wasser gebracht unter Knistern allmälig sich auflösend. Die Auflösung schmeckt und reagirt stark sauer, fällt gelöstes Eiweiss, bringt in Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Chlorbaryum weisse Niederschläge hervor.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man übergiesst in einem etwas weiten Reagircylinder ein Stück von der glasigen Säure mit etwas destillirtem Wasser und stellt unter öfterem behutsamen Umschütteln in warmes Wasser — die Lösung muss vollständig vor sich gehen, gegenfalls hat man unlösliche erdhaltige Metaphosphorsäure vor sich, wie sie leicht entsteht, wenn zu Bereitung der glasigen Phosphorsäure irdene Gefässe oder Knochensäure angewandt wird.

b. Schwefelwasserstoff: man versetzt die wässerige Lösung mit einem Uebermaasse von Schwefelwasserstoffwasser und lässt die Mischung längere Zeit an einem warmen Orte stehen — es darf weder bald, noch nach längerer Zeit irgend ein farbiger Niederschlag entstehen.

Anm. Gleichwie die glasige Phosphorsäure chemisch von der gewöhnlichen Phosphorsäure sich unterscheidet, so höchrt wahrscheinlich auch in medicinischer Beziehung, daher es nicht gerechtfertigt erscheint, wenn bei ärztlichen Präscriptionen (z. B. in Pillenform) die letztere nach vorgängigem Eindicken der ersteren substituirt wird.

Acidum succinicum.

$HO, C^4H^2O^3$ oder $HO\overline{S}u.$

$9 + 50 = 59.$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisse oder fast weisse Krystalle oder krystallinische Aggregate, geruchlos oder von schwachem Geruche nach Bernsteinöl, erwärmendem sauren Geschmack, mit 20—25 Theilen heissem Wasser eine sauer reagi-

rende Lösung liefernd, welche beim Erkalten nichts absetzt, auch beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum starken Weingeistes sich nicht trübt und nach der Neutralisation mit einem Alkali Eisenchloridlösung braunroth fällt.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: auf Platinblech erhitzt, schmilzt die Säure und verdampft mit Hinterlassung eines geringen kohligen Ueberzuges, welcher auch bei weiterem Glühen ohne allen Rückstand verbrennen muss, gegenfalls sind feuerbeständige Einmengungen vorhanden.

b. Aetzkali: man übergiesst in einem Probircylinder eine kleine Menge von der Säure mit etwas schwach verdünnter Aetzkaliflüssigkeit und erwärmt, indem man gleichzeitig einen genässten Streifen Curcumapapiers oberhalb der Mündung des Reagensglases hält — das Reagenspapier darf sich nicht braun färben und ebensowenig ein ammoniakalischer Geruch sich entwickeln, gegenfalls sind der Säure Ammoniumsalze beigemengt.

c. Kalkwasser: man löst in einem Reagensglase eine kleine Probe von der Säure in wenig heissem Wasser und fügt gesättigtes klares Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaction zu — es darf weder bald (Kleesäure, Weinsäure), noch auch beim Erwärmen (Citronsäure) eine weisse Trübung sich einstellen.

d. Schwefelwasserstoff: man löst etwa $^1/_2$ Drachme (2 Grmm.) von der Säure in der 4—6fachen Menge heissen Wassers auf und fügt das 4fache Volum guten Schwefelwasserstoffwassers hinzu — es darf weder Trübung noch Fällung eintreten.

Acidum sulfuricum.

(Acidum sulfuricum concentratum purum.)

$$HOSO^3 = 9 + 40 = 49.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, vollkommen farblose, auch geruchlose schwere Flüssigkeit, wovon etwas in einem Reagircylinder mit Zucker in Berührung gebracht und schwach erwärmt,

sich sehr bald schwärzt und Dämpfe vom Geruche des brennenden Schwefels (schwefelige Säure) ausstösst.

Specifisches Gewicht: 1,840 — 1,845 bei + 15° C.

Eine Säure von 1,840 spec. Gew. enthält 20 pCt. Wasser, also gegen $1\frac{2}{3}$ pCt. Wasser mehr als eine Säure von 1,845 spec. Gew., deren Zusammensetzung genau der obigen Formel entspricht und welche demnach nur 18,36 Wasser enthält. Bei der grossen Hygroskopität der concentrirten Schwefelsäure ist aber solche Schwankung nicht zu umgehen, übrigens auch ohne Nachtheil.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Weingeist: man vermischt vorsichtig 1 Unze von der Säure mit 3 Unzen höchst rectificirtem Weingeist — die Mischung muss vollkommen klar sein und darf auch nach längerer Zeit kein Sediment absetzen — gegenfalls enthält die Säure feuerbeständige Substanzen (schwefelsaures Bleioxyd) und war demnach nicht rectificirt.

Ist die Beschaffenheit als eine richtige befunden worden, so kann die Mischung in das Gefäss von Mixtura sulfurica acida gegossen werden.

b. Schwefelwasserstoff: man verdünnt in einem Becherglase eine Unze oder auch mehr von der Säure mit dem doppelten Gewichte Wassers, lässt erkalten, vermischt dann mit dem gleichen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers und lässt die Mischung mit Papier bedeckt stehen. Es darf auch nach längerer Zeit keine gelbe Trübung und noch weniger eine gelbe Fällung sich einstellen — gegenfalls ist die Säure arsenhaltig.

c. Schwefelsaures Eisenoxydul: man giesst in ein Kelchglas etwas von einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und lässt dann langsam von der fraglichen Säure an der Wandung herunterfliessen, indem man zu diesem Behufe das Glas etwas geneigt hält — es darf an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine farbige Zone sich zeigen — gegenfalls ist die Schwefelsäure salpetersäurehaltig.

Acidum sulfuricum crudum.

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose oder wenig bräunlich gefärbte schwere Flüssigkeit, welche mit Zucker in Berührung

sich in gleicher Weise wie Acidum sulfuricum purum verhält.

Das specifische Gewicht schwankt zwischen 1,810 und 1,845, der Gehalt an einfachem Säurehydrat folglich zwischen 90 und 100 pCt. Das Aequivalent beträgt im ersten Falle 55, im zweiten 49.

Die chemische Prüfung kann sich auf die Ermittelung des Gehaltes an Arsen und an Salpetersäure beschränken, womit manche im Handel vorkommende englische Schwefelsäure in übermässiger Menge beladen ist.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Prüfung auf Arsen: man verdünnt in einem Kölbchen 1—2 Unzen von der Säure mit der doppelten Menge destillirten Wassers, vermischt die erkaltete und von dem entstandenen weissen Niederschlage (schwefelsaures Bleioxyd) klar abgegossene Flüssigkeit mit einem gleichen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers und lässt die Mischung mit Papier bedeckt an einem mässig warmen Orte stehen. Bei Gegenwart von Arsen (arsenige oder Arsensäure) stellt sich mehr oder weniger schnell eine gelbe Trübung und ein ähnlicher Niederschlag ein.[1]) — Eine weisse Trübung rührt von abgeschiedenem Schwefel aus dem Reagens her.

Ein röthlichgelber Niederschlag kann von vorhandener seleniger Säure herrühren, welche, wie unten angegeben, leicht näher nachgewiesen werden kann. Der Selenniederschlag (Selen mit Schwefel gemengt) wird durch Ammoniak nicht aufgenommen (Unterschied von Schwefelarsen), ebenso auch nicht durch Chlorwasserstoffsäure in der Wärme (Unterschied vom Schwefelantimon).

b. Prüfung auf Salpetersäure: man giesst ein Kelchglas zur Hälfte mit einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul voll und lässt dann von der zu prüfenden Säure langsam an den Wandungen des Glases, welches man zu diesem Behufe etwas geneigt hält, herabfliessen. Die Anwesenheit von Salpetersäure giebt sich durch Bildung einer farbigen röthlichen Zone an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten zu erkennen. Eine schwache Reaction ist bei den meisten Verwendungen der englischen Schwefelsäure ohne Belang,

kann aber in gewissen Fällen doch auch anderweitige Verunreinigungen nach sich ziehen, so z. B. eine Verunreinigung der Chlorwasserstoffsäure durch freies Chlor veranlassen.[2])

Eine der der Salpetersäure etwas ähnliche Reaction bringt bei gleicher Behandlung selenige Säure hervor (durch Ausscheidung von Selen), welche besonders in der rauchenden Säure zuweilen sich vorfindet. Zur speciellen Unterscheidung kann Zinnchlorürlösung benutzt werden. Man giesst einige Tropfen davon in ein Kelchglass, lässt hierauf langsam von der zu prüfenden Schwefelsäure herunterfliesen und rührt dann mit einem Glasstabe behutsam um — die Anwesenheit von Salpetersäure veranlasst keine Färbung, bei Anwesenheit von seleniger Säure färbt sich das Gemisch gelblich, gelblichröthlich oder röthlich durch Ausscheidung von Selen.

Anm. 1. Um erforderlichen Falls arsenhaltige Schwefelsäure ohne Destillation von allem Arsen zu befreien, verdünnt man dieselbe mit dem gleichen Gewicht destillirten Wassers, lässt die Mischung erkalten, giesst in einen bauchigen Setzkolben, welcher etwas stark im Glase ist, und fügt von einer klaren wässerigen Lösung von Schwefelbaryum unter Umschütteln hinzu, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff stark vorwaltet, und setzt dann bei Seite. Nachdem die Flüssigkeit nach längerer Zeit sich geklärt, giesst man in einen Porcellantopf mit Ausguss von dem abgeschiedenen Schwefelarsen (auch Selen, wenn selenige Säure vorhanden war) und schwefelsauren Baryt ab, und verjagt den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Erwärmen, wobei bei Vorhandensein von Stickstoffsäuren auch diese zerstört werden. Entfernung des Arsens und

Anm. 2. Um die Salpetersäure zu entfernen, versetzt man die betreffende Schwefelsäure in einem Porcellantopfe mit einer angemessenen kleinen Menge (etwa $^1/_{10000}$) gepulverten Zuckers, rührt mit einem Glasstabe um und erwärmt im Sandbade bis zum Verschwinden aller Färbung. Wenn dann bei wiederholter Prüfung noch Salpetersäure wahrgenommen wird, so muss dieselbe Behandlung nochmals wiederholt werden. der Salpetersäure.

Acidum sulfuricum dilutum.

$$HOSO^3 + 245\ Aq.$$
$$49 + 245 = 294.$$

Klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, wovon ein Tropfen auf einer weissen Untertasse mit einem Körnchen Zucker zusammengebracht und bei der Temperatur Charakteristische Kennzeichen.

des kochenden Wassers eingetrocknet einen schwarzen Fleck zurücklässt.

Specifisches Gewicht: 1,113 – 1,117 bei + 15° C.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Weingeist: in einem Reagircylinder mit der 4 — 5 fachen Menge höchst rectificirten Weingeistes gemischt, muss die Mischung auch nach längerer Zeit vollkommen ungetrübt bleiben.

b. Schwefelwasserstoff: mit gleichviel Schwefelwasserstoffwasser vermischt darf auch nach längerer Zeit weder eine gelbe, noch eine bräunliche Trübung sich einstellen.

c. Eisenvitriol: man giesst etwa eine halbe Unze (15 C. C.) von der Säure in ein Kelchglas, löst darin durch Einrühren mit einem Glasstab eine Messerspitze schwefelsaures Eisenoxydul auf und lässt dann ein gleiches Volum reine concentrirte Schwefelsäure behutsam herabfliessen — es darf keine farbige Zone zwischen beiden Flüssigkeiten sich zeigen.

Acidum tannicum.

(Acidum gallotannicum.)

$$3HO, C^{54}H^{19}O^{31} = 3HO, \overline{G}t\,^{*})$$
$$27 + 591 = 618. \text{ Aeq.} = 206.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Blassgelblich-weisses Pulver, geruchlos oder gewöhnlich schwach nach Aether riechend, in Wasser langsam, aber reichlich löslich zu einer etwas trüben Flüssigkeit, welche Leimlösung in dicken weissen Flocken fällt, und verdünnte Eisenchloridlösung dunkel blauschwarz färbt.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: ein wenig davon auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt, schmilzt, bläht sich auf, fängt leicht Feuer und verbrennt ohne allen Rückstand — eine unverbrennliche Asche giebt feuerbeständige Einmengungen zu erkennen.

b. Wasser, Weingeist und Aether: man übergiesst eine kleine Menge in einem Probircylinder mit wenig destillirtem Wasser und schüttelt — es muss allmälig

ohne Rückstand sich lösen. Man versetzt die wässerige Lösung mit dem 4—5fachen höchst rectificirten Weingeistes — es darf keine Trübung eintreten. Man versetzt die spirituöse Mischung mit gleich viel Aether — die Mischung muss klar und homogen erscheinen.

*) Insofern als die durch Fällung einer Gerbsäurelösung durch Bleizucker in der Siedehitze gewonnene Bleioxydverbindung nach dem Vorgange von Strecker als zweifachbasisches gerbsaures Bleioxyd, d. h. als gerbsaures Bleioxyd, worin zweimal mehr Bleioxyd enthalten ist, als in der als normale angenommenen Verbindung, betrachtet wird, gemäss also der Formel: $3PbO, C^{54}H^{19}O^{31} + 6PbO$.

Acidum tartaricum.

$$2HO, C^8H^4O^{10} = 2HO, \bar{T}$$
$$18 + 132 = 150. \quad Aeq. = 75.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Durchsichtige, farb- und geruchlose, nicht verwitternde Krystalle oder Aggregate von solchen; auf Platinblech erhitzt schmelzend, unter Ausstossen entzündlicher Dämpfe verkohlend und endlich bei fortgesetztem Glühen ohne Rückstand verbrennend; in Wasser sehr löslich zu einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit, welche durch Weingeist nicht getrübt wird, in einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali einen krystallinischen Niederschlag veranlasst, mit Kalkwasser in Ueberschuss versetzt eine trübe Mischung giebt, welche durch Zusatz einer Auflösung von Salmiak sofort klar wird und dann auch klar bleibt (Unterschied von Traubensäure).

Verhalten gegen Reagentien.

a. Schwefelwasserstoff: man löst 1—2 Drachmen (4—8 Grmm.) in doppelt so viel reinem Wasser und vermischt die Lösung mit dem mehrfachen Volum Schwefelwasserstoffwasser — es darf keinerlei Reaction eintreten.

b. Chlorbaryum: eine zweite wässerige Lösung wird mit etwas von einer verdünnten Chlorbaryumlösung versetzt — die Mischung muss ungetrübt bleiben (Schwefelsäure).

Acidum valerianicum.

$$HO, C^{10}H^{9}O^{3} = HO, \overline{V}a$$
$$9 + 93 = 102.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose oder fast farblose ölige Flüssigkeit von starkem Geruche nach Baldrian und gleichzeitig etwas nach ranziger Butter, auf Wasser aufschwimmend und demselben die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen, ertheilend; mischbar mit wässerigem Salmiakgeist, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen.

Specifisches Gewicht: 0,9313 bei + 20° C.

Siedpunkt: 175° C. constant.

Die im Handel vorkommende Baldriansäure ist gewöhnlich dreifach gewässerte d. h. $3HO,\overline{V}a$, deren Aequiv. folglich = 120, das spec. Gew. = 0,95, der Siedpunct = 165° und steigend, weil bei der Destillation zunächst Wasser und wenig Säure übergeht, bis endlich nur einfaches Hydrat übrig ist, dessen Siedpunkt constant 175° C. zeigt.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man wägt in einem tarirten passenden Gefässe genau 20 Gran (oder 1 Grmm.) von der Säure ab und fügt dazu unter Umschütteln tropfenweis Wasser zu, bis alle Säure gelöst, und wägt. Bei einer Temperatur zwischen 12 und 15° C. darf die erforderte Wassermenge nicht weniger als das 26fache von der Säure betragen, gegenfalls sind fremde, die Löslichkeit im Wasser vermehrende, Substanzen (Weingeist, Essigsäure, Buttersäure) beigemengt.

b. Eisenchloridlösung: man verdünnt einige Tropfen wässerigen Salmiakgeistes mit wenig Wasser, setzt von der öligen Säure tropfenweis hinzu, so lange, als diese noch gelöst wird, und darauf einige Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung — es muss ein braunrother Niederschlag entstehen, welcher beim Umschütteln harzartig zusammenbäckt, während die übrige Flüssigkeit kaum gefärbt erscheint. Eine rothe Färbung der Flüssigkeit würde auf Essigsäure hinweisen.

Aconitinum.

$$C^{60}H^{47}NO^{14} = \overset{+}{A}c = 533.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses, kaum krystallinisches Pulver, auf Platinblech erwärmt schmelzend, dann unter Entwickelung entzündlicher Dämpfe verkohlend und endlich ohne allen Rückstand verbrennend. In Weingeist und Aether reichlich löslich. Wird 1 Gran (oder 1 Decigrmm.) mit ungefähr 2 Drachmen (12 C.C.) Wasser in einem Probircylinder erwärmt, so bäckt es zunächst harzartig zusammen, löst sich aber allmälig auf. Die Lösung

reagirt schwach alkalisch, schmeckt bitter, dann etwas scharf und kratzend, wirkt erweiternd auf die Pupille; beim Zugiessen von concentrirter Schwefelsäure färbt sich dieselbe nur sehr wenig, nimmt aber bei nachträglicher künstlicher Erwärmung eine violette Färbung an, welche beim Zusatze von wenig aufgelöstem chromsauren Kali in Grün übergeht durch Bildung von Chromoxyd. In einem trocknen Reagircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen bäckt Aconitin zunächst zusammen und löst sich dann unter nur geringer bräunlichgelber Färbung; ein sehr geringer Zusatz von officineller Salpetersäure zu dieser Mischung ist ohne wahrnehmbaren Einfluss, ebenso auch chromsaures Kali. Beim Uebergiessen mit officineller Salpetersäure wird Aconitin ohne Färbung gelöst. — Von Wasser, wozu sehr wenig Chlorwasserstoffsäure zugefügt worden, wird Aconitin sehr leicht gelöst; die Lösung wird durch Lösungen von Gerbsäure, Kalium-Quecksilberiodid weiss, durch Iodlösung kermesbraun gefällt; aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali, ebenso Platinchlorid bewirken keine Fällung, wohl aber Aetzammoniak und Goldchloridlösung. Der durch das letztere Reagens veranlasste Niederschlag ist sehr voluminös und von gelblich-weisser Farbe, ähnlich dem Niederschlage, welcher durch dasselbe Reagens in salzsaurer Veratrinlösung hervorgebracht wird.

Aus diesem Gesammtverhalten geht die Identität, so wie auch die Reinheit von auf dem Wege des Handels bezogenem Aconitin hinreichend hervor.

Aether.

C^4H^5O oder AeO = 37.

Klare, farblose, sehr leichte und sehr flüchtige Flüssigkeit von bekanntem eigenthümlichen Geruch, mit Wasser nicht in jedem Verhältnisse mischbar, bei Annäherung eines brennenden Körpers leicht entzündlich. Charakteristische Kennzeichen.

Specifisches Gewicht: nicht über 0,728 bei + 15° C., möglicherweise aber etwas darunter.

Vollkommen wasser- und weingeistfreier Aether zeigt bei + 15° C. ein specif. Gewicht = 0,720; derselbe löst 0,97 pCt. Wasser auf und erhöht dadurch sein spec. Gewicht auf 0,723. Trockenes kohlensaures Kali entzieht demselben alles Wasser, dagegen wird weingeist- und wasserhaltiger Aether durch kohlensaures Kali nur unvollständig entwässert, wohl aber durch krystallwasserleeren Kupfervitriol.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man schüttelt in einem zu diesem Zwecke graduirten engen Messrohre gleiche Volumtheile destillirten Wassers und des zu prüfenden Aethers — es darf hierbei von letzerem nur etwa der zehnte Theil verschwinden — verschwindet mehr, so ist derselbe mehr weingeisthaltig als zulässig, worauf auch bereits ein höheres specifisches Gewicht hingewiesen haben würde.

b. Lackmuspapier: die im Vorhergehenden gewonnene Mischung muss in beiden Theilen neutral reagiren; sie wird in eine kleine flache Porzellanschaale gegossen, auf dem Wasserbade der Aether verdunsten gelassen und der Rückstand durch Eintauchen eines Streifens blauen Lackmuspapiers nochmals geprüft — es darf auch jetzt keine Röthung sich zeigen. Das Gegentheil würde im ersteren Falle möglicherweise auf schwefelige Säure, im letzteren entweder auf Schwefelsäureäther (AeO, SO^3) oder schweres Weinöl ($C^4H^4, AeO\,2SO^3$) deuten, in welchem letzteren Falle auf der rückständigen wässerigen Flüssigkeit auch eine ölige Haut (leichtes Weinöl, Aetherol $= C^4H^4$) bemerklich sein würde. Wenn letzeres zwar der Fall ist, die wässerige Flüssigkeit aber doch keine saure Reaction zeigt, so war der Aether entweder weinöl- oder fuselölhaltig.

Aether aceticus.

$$C^4H^5O, C^4H^3O^3 = AeO, \bar{A}c$$
$$37 + 51 = 88.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose, sehr bewegliche, auf Wasser aufschwimmende Flüssigkeit von bekanntem eigenthümlichen Geruche, bei Annäherung eines flammenden Körpers entzündlich.

Specifisches Gewicht: kann zwischen 0,900 und 0,904 bei + 15° C. schwanken.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Geruch: Der Geruch muss rein und dem bekannten Geruche eines reinen Essigäthers vollkommen entsprechend sein.

b. Wasser: man schüttelt in einem zu diesem Zwecke bestimmten graduirten Messrohre gleiche Volumtheile destillirten Wassers und von dem zu prüfenden Aether und lässt das Gemisch sich ruhig absondern — es darf nicht mehr und auch nicht viel weniger als der zehnte Theil vom Volum des Aethers verschwinden, gegenfalls ist derselbe mehr als zulässig weingeisthaltig oder, in letzterem Falle, weinätherhaltig, welches letztere ausserdem auch eine erhebliche Verminderung des spec. Gewichts veranlassen würde.[1])

c. Lackmuspapier: ein Streifen blauen Lackmuspapiers, in das eben erwähnte wässerige Gemenge gebracht, darf nicht sogleich geröthet werden, gegenfalls ist freie Säure vorhanden.[2])

Quantitative analytische Prüfung.

Anm. 1. Bei der Prüfung des Essigäthers bezüglich seines Gehaltes an Essigäther können überhaupt die Feststellung des specifischen Gewichts und der Verminderung beim Schütteln mit einem gleichen Volum Wasser nicht von einander getrennt werden, denn nur aus der Vergleichung beider Ergebnisse ergeben sich für die Praxis ausreichend genaue und brauchbare Resultate. Vollkommen genaue Resultate lassen sich nur auf quantitativ-analytischem Wege gewinnen, und zwar am einfachsten nach der hierzu von Feldhaus angegebenen Methode, welche im Wesentlichen in Folgendem besteht: Man bringt etwa 48 Gran (oder 3 Grmm.) reinen krystallisirten Aetzbaryt in ein mit einem gut schliessenden Stöpsel versehenes Glas, welches etwa 14 Drachmen (oder 60 C. C.) Wasser fasst, füllt es so weit mit reinem Wasser an, dass noch für den Essigäther Raum bleibt, setzt den Stöpsel und tarirt. Nach wiederabgenommenem Stöpsel bringt man nun etwa 16 Gran (oder 1 Grmm.) des zu prüfenden Essigäthers hinzu, verschliesst gut, wägt wieder genau und erfährt aus der Gewichtszunahme genau die angewandte Quantität von Essigäther. Dann wird der Stöpsel festgebunden, das Glas unter öfterem Durchschütteln an einen warmen Ort gestellt oder in heisses Wasser getaucht und nach einigen Stunden erkalten gelassen. Beim Oeffnen des Gefässes muss der Geruch nach Aether vollständig verschwunden sein, gegenfalls müsste die Digestion noch eine Zeitlang fortgesetzt werden. Der Inhalt des Glases wird hierauf in ein Becherglas entleert, das Glas gut nachgespült, darauf Kohlensäuregas eingeleitet, bis alle alkalische Reaction verschwunden, das trübe Gemisch dann erwärmt, filtrirt, das Filter wohl ausgesüsst und das gesammte Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Der schwefelsaure Baryt wird gesammelt, wohl ausgesüsst, ge-

trocknet, gewogen und durch Division des Gewichts mit 1,32 die entsprechende Menge reinen Essigäthers erkannt.

Anm. 2. Essigäther, welcher ursprünglich vollkommen neutral war, aber nicht vollkommen entwässert wurde, erlangt bei längerer Aufbewahrung eine saure Reaction in Folge Ausscheidung von Essigsäurehydrat.

Aether anaestheticus Aranii.

(Aether chlorhydricus chloratus.)

$$C^4\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right)^5Cl.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, ätherisch-aromatischem, entfernt campherähnlichem Geruche, schwierig oder gar nicht entzündlich, mit Wasser nicht mischbar, darin untersinkend, demselben aber keine saure Reaction ertheilend, mit Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen mischbar, durch weingeistige Kalilösung nur schwierig zersetzbar (wesentlicher Unterschied von der holländischen Flüssigkeit oder dem Aethylenchlorid .

Der Aran'sche Aether ist keine gleichartige Verbindung, sondern ein Gemisch aus den verschiedenen gechlorten Substituten des Aethylchlorürs (AeCl), daher das specif. Gewicht zwischen 1,2 und 1,6 bei + 17° C., der Siedpunkt zwischen 64 und 130° C. schwankend. Durch Ermittelung und Nebeneinanderstellung beider, d. h. des specif. Gew. und des Siedpunktes, ist es aber leicht, den Aran'schen Aether von ähnlichen Präparaten (z. B. Chloroform, holländische Flüssigkeit) zu unterscheiden.

Alloxan.

$$C^8H^4N^2O^{10} + Aq.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Wasserklare oder auch verwitterte farblose Krystalle, welche auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt zunächst gelb werden, dann unter Aufblähen und Ausstossen reizender alkalischer Dämpfe verkohlen. Die zurückbleibende Kohle ist schwierig verbrennlich. In Wasser und Weingeist löslich; die wässerige Lösung röthet schwach Lackmuspapier, wird durch vorhandenes und kohlensaures Ammoniak nicht getrübt. Die schwach ammonikalisch gemachte Lösung zeigt aber folgende charakteristische Reaction.

a. Wärme: etwas davon erwärmt färbt sich rosenroth;

b. Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zugetröpfelt ruft eine tiefblaue Färbung hervor;

c. Blausäure: ein wenig Blausäure zugefügt und geschüttelt veranlasst nach kurzer Weile eine weisse Trübung und die Entstehung eines sehr lockern pulverigen weissen Niederschlages (Oxalan oder Oxaluramid = $NH^2, C^6H^3N^2O^6$).

Alumen.

$$KOSO^3, Al^2O^3 3SO^3 + 24HO$$
$$87{,}2 + 171{,}4 + 216 = 474{,}6.$$
$$KO, Al^2O^3 4SO^3 + 24HO$$
$$47{,}2 + 51{,}4 + 160 + 216 = 474{,}6.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, halbdurchsichtige, octaëdrische, nicht verwitterte Krystalle und Krystalldrusen oder mehr oder weniger grosse Bruchstücke von solchen; giebt mit Wasser eine farb- und geruchlose Lösung, welche Lackmus stark röthet, durch Aetzammoniak gallertartig gefällt wird, ohne dass ein Uebermaass von Ammoniak den Niederschlag zum Verschwinden bringt, was aber leicht bei allmäligem Zusatze von verdünnter Aetzkaliflüssigkeit geschieht. Ein einziger Tropfen von der ursprünglichen Lösung ertheilt vielem Wasser die Eigenschaft, beim Zusetzen von aufgelöstem Chlorbaryum stark getrübt zu werden.

Man übergiesst in einem hohen und weiten Reagircylinder etwa 1 Drachme (oder 4 Grmm.) von dem Alumen mit der 3—4fachen Menge destillirten Wassers und erwärmt bis zur vollständigen Lösung. Die Hälfte von dieser Lösung bringt man mit dem mehrfachen Volum

Verhalten gegen Reagentien.

a. Schwefelwasserstoffwassers zusammen — es darf keinerlei Fällung oder Färbung eintreten.

Zu der andern Hälfte fügt man allmälig verdünnte

b. Aetzkaliflüssigkeit zu, erwärmt gelinde und hält dabei einen Streifen benässten Curcumapapiers etwas innerhalb der Mündung des Reagirglases — es darf nicht gebräunt werden, gegenfalls ist der Alaun ammoniak-

alaunhaltig und je nach der Menge des letztern zur Darstellung von gebranntem Alaun mehr oder weniger untauglich, zu anderen arzneilichen Zwecken aber nichtsdestoweniger vollkommen anwendbar, daher auch nach der Ph. Bor. Ed. VII. zulässig.

Die im Vorhergehenden gewonnene alkalische Lösung wird mit einigen Tropfen

c. Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt — es darf weder Färbung noch Fällung eintreten, gegenfalls sind Metalle vorhanden, welche durch Schwefelwasserstoff zwar nicht aus saurer, wohl aber aus alkalischer Lösung gefällt werden. Dahin gehört besonders Eisen, wovon der rohe Alaun des Handels meistens geringe Spuren enthält, und welches speciell daran erkenntlich ist, dass die alkalische Flüssigkeit beim Zusetzen vom Schwefelammonium eine grünliche Farbe annimmt. Für arzneiliche Zwecke ist übrigens eine geringe Spur von Eisen im Alaun ohne Belang.

Quantitative Prüfung.

Anm. Die quantitative Untersuchung eines gemengten Kali- und Ammoniakalauns kann erforderlichen Falls folgendermaassen ausgeführt werden: man übergiesst in einem passenden Kölbchen eine abgewogene Menge (etwa 5 Grmm.) von dem Alaun mit der vierfachen Menge reinen Wassers, bewirkt durch gelinde Erwärmung die Auflösung, fügt dann dazu ein dem des Alauns gleiches Gewicht kohlensauren Baryts, verbindet mittelst eines durchbohrten Stöpsels und Ableitungsrohres den Kolben mit einer Vorlage, worin etwas verdünnte Salzsäure enthalten, erhitzt hierauf den Inhalt des Kölbchens bis zum Kochen und fährt damit fort, bis alles trocken geworden. Der Inhalt der Vorlage wird in ein tarirtes Becherglas abgespült und im Wasserbade verdunsten gelassen. Der Rückstand ist Salmiak. Man kann auch diesen Rückstand mit verdünntem Weingeist aufnehmen und mit Platinchlorid fällen. Der Rückstand im Destillirkolben wird mit Wasser und Salzsäure aufgenommen. Das Unlösliche ist schwefelsaurer Baryt, dessen Gewicht den gesammten Schwefelsäuregehalt des Alauns kennen lehrt. Aus dem sauren Filtrat wird mittelst kohlensauren Ammoniaks zugleich mit dem überschüssigen Baryt die Thonerde gefällt. Nach längerem Erwärmen wird der Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit abgedampft und die Salzmasse bis zur Verflüchtigung des Salmiaks vorsichtig erhitzt. Der schwach geglühete Rückstand ist Chlorkalium, dessen Gewicht mit 6,35 multiplicirt die entsprechende Menge Kalialaun kennen lehrt.

Alumen ustum.

Weisse, lockere, poröse, leichte Masse, mit Wasser gekocht eine Flüssigkeit liefernd, welche filtrirt sich ganz so, wie im Vorhergehenden vom krystallisirten Alaun angegeben, verhält. Charakteristische Kennzeichen.

Wasser: man zerreibt eine kleine Quantität zu feinem Pulver, übergiesst in einem Kochpfännchen mit reinem Wasser, kocht eine Weile und filtrirt — der ungelöste Rückstand darf nur wenig betragen, und das sauer reagirende Filtrat muss durch Aetzammoniak reichlich gefällt werden, gegenfalls hat beim Brennen eine zu starke und zu anhaltende Erhitzung stattgefunden.

Anm. Eine vollständige Auflösung, wie solche Ph. Bor. Ed. VII. verlangt, dürfte selten stattfinden, besonders wenn zur Bereitung ammoniakhaltige Alaune angewandt werden.

Alumina (hydrica).

$Al^2O^3 3HO$

51,4 + 27 = 78,4.

Ein weisses, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver; in heissem Wasser weder ganz, noch theilweis löslich, wohl aber in erwärmter verdünnter Salzsäure. Letztere Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser und durch verdünnte Schwefelsäure nicht gefällt. Aetzammoniak bringt darin einen weissen gallertartigen Niederschlag hervor, welcher durch mehr vom Aetzammoniak nicht verschwindet, wohl aber bei nachherigem allmäligen Zusatze von verdünnter Aetzkaliflüssigkeit. In dieser letzteren Lösung darf beim Zusatze einiger Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit kein Niederschlag entstehen, oder höchstens nur eine schwache grünliche Färbung, von einer Spur Eisenoxyds herrührend. Charakteristische Kennzeichen.

Ammoniacum aceticum solutum.

(Liquor Ammonii acetici).

$NH^4O, \bar{A}c + 436,3$ Aq.

26 + 51 + 436,3 = 513,3.

Klare, farblose Flüssigkeit von schwachem faden Geruche, beim Erwärmen auf Platinblech oder in einem Charakteristische Kennzeichen.

Porzellanschälchen ohne Rückstand verdunstend, beim Zusatze von Kalilösung den Geruch nach Ammoniak ausgebend, beim Zusatze von wenig Eisenchloridlösung sich röthend, aber klar bleibend.

Specifisches Gewicht: 1,028—1,032 bei + 15° C. (Ph. Bor. Ed. VII.)

Verhalten gegen Reagentien.

a. Reagenspapier: blaues Lackmuspapier und gelbes Curcumapapier dürfen dadurch sogleich nicht verändert werden.

b. Schwefelwasserstoff: beim Vermischen mit gleich viel gutem Schwefelwasserstoffwasser darf weder Färbung noch Trübung eintreten.

c. Salpetersaures Silberoxyd und Chlorbaryum: in verdünnter wässeriger Lösung zu einzelnen Proben von dem Präparate zugefügt, dürfen keine Trübung veranlassen.

Ammoniacum benzoicum solutum.

(Liquor Ammonii benzoici).

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose oder wenig bräunlich gefärbte Flüssigkeit von schwachem Benzoëgeruche, wovon einige Tropfen auf Platinblech erwärmt ohne Rückstand verdampfen, entwickelt mit Kalilösung erwärmt den Geruch nach Ammoniak, giebt beim Zusatze von etwas Chlorwasserstoffsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher, wenn die Mischung mit Aether versetzt und geschüttelt wird, verschwindet; wird etwas davon mit mehr Wasser verdünnt und werden hierauf von einer möglichst neutralen Eisenchloridlösung einige Tropfen zugesetzt, so entsteht ein voluminöser blassröthlichgelber Niederschlag.

Specifisches Gewicht: 1,040—1,045.

Verhalten gegen Reagentien.

Schwefelwasserstoff und Kalkwasser: etwas von der Flüssigkeit mit gleichviel oder mehr gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt darf keinerlei Trübung erleiden, und eine solche auch bei nachherigem Zusatz von Kalkwasser nicht entstehen. Das letztere würde bei sonstiger Reinheit auf Kleesäure hinweisen.

Ammoniacum carbonicum.

(Ammonium carbonicum sublimatum.)

$$2(NH^3, HO)\,3CO^2 \text{ oder } 2NH^4O\,3CO^2$$
$$52 + 66 \qquad 52 + 66 = 118.$$

Weisse, durchscheinende, krystallinisch-strahlige dichte Massen von starkem ammoniakalischen Geruche, beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand flüchtig. Charakteristische Kennzeichen.

a. Wasser: man übergiesst in einem passenden Glase 2 Drachmen (10 Grmm.) von dem vorher fein zerriebenen Salze mit der vierfachen Menge (40 C. C.) Wassers und schüttelt — die Lösung muss vollständig vor sich gehen, gegenfalls ist es schon zum Theil in zweifach kohlensaures Salz übergegangen. Verhalten gegen Reagentien.

b. Salpetersaures Silberoxyd: zu einem Theil von der vorhergehenden Lösung setzt man zunächst von der Lösung des Silbersalzes und darauf allmälig reine Salpetersäure bis zur sauren Reaction — es muss alles klar bleiben. Eine weisse Trübung würde auf Salmiak, eine allmälig schwärzlich werdende Trübung auf unterschwefelig-saures Salz (wenn zur Bereitung schwefelsaures Ammoniak benutzt wurde) hinweisen.

c. Salpetersaurer Baryt oder Chlorbaryum: eine kleine Probe von der wässerigen Lösung wird behutsam mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und darauf von der Lösung des Baryumsalzes zugefügt — es darf keine Trübung eintreten.

d. Schwefelwasserstoff: der Ueberrest von der wässerigen Lösung wird in zwei Hälften getheilt und die eine Probe ohne vorgängige Ansäuerung, die andere nach vorgängiger Ansäuerung mit reiner Salzsäure mit gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt — es darf in keinem Falle eine Reaction eintreten.

Eine Lösung des vorhergehenden Salzes war früher unter dem Namen *Liquor Ammonii* s. *Ammoniaci carbonici* officinell. Das specif. Gewicht ist 1,070—1,075. Das Verhalten gegen Reagentien stimmt natürlich mit den vorhergehenden Angaben überein.

Ammoniacum s. Ammonium carbonicum pyroleosum (Sal Cornu Cervi) unterscheidet sich von dem vorhergehenden Salze nur durch einen Gehalt an ätherischem Thieröle, dadurch bedingte mehr oder weniger bräunlich-gelbliche Farbe und eigenthümlichen Geruch.

Ammoniacum causticum solutum.

(Liquor Ammoniaci s. Ammonii caustici.)

$NH^3 + 153$ Aq. oder $NH^4O + 144$ Aq.
$17 + 153$ „ $26 + 144 = 170$.

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose Flüssigkeit von höchst durchdringendem Geruch nach Ammoniak, durch einen brennenden Körper nicht entzündlich.

Specifisches Gewicht: 0,960.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: man lässt etwas in einem Platin-, Silber- oder Glasschälchen verdunsten — es darf nicht der geringste Rückstand verbleiben.

b. Kalkwasser: man vermischt in einem Reagirglas einen Theil mit gleich viel Kalkwasser — es darf keine Trübung eintreten, welche auf Kohlensäure hinweisen würde.

c. Salpetersäure: man versetzt in einem Becherglase eine Portion zunächst mit ungefähr gleich viel destillirtem Wasser und dann mit Salpetersäure in geringem Ueberschusse — die Mischung darf keinen empyreumatischen Geruch wahrnehmen lassen.

d. Salpetersaures Silberoxod: man versetzt eine kleine Probe von der vorstehenden salpetersauren Mischung mit einigen Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds — es darf keine Trübung eintreten, gegenfalls ist das Präparat salmiakhaltig.

e. Schwefelwasserstoff: man versetzt den übrigen Theil der salpetersauren Mischung mit einem gleichen Volum oder mehr guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf weder unmittelbar, noch bei nachherigem Zusatze von Salmiakgeist bis zur Abstumpfung aller Säure irgend

eine Trübung eintreten. Gegenfalls ist das Präparat metallhaltig.

Ammoniacum cuprico-sulfuricum.

(Cuprum ammoniaco-sulfuricum. Cuprum ammoniacale.)

$$2NH^3 + CuO + SO^3 + HO = NH^4OSO^3, CuONH^3$$
$$34 + 39{,}7 + 40 + 9 = 122{,}7.$$

Krystalle oder krystallinisches Pulver von tief-blauer Farbe, schwach nach Ammoniak riechend. Charakteristische Kennzeichen.

Wasser: man übergiesst in einem Reagircylinder eine kleine Probe mit etwas destillirtem Wasser und schüttelt — die Auflösung muss schnell ohne erheblichen Rückstand vor sich gehen. Das Gegentheil würde auf eine theilweise Zersetzung in Folge verflüchtigten Ammoniaks hinweisen. — Eine grosse Menge Wasser ruft aber auch ohne dieses eine Fällung hervor, welche jedoch beim Zusatz von Salmiakgeist verschwinden muss.

Ammoniacum hydrochloratum.

(Ammonium chloratum.)

$$NH^3, HCl \text{ oder } NH^4, Cl$$
$$17 + 36{,}5 \;\text{„}\; 18 + 35{,}5 = 53{,}5.$$

Mehr oder weniger grosse, concav-convexe, weisse, krystallinisch-körnige, dichte Kuchen oder Bruchstücke von solchen, oder mehr oder weniger feines fedrig-krystallinisches Pulver von vollkommen weisser Farbe. Beim Erhitzen auf Platinblech in dicken weissen Dämpfen sich verflüchtigend, ohne vorher zu schmelzen; in Wasser zu einer Lackmuspapier röthenden Flüssigkeit löslich, aus der Aetzkalilösung starken Ammoniakgeruch entwickelt, und wovon einige Tropfen vielem reinen Wasser zugefügt diesem die Eigenschaft ertheilen, beim Zusatze von Silbersalzlösung sofort milchweiss getrübt zu werden. Charakteristische Kennzeichen.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: man erhitzt etwas davon auf Platinblech über der Weingeistlampe — es muss ohne allen Rückstand verdampfen.

b. Wasser: man übergiesst in einem Reagircylinder eine kleine Probe (4—5 Grmm.) mit der 4—6fachen Menge (20—30 C. C.) destillirten Wassers und schüttelt — es muss ohne allen Rückstand zu einer farblosen Flüssigkeit sich auflösen.

c. Schwefelwasserstoff: die vorstehende Lösung wird mit dem gleichen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt — es darf keinerlei Trübung eintreten, welche auf eine Verunreinigung durch gewisse Metalle (z. B. Zinn, Kupfer, Zink) hinweisen würde. Auch beim Zusatze von etwas Aetzammoniak zu der schwefelwasserstoffhaltigen Mischung darf eine Färbung oder Trübung sich nicht einstellen, welche in diesem Falle Metalle anderer Art (Eisen, Mangan) anzeigen würde.

d. Chlorbaryum: eine kleine Probe von der wässerigen Lösung wird mit noch mehr Wasser verdünnt und darauf von dem aufgelösten Baryumsalze zugefügt — die Mischung darf nicht trübe werden.

Ammoniacum hydrochloratum ferratum.

(Ferrum ammonico-chloratum. Sal Ammoniacum martiatum.)

$$NH^3,HCl + \frac{Fe^2Cl^3}{38} \text{ oder } NH^4Cl + \frac{Fe^2Cl^3}{38}$$

$$53{,}5 + 4{,}26 \quad „ \quad 53{,}5 + 4{,}26 = 57{,}76.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Krystallinisches, orangegelbes Pulver, mit Wasser eine ähnlich gefärbte Auflösung liefernd, woraus Aetzkaliflüssigkeit einen starken Geruch nach Ammoniak entwickelt unter Bildung eines voluminösen rostfarbenen Niederschlages. Etwas von der stark verdünnten, klar filtrirten Lösung portionsweise mit gelbem Blutlaugensalz und mit Silberoxydlösung versetzt, wird im ersten Falle tiefblau, im zweiten käsigweiss gefällt.

a. Wasser: man übergiesst eine Probe mit der 4—6fachen Menge destillirten Wassers und schüttelt — die Auflösung muss vollständig oder doch fast vollständig vor sich gehen. Ein reichlicher rostfarbener unlöslicher Rückstand würde auf eine theilweise Zersetzung in Folge zu starker Erwärmung beim Eintrocknen hinweisen. Verhalten gegen Reagentien.

b. Schwefelammonium: man versetzt die im Vorhergehenden gewonnene Lösung, nachdem sie noch etwas verdünnt worden und dieselbe bei der Prüfung mit rothem Blutlaugensalz als frei von Eisenchlorür sich erwiesen, mit Aetzammoniakflüssigkeit in Uebermaass, schüttelt die Mischung wohl um, filtrirt und fügt zu dem Filtrate etwas Schwefelammoniumflüssigkeit — es darf keinerlei Trübung oder Färbung eintreten, welche auf fremde durch Ammoniak lösliche Metalloxyde (Kupferoxyd, Zinkoxyd) hinweisen würde.

Anm. Will man den vorschriftsmässigen Eisengehalt ($2\frac{1}{2}$ pCt.) durch quantitative Bestimmung controliren, so kann dies auf die Art geschehen, dass man gewogene Mengen (50 Gran oder 3 Grmm.) von dem Salz abwägt, in einem Becherglase in Wasser löst, die Lösung siedendheiss mit Salmiakgeist in Uebermaass versetzt, den Niederschlag in einem Filter von geglättetem Fliesspapier sammelt, aussüsst, trocknet, darauf glüht und wägt. Es muss von 100 Gewichtstheilen des Präparats mindestens $3\frac{1}{2}$ Gewichtstheile betragen.

Ammoniacum hydroiodatum.

(Ammonium iodatum.)

$NH^4I = 145.$

Ein weisses oder zuweilen wenig gelblichweisses krystallinisches Pulver von schwachem Geruch nach Iod, scharfem salzigbittern Geschmack, beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand und unter Entwickelung violetter Dämpfe verschwindend. In Wasser reichlich löslich zu einer Flüssigkeit, welche Lackmuspapier röthet, in rectificirten Weingeist getröpfelt keine Fällung erfährt, mit etwas Aetzkkalilauge versetzt Ammoniakgeruch entwickelt, in Quecksilberchloridlösung einen rothen, in Silberoxydlösung einen gelblichweissen Niederschlag hervorruft. Der letztere Niederschlag verschwindet Charakteristische Kennzeichen.

nicht, weder beim Zusatze verdünnter Salpetersäure, noch von Salmiakgeist. Die abfiltrirte ammoniakalische Mischung darf bei nachherigem Zusatze von Salpetersäure bis zur sauren Reaction nur eine unbedeutende Opalisirung erleiden.

Bereitung. Man gewinnt dieses Präparat, indem man 16 Gewichtstheile Iodkalium und 6½ Gewichtstheile schwefelsaures Ammoniumoxyd jedes für sich in der geringsten Menge reinen Wassers löst, beide Lösungen dann vermischt und hierauf noch das doppelte Volum höchstrectificirten Weingeistes hinzufügt. Nach 24 Stunden filtrirt man vom abgelagerten schwefelsauren Kali ab, süsst dieses mit etwas Weingeist aus und lässt dann das weingeistige Filtrat nach Zusatz von ein wenig zerriebenem kohlensauren Ammoniumoxyd bei gelinder Wärme zur Trockne verdampfen. (Jacobsen.)

Ammonium molybdaenicum.

$$NH^4O, MoO^3$$
$$26 + 70 = 96.$$

Charakteristische Kennzeichen. Grössere prismatische oder kleine nadelförmige Krystalle oder krystallinisches Pulver (wenn durch Fällung mittelst Weingeistes gewonnen) von weisser Farbe, zuweilen mit einem Stich in das Bläuliche; beim Erhitzen auf Platinblech nicht schmelzend, Ammoniak entwickelnd und sich bräunlichgelb färbend; geschieht die Erhitzung in einem Reagircylinder, so färbt es sich bläulichgrün. In Wasser löslich zu einer Flüssigkeit, welche beim Zusatze von sehr wenig Chlorwasserstoffsäure sich weiss trübt, durch etwas mehr aber wieder klar wird und nun beim Zusatze weniger Tropfen Schwefelwasserstoffwassers und Schütteln sich blau färbt, bei weiterem Zusatze aber braun gefällt wird. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit erscheint grün gefärbt. Gallustinctur färbt die Lösung braunroth.

Das molybdänsaure Ammoniak wird fast ausschliesslich als Reagens auf Phosphorsäure benutzt; zu diesem Behufe muss es aber selbst phosphorsäurefrei sein, was mit dem auf dem Wege des Handels bezogenen Präparat nicht immer der Fall ist, da zu dessen Bereitung mehrentheils das phosphorsäurehaltige Gelbbleierz (molybdänsaures Bleioxyd) benutzt wird. Behufs der Prüfung löst man etwas davon in wenig Wasser, fügt Chlorwasserstoffsäure hinzu bis zum Wiederverschwinden der anfangs entstandenen weissen Trübung und erwärmt — die Flüssigkeit darf keine gelbe Färbung annehmen und noch weniger ein gelber Niederschlag sich einstellen, was unzweifelhaft auf die Gegenwart von Phosphorsäure hinweisen würde.

Ammonium nitricum.

$NH^4O, NO^5 = 80.$

Farblose prismatische Krystalle oder faserigdichte Massen, mehrentheils etwas feucht, ohne Geruch, von scharfem bittersalzigen Geschmack; auf Platinblech rasch erhitzt, schmelzend, weissen Dampf ausgebend und mit gelber Flamme verbrennend (daher der ältere Name: flammender Salpeter). In Wasser unter starker Abkühlung sehr löslich zu einer neutralen oder fast neutralen Flüssigkeit, woraus Aetzkalilauge Ammoniak entwickelt, und wovon einige Tropfen zu einer concentrirten Eisenvitriollösung zugesetzt bei nachherigem behutsamen Hinzufügen von concentrirter reiner Schwefelsäure die bekannte Reaction auf Salpetersäure veranlassen. — Das salpetersaure Ammoniumoxyd wird unter anderen auch zur Darstellung von Stickoxydulgas benutzt. Soll aber dieses letztere zu Einathmungsversuchen dienen, so muss das zu dessen Gewinnung zu verwendende Salz durchaus frei sein von Chlor und Schwefelsäure, was am besten mittelst Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Baryt ermittelt werden kann. Charakteristische Kennzeichen.

Ammonium phosphoricum.

$HO\,2NH^4O, cPO^5$

$9 + 52 + 71 = 132.$

Farblose, wasserklare oder bereits verwitterte Krystalle oder Krystallmehl, beim Erhitzen Ammoniak ausgebend, in Wasser löslich zu einer Flüssigkeit, welche alkalisch, neutral oder wohl auch sauer reagiren kann, je nachdem das Salz bereits mehr oder weniger Ammoniak durch Verdunstung verloren hat. Durch Kochen erlangt die Lösung aber jedenfalls eine saure Reaction. Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt darin entweder sogleich, oder beim Zutröpfeln von verdünntem Salmiakgeist, eine blassgelbe Fällung hervor, welche sowohl durch überschüssiges Ammoniak, als auch durch freie Salpetersäure verschwindet. Dagegen darf die mit etwas reiner Salzsäure angesäuerte Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht im Mindesten getrübt oder gefärbt werden, und ebenso auch nicht durch Chlorbaryumlösung. Um das Salz auf einen Gehalt an Natron zu prüfen, bringt man dessen Lösung in einem Porzellanpfännchen zum Kochen, setzt während dem unter Umrühren Aetzbaryt zu, so dass noch nach völligem Verschwinden allen Geruchs nach Ammoniak die Flüssigkeit merklich alkalisch reagirt, und filtrirt. Man fällt hierauf den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure aus, erwärmt, filtrirt abermals und verdampft das Filtrat — es darf nichts zurückbleiben. Charakteristische Kennzeichen.

Ammoniacum succinicum solutum.

(Liquor Ammonii succinici.)

$$NH^4O, C^4H^2O^3 + 465\ Aq.$$
$$26 + 50 + 465 = 541.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, gelbbräunlich gefärbte, neutrale Flüssigkeit, gleichzeitig nach Thier- und Bernsteinöl riechend, entwickelt mit Kalilösung versetzt den Geruch nach Ammoniak, giebt beim Zusatze von wenig Salzsäure keinen oder nur einen geringen krystallinischen nicht voluminösen Niederschlag, welcher beim Schütteln mit Aether nicht verschwindet; Eisenchloridlösung, welche keine überschüssige Säure enthält, veranlasst einen voluminösen braunrothen Niederschlag.

Specifisches Gewicht: 1,050—1,054 bei + 15° C. (Ph. bor., bad., sax., hann., hamb.), 1,08 (Ph. austr.).

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: man lässt einige Tropfen auf Platinblech verdunsten und erhitzt allmälig bis zum beginnenden Glühen — es darf nur ein geringer kohliger Anflug sich bilden, welcher bei weiterem Glühen endlich auch verschwindet. Ein aufgeblähter kohliger oder ein unverbrennlicher Rückstand würde fremde, nichtflüchtige Einmengungen verrathen. Weingeist auf den etwaigen Rückstand getröpfelt und entzündet, brennt mit grüner Flamme, wenn darin Borsäure enthalten.

b. Eisenchloridlösung: man giesst in einen Reagircylinder etwas von dem zu prüfenden Präparat, verdünnt mit etwas Wasser und tröpfelt dazu von einer verdünnten Eisenchloridlösung, welche keine freie Säure enthält, so lange als noch eine Fällung stattfindet, und etwas darüber, und filtrirt — das Filtrat darf nicht röthlich gefärbt (Essigsäure) erscheinen, noch darf es nach dem Zusatze von Aetzammoniakflüssigkeit in geringem Ueberschusse und abermaligen Filtriren durch Schwefelwasserstoffwasser grünlichschwarz gefärbt oder gefällt werden, was auf das Vorhandensein einer nichtflüchtigen organischen Säure (Wein-, Citron-, Aepfelsäure) hinweisen würde.

c. Kalkwasser: man vermischt etwas von dem Präparate mit Kalkwasser — es darf keine Trübung eintreten. Eine Trübung, welche beim Zusetzen von etwas Essigsäure nicht verschwände, könnte von Kleesäure herrühren.

d. Gelbes Blutlaugensalz: man macht eine Probe von dem Präparat durch einige Tropfen verdünnter Salz- oder Schwefelsäure schwach sauer und fügt dann einige Tropfen von der wässerigen Lösung des Reagens hinzu — es darf keine Röthung (Kupfer) eintreten.

e. Salpetersaures Silberoxyd und Chlorbaryum: man verdünnt eine Probe von dem Präparate mit reinem Wasser, fügt einige Tropfen reiner Salpetersäure hinzu, vertheilt in zwei Reagircylinder und setzt zu dem einen Theile einige Tropfen von der Lösung des Silbersalzes, zu dem andern einige Tropfen von der Lösung des Baryumsalzes — in keinem darf eine Trübung entstehen.

Amygdalinum.

$$C^{40}H^{27}NO^{22} + 6HO$$
$$457 + 54 = 511.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Kleine, farblose, durchsichtige, primatische Krystalle, oder wenn aus Weingeist auskrystallisirt und wasserfrei, weisse, perlmutterglänzende Schüppchen, geruchlos oder etwas nach ranzigem Oele riechend (in Folge nicht vollständiger Entfernung anhängenden fetten Oels). Auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt schmelzend, dann sich bräunend, weisse Dämpfe von bittermandelähnlichem Geruche entwickelnd, endlich ohne Rückstand verbrennend. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen sich mit purpurrother Farbe lösend; mit verdünnter Schwefelsäure und etwas gepulvertem Braunstein erwärmt, ätherisches Mandelöl, durch den Geruch leicht erkennbar, ausgebend. In Wasser reichlich (1 : 15) löslich zu einer neutralen Flüssigkeit von bitterem Geschmack, ohne Geruch, aber beim Zusatze einer Emulsion von süssen Mandeln sehr bald den Geruch nach ätherischem Mandelöl entwickelnd. In kaltem Weingeist wenig, in Aether nicht löslich.

Amylen.

$C^{10}H^{10} = 70.$

Es sind von diesem Körper mehrere polymere Modificationen bekannt, von denen aber nur diejenige als anästhesirendes Mittel arzneilich anwendbar ist, welche sich wie nachstehend verhält.

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht angenehmem Geruche, leicht entzündlich und mit weissem Lichte verbrennend, mit Wasser nicht mischbar, demselben auch keine saure Reaction ertheilend. Auf Wasser getröpfelt und angezündet nach dem Verlöschen das Wasser ohne Salzsäuregehalt zurücklassend. Das specifische Gewicht darf nicht 0,7 bei + 12° C. erreichen, der Siedpunkt 40° C. nicht übersteigen.

Anilinum.

(Phenylaminum.)

$C^{12}H^{7}N$ oder $N\begin{matrix}H^{2}\\C^{12}H^{5}\end{matrix} = \overset{+}{An} = 93.$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, mehrentheils aber etwas bräunlich gefärbte, ölige Flüssigkeit von nicht angenehmen Geruche, in Wasser untersinkend, darin etwas löslich und demselben eine alkalische Reaction ertheilend; mit Aether, Weingeist und Oelen mischbar. Mit etwas dreifachgewässerter Schwefelsäure (concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem dritten Theile ihres Gewichts Wasser verdünnt ist) übergossen, darauf mit einem Tropfen aufgelöstem chromsauren Kali versetzt und im Wasserbade erwärmt, färbt es sich allmälig prachtvoll violett. Die Mischung behält beim Verdünnen mit Wasser ihre Farbe bei, entfärbt sich aber allmälig.

Die Verbindungen des Anilin mit Säuren sind leicht krystallisirbar (daher auch der Name Krystallin), in Wasser reichlich löslich, die Lösung schmeckt nicht bitter; mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali bieten sie die im Vorhergehenden erwähnte Reaction dar. Mit Aetzkalilösung übergossen lassen sie den eigenthümlichen Anilingeruch wahrnehmen.

Aqua Amygdalarum amararum.

Charakteristische Kennzeichen.

Klare oder schwach weisslich trübe Flüssigkeit von starkem eigenthümlichen Geruche, neutral oder von schwach saurer Reaction, welche successiv mit etwas Aetzkali-

flüssigkeit, officineller Eisenchlorürflüssigkeit und endlich mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt und geschüttelt eine blaue Mischung liefert, woraus allmälig ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) sich absetzt. — Durch Höllensteinlösung und salpetersaure Quecksilberoxydulflüssigkeit wird gut bereitetes Bittermandelwasser unmittelbar nur unbedeutend getrübt; wird es aber zunächst mit etwas Salmiakgeist geschüttelt, darauf Salpetersäure bis zur sauren Reaction zugesetzt und das Gemisch nun portionsweis mit den genannten Reagentien geprüft, so bewirkt das erstere eine verhältnissmässig reichliche weisse käsige (Cyansilber), das zweite eine reichliche schwärzlich-graue Trübung (metallisches Quecksilber), was darauf hinweist, dass die Blausäure in dem Präparate nur zum geringsten Theile im freien Zustande, und zum grössten Theile im Zustande der chemischen Verbindung mit dem Benzaldehyd (Benzoxylhydrür) sich befindet, und aus dieser Verbindung erst durch das Alkali frei gemacht wird. Qualitative,

Behufs genauer quantitativer Bestimmung des gesammten Blausäuregehalts, welcher nach Vorschrift der Preussischen Pharmakopöe (edit. VII.) $\frac{1}{720}$ betragen soll, wägt man in einem Kölbchen 360 Gran (oder 360 Decigrmm.) von dem Wasser ab, fügt dazu 10—15 Tropfen Aetzkaliflüssigkeit und darauf nach tüchtigem Schütteln von einer Auflösung von Höllenstein, welche in 100 Th. $6\frac{1}{3}$ Gewichtstheile von letzterem enthält, tropfenweis so lange zu, bis die entstehende Trübung beim Umschütteln nicht völlig mehr verschwindet. Das Gewicht der verbrauchten Silberlösung, in Granen (oder Decigrmm.) ausgedrückt, mit 50 getheilt, giebt die entsprechende Anzahl Grane (oder Decigrmm.) an Blausäure, welche 360 Grane (360 Decigrmm.) des Wassers enthielten, zu erkennen. Hätte man also 25 Grane (25 Decigrmm.) Silberlösung verbraucht, so ist die Rechnung $\frac{25}{50} = 0{,}50$, und es enthält somit das fragliche Wasser 0,50 oder $\frac{1}{2}$ Gran ($\frac{1}{2}$ Decigrmm.) Blausäure in 360 Granen (360 Decigrmm.), was somit der gesetzlichen Anforderung der Preussischen Pharmakopöe (1 Theil in 720 Theilen) entspricht. quantitative Prüfung.

Quantitative Prüfung

Minder schnell zwar, aber mit gleicher Sicherheit, kann der Blausäuregehalt des Bittermandelwassers (und anderer ähnlicher Wässer) aus dem Gewichte des erzeugten Cyansilbers ermittelt werden. Man wägt zu diesem Behufe in einem passenden Kölbchen 100 Gewichtstheile von der obigen Silberlösung ab, fügt dazu Salmiakgeist, bis die Mischung stark nach Ammoniak riecht, wägt dann hinzu 500 Gewichtstheile von dem zu prüfenden Wasser, schüttelt eine Zeitlang tüchtig untereinander und versetzt endlich mit reiner officineller Salpetersäure bis zur sauren Reaction. Man sammelt den Niederschlag in zwei in einander befindliche Filter von je gleichem Gewichte, süsst mit destillirtem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet bei der Temperatur des kochenden Wassers und wägt, wobei man das äussere Filter als Tara benutzt. Das Uebergewicht des innern Filters mit 5 getheilt giebt als Quotienten die entsprechende Menge Cyanwasserstoff.

Anm. Bei dieser letzteren Prüfungsweise ist es natürlicherweise erforderlich, dass man sich vor oder nach von der Abwesenheit von Chlorwasserstoff in dem fraglichen Wasser überzeuge, falls man es nämlich nicht selbst bereitet hätte. Das Erstere geschieht auf die Weise, dass man in einem flachen Porzellanschälchen etwa 100 Gran oder 10 C. C. von dem fraglichen Wasser mit etwas wenigem chlorfreien Borax versetzt, im Wasserbade zur Trockene verdunsten lässt, den Rückstand mit etwas destillirtem Wasser aufnimmt, zunächst etwas reine Salpetersäure, darauf Höllensteinlösung zufügt — ein weisser käsiger Niederschlag würde unter diesen Umständen auf Chlorsilber, somit auf Chlorwasserstoff in dem Wasser hinweisen.

Aqua destillata s. pura.

HO = 9.

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, ohne Reaction auf Reagenspapier, auf Glas, einem polirten Platin- oder Silberblech verdunsten gelassen, keinen Rückstand zurücklassend.

Bei dem Vorhandensein der eben genannten Eigenschaften ist kaum noch eine andere Prüfung nöthig, als

etwa die auf Spuren von Ammoniak, dessen Anwesenheit allerdings nicht eben selten und in manchen Fällen störend wirkt. Am zweckmässigsten geschieht die Prüfung mittelst einer klaren verdünnten Brechweinstein- oder Quecksilberchloridlösung, welche, in geringer Menge einem ammoniakhaltigen, übrigens aber reinem destillirten Wasser zugesetzt, dieses weisslich trüben.

Prüfung auf organische Materien.

Anm. Man kann unter Umständen auch Veranlassung haben, destillirtes Wasser (ebenso auch anderes Wasser) auf organische Materien zu prüfen. Dies geschieht am besten mittelst einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali (1 Decigramm Salz auf 1 Liter Wasser). Man giesst in einen kleinen Setzkolben aus weissem Glase etwa 160 C. C. von dem Wasser, säuert es durch einige Tropfen verdünnter reiner Schwefelsäure an, erwärmt bis auf etwa 70° C. und fügt nun von dem genannten Reagens ein wenig hinzu — bei Abwesenheit aller organischen Materie nimmt das Wasser sofort eine röthliche Färbung an, welche besonders beim Aufsetzen des Kolbens auf weissem Papier leicht wahrnehmbar ist, und behält auch solche dauernd bei. Bei Anwesenheit organischer Materie verschwindet die röthliche Färbung schnell, in Folge stattfindender Reduction der Uebermangansäure zu Manganoxydul, welches mit der Schwefelsäure eine lösliche farblose Verbindung eingeht. Jemehr daher organische Materie vorhanden, desto mehr muss von dem Reagens zugefügt werden, bevor eine dauernde Färbung eintritt.

Argentum foliatum.

Charakteristische Kennzeichen.

Höchst feine Blätter von reinem Silberglanz, in mässig verdünnter Salpetersäure leicht und vollständig löslich zu einer nach dem Erwärmen vollkommen ungefärbten Flüssigkeit, welche mit Salmiakgeist übersättigt ebenfalls vollkommen klar und farblos bleibt. Eine bläuliche Färbung in letzterem Falle würde auf Kupfer hinweisen. Salzsäure fällt die mit Wasser verdünnte salpetersaure Lösung käsig weiss. Die klar abfiltrirte Flüssigkeit erleidet durch Schwefelwasserstoffwasser und durch kohlensaures Natron keine weitere Fällung.

Argentum nitricum fusum.

$$AgO\,NO^5$$
$$116 + 54 = 170.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Trockene, weisse oder grauweisse Stängelchen von der Länge und Dicke eines Federkiels, von concentrisch-strahligem Gefüge. Auf der Kohle mittelst des Löthrohres erhitzt, schmilzt es leicht, stösst röthlich-gelbe Dämpfe aus, veranlasst Funkensprühen und hinterlässt endlich auf der Kohle einen Ueberzug von reinem Silber, welcher bei stärkerem Erhitzen zu einem silberglänzenden Korn zusammenfliesst. In Wasser ist es sehr löslich zu einer farblosen neutralen Flüssigkeit, aus welcher eine etwas angesäuerte verdünnte Eisenvitriollösung metallisches Silber abscheidet; die davon abgegossene oder abfiltrirte Flüssigkeit giebt bei vorsichtigem Zugiessen von concentrirter reiner Schwefelsäure die bekannte Reaction auf Salpetersäure.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Aetzammoniak: man übergiesst in einem Reagircylinder 1—2 Gran (1 Decigrmm.) mit einigen Tropfen destillirten Wassers und setzt dann etwas Salmiakgeist hinzu — es muss eine klare, vollkommen farblose Lösung entstehen. Eine bläuliche Farbe würde Kupfergehalt anzeigen.

b. Weingeist: man übergiesst 10—15 Gran (1 Grmm.) mit nahe gleichviel destillirtem Wasser, schüttelt bis zu geschehener Lösung und fügt dann die zehnfache Menge und darüber höchst rectificirten Weingeistes hinzu — es darf weder Trübung noch Fällung sich zeigen — gegenfalls kann salpetersaures Kali vorhanden sein.

Behufs näherer Prüfung und nöthigenfalls auch quantitativer Bestimmung sammelt man den Niederschlag in einem tarirten Filter, süsst ihn wiederholt mit höchstrectificirtem Weingeist aus, trocknet und wägt. Dass es salpetersaures Kali ist, kann man nun leicht mittelst der geeigneten Reagentien (Platinchlorid, Weinsäure, Erhitzen auf glühender Kohle) feststellen. Salpetersaures Natron kann auf gleiche Weise nicht bestimmt werden, da es in Weingeist ebenfalls löslich ist. Es kann aber auch dem Höllenstein nicht leicht zugesetzt werden, weil es denselben in hohem Grade hygroskopisch machen würde.

c. Salzsäure: man verdünnt die im Vorhergehenden gewonnene weingeistige Lösung mit Wasser, fügt ebensoviel Chlorwasserstoffsäure von 1,124 zu, als Silbersalz zur Lösung verwandt worden, filtrirt und lässt das Filtrat verdunsten — es darf nichts Feuerbeständiges zurückbleiben.

Argentum nitric. c. Kali nitrico.

Der aus 1 Theil Silbersalpeter und 2 Theilen Kalisalpeter durch Zusammenschmelzen gewonnene verdünnte Höllenstein (Argentum nitricum c. Kali nitrico Ph. Bor.) unterscheidet sich von reinem Höllenstein durch eine mattweisse Farbe, das nicht concentrisch-strahlige Gefüge und die reichliche Fällung der concentrirten wässerigen Lösung durch Weingeist. Die quantitative Bestimmung kann entweder auf die oben angegebene Weise mittelst Weingeist oder auf die Art ausgeführt werden, dass man 2 Grmm. von dem fraglichen Höllenstein in 100 Grmm. oder 100 C. C. destillirten Wassers löst, das Silber dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas ausfällt, die vom Schwefelsilber durch Filtration getrennte Flüssigkeit in einem tarirten Porzellanschälchen allmälig verdunsten lässt, den trockenen Rückstand zuletzt bis nahe zum Schmelzen erhitzt und nach dem Erkalten die Gewichtszunahme des Schälchens bestimmt. Diese drückt den Salpetergehalt des fraglichen gemengten Höllensteins aus.

Gewinnung reinen Silbers.

Anm. Die Preuss. Pharmakopöe schreibt zur Bereitung des Höllensteins die Anwendung von granulirtem, sehr reinem Silber vor. Man erhält solches Silber leicht, wenn man mehr oder weniger kupferhaltiges Silber in officineller Salpetersäure löst, die Lösung zur Trockne verdunstet, den Rückstand dann in der 10fachen Menge reinen Wassers löst, die Lösung mit ein wenig Schwefelsäure versetzt, um etwa vorhandenes Blei auszufällen, absetzen lässt, filtrirt und endlich in eine stark verdünnte Lösung von frisch bereitetem Eisenvitriol (auf 3 Theile rohes Silber 14—16 Theile krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul) eingiesst und die Mischung durch 24 Stunden bei Seite stellt. Das Silber scheidet sich in Gestalt eines krystallinischen metallischen Pulvers ab. Man sammelt es, wäscht es sorgfältig mit reinem Wasser aus und lässt dann trocken werden. — Die Fällung ist allerdings nicht vollständig, die Menge des in der Flüssigkeit zurückgebliebenen Silbers ist aber wegen des grossen Ueberschusses an Eisenvitriol nicht bedeutend (2—3 pCt.). Indem man die gesammten Flüssigkeiten nachträglich mit etwas Salzsäure versetzt, kann es als Chlorsilber ausgefällt, und dieses späterhin, wenn es sich angehäuft hat, auf trockenem oder nassem Wege in reines Silber verwandelt werden.

Arsenium.

As = 75.

Charakteristische Kennzeichen.

Das in den Handel kommende metallische Arsen (gewöhnlich Cobaltum genannt, obwohl es mit dem wirklichen Cobalt nichts gemein hat) ist entweder das natürliche gediegene Arsen, welches Rinden und Topfscherben ähnliche Bruchstücke, daher der Name Scherbenkobalt (*Cobaltum in testis*), von schwarzer Farbe ohne metallischen Glanz bildet, oder es ist das aus dem Arsenkies (Arseneisen ohne oder mit Schwefeleisen) durch Sublimation gewonnene Product, welches gewöhnlich bröckliche, aus glänzenden Blättchen bestehende Massen (Fliegenstein) darstellt. Es ist in der einen und der andern Form als metallisches Arsen leicht zu erkennen, wenn man ein noch so kleines Bruchstückchen davon in einer schmalen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre über der Weingeistlampe erhitzt — es verdampft, ohne vorher zu schmelzen, und der Dampf verdichtet sich etwas oberhalb der erhitzten Stelle in Gestalt eines grauschwarzen spiegelnden Ueberzugs. Wird es durch weiteres Erhitzen aus der Röhre herausgetrieben, so verbreitet es einen unverkennbaren höchst widerlichen knoblauchartigen Geruch. — Fein zerrieben und mit Wasser gekocht, giebt es an letzteres arsenige Säure ab, und die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffwasser gelb gefärbt und bei nachherigem Zusatze von etwas Salzsäure gelb gefällt.

Arsenium chloratum.

(Oleum Arsenici.)

$AsCl^3 = 75 + 106,5 = 181,5.$

Charakteristische Kennzeichen.

Das Chlorarsen[1]) ist eine farblose, zuweilen auch durch Berührung mit dem Lutum des Aufbewahrungsgefässes etwas gefärbte Flüssigkeit von öliger Consistenz, zweimal oder nahe zweimal schwerer als Wasser, an der Luft rauchend, äusserst ätzend und giftig, mit Aether, Weingeist, flüchtigen und fetten Oelen, ebenso mit Wasser mischbar; aus letzter Lösung scheiden sich allmälig Krystalle von arseniger Säure aus. Die wässerige Lösung wird durch Chlorwasser nicht gefärbt, durch Schwefelwasserstoffwasser sogleich reichlich citrongelb gefällt. Der Niederschlag wird durch Salmiakgeist leicht und rasch zu einer wasserklaren farblosen Flüssigkeit aufgenommen, nicht aber durch Salzsäure.

Anm. 1. Da Arsen mit Chlor nur eine Verbindung liefert, so ist der Name Chlorarsen nicht mehrdeutig, wie es z. B. der Name Schwefelarsen sein würde. Da die Verbin-

dung der arsenigen Säure entspricht, so ist der richtige chemische Name arseniges Chlorid, Chloridum arseniosum.

Arsenium iodatum.

$AsI^3 = 456$.

Orangerothes krystallinisches Pulver, in der Wärme zu einer rothen Flüssigkeit leicht schmelzend, sehr giftig, in Weingeist und Wasser löslich; die wässerige Lösung ist blassgelb gefärbt und reagirt sauer. Wird ein wenig von der wässerigen Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so entsteht sogleich eine reichliche citrongelbe Fällung, welche beim Zusatz von Salmiakgeist sogleich wieder verschwindet. Etwas von der wässerigen Lösung mit officineller Salpetersäure versetzt und erwärmt entwickelt violette Ioddämpfe. Charakteristische Kennzeichen.

Arsenium sulfuratum.

Man unterscheidet rothes Schwefelarsen (Arsenium sulfuratum rubrum, auch schlechthin Arsenicum rubrum) und gelbes Schwefelarsen (Arsenium sulfuratum flavum s. citrinum, auch Arsenicum flavum) und von beiden Sorten natürliches und künstliches.

Das künstliche rothe und gelbe Schwefelarsen, gewöhnlich auch rothes und gelbes Arsenikglas genannt, enthalten, wie sie im Handel vorkommen, mehrentheils mehr oder weniger arsenige Säure eingemengt, wirken daher nicht minder giftig als diese. Im fein gepulverten Zustande mit Wasser und noch mehr mit salzsäurehaltigem Wasser digerirt, treten sie arsenige Säure an dieses ab. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird daher beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser sogleich oder nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure, wenn mit reinem Wasser digerirt worden war, gelb gefällt und bei nachherigem Uebersättigen mit Salmiakgeist wieder klar. Charakteristische Kennzeichen.

Das natürliche rothe Schwefelarsen oder Realgar (Arsenicum rubrum nativum, unterarseniges Sulfid, Sulfidum hypoarseniosum = $AsS^2 = 107$) ist krystallisirt, die Krystalle besitzen eine rubin- oder morgenrothe Farbe, geben ein röthlich-gelbes Pulver, welches mit reinem und mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt an dieses nichts abgiebt, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser weder gefärbt, noch gefällt wird. Mit Kalilösung digerirt wird es mit Hinterlassung eines braunen Pulvers aufgenommen; die alkalische Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, durch Salzsäure aber citrongelb gefällt. Für sich in einem engen Reagircylinder erhitzt, schmilzt

es leicht und sublimirt in rothen Tropfen. Mit einem Gemisch aus Cyankalium und Magnesit oder kohlensaurem Kalk erhitzt giebt es ein Sublimat von metallischem Arsen.

Das natürliche gelbe Schwefelarsen (gewöhnlich Rauschgelb, auch Operment, Auripigmentum, im chemischen System arseniges Sulfid, Sulfidum arseniosum, = AsS^3 = 123, genannt) ist krystallisirt, bildet mehrentheils aus glänzenden goldgelben biegsamen Blättchen bestehende Massen, giebt ein gelbes Pulver, verhält sich gegen Wasser und verdünnte Salzsäure, beim Erhitzen im Reagircylinder für sich allein und mit Cyankalium wie das vorhergehende. Beim Digeriren mit Kalilösung wird es aber vollständig aufgenommen. Die Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, giebt mit Salzsäure einen gelben Niederschlag.

Atropinum.

$$C^{34}H^{23}NO^6 = \overset{+}{A}tr = 289.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Zarte, locker zusammengehäufte, nadelförmige Krystalle, farb- und geruchlos, auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt leicht schmelzend, unter Ausstossen weisser Nebel sich aufblähend, dann sich entflammend und mit hellleuchtender Flamme verbrennend mit Hinterlassung einer glänzenden Kohle, die bei weiterem Glühen ohne Rückstand verschwindet. Mit concentrirter reiner Schwefelsäure übergossen, wird es ohne Färbung gelöst, bleibt auch bei nachherigem Zusatz von officineller Salpetersäure farblos, ebenso beim Zusatze von wenig aufgelöstem chromsaurem Kali, doch nimmt in letzterem Falle die Mischung allmälig eine grünliche Farbe an in Folge stattfindender Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd. Mit mässig concentrirter Schwefelsäure und Manganhyperoxyds erwärmt entwickelt es zunächst den Geruch nach Bittermandelöl und dann Benzoësäuredämpfe. — In Weingeist und Chloroform ist es sehr löslich, viel weniger in Aether und Wasser. Ein Gran (oder 1 Decigrmm.) mit einer halben Unze (oder 24 C. C.) Wasser übergossen und gelinde erwärmt, geht schnell in Lösung über; die Lösung reagirt schwach alkalisch, schmeckt wenig bitter, scheidet beim Erkalten nichts ab und bringt nach vorgängiger stärkerer Verdünnung auf das Auge applicirt eine lang andauernde Erweiterung der Pupille hervor. Uebergiesst man in einem Reagircylinder 1 Gran (oder 1 Decigrmm.) mit 200 Gran (oder 20 C. C.) Wasser, zu welchen man einen Tropfen verdünnter Salzsäure zugesetzt, und schüttelt, so wird es auch ohne Erwärmung rasch gelöst. Die Lösung giebt mit Gerbsäure einen weissen, in überschüssiger Salzsäure löslichen, mit Kalium-Quecksilberiodid einen weissen, mit Iodlösung einen

kermesbraunen, in Salzsäure nicht löslichen Niederschlag. Aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali giebt keinen Niederschlag, Platinchlorid einen weisslich-gelben Niederschlag (wesentlicher Unterschied von Aconitin), welcher in überschüssiger Salzsäure löslich ist; Goldchlorid giebt einen ähnlichen Niederschlag, welcher durch überschüssige Salzsäure nicht gelöst wird.

Atropium sulfuricum.

$$\overset{+}{\text{Atr}}\ \text{HOSO}^3$$
$$289 + 49 = 338.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Schwierig krystallisirbar, daher mehrentheils als weisses krümeliges Pulver vorkommend; auf Platinblech erhitzt schmelzend, dann sich roth färbend, verkohlend und ohne Rückstand verbrennend. Wird von concentrirter Schwefelsäure und officineller Salpetersäure ohne Färbung gelöst, verhält sich gegen Schwefelsäure und Manganhyperoxyd wie das vorhergehende. In Wasser reichlich löslich; die Lösung wird durch wenig Ammoniak weiss getrübt, mehr Wasser löst den Niederschlag wieder auf; Chlorbaryum bringt darin eine reichliche weisse Fällung hervor, welche durch verdünnte Salzsäure nicht verschwindet. Eine in dem Verhältnisse von 1 : 200 bereitete wässerige Lösung darf durch Alkalien keine Trübung mehr erfahren, und verhält sich im Uebrigen wie im Vorhergehenden von der salzsauren Lösung angegeben.

Atropinum valerianicum.

$$\overset{+}{\text{Atr}}\ \overline{\text{V}}\text{a} + 2\text{HO}$$
$$289 + 93 + 18 = 400 \text{ (Callmann).}$$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose Krystalle, in undichten Gefässen leicht feucht werdend, in der Wärme leicht schmelzbar, nach Baldriansäure riechend, besonders nach dem Zusatze von ein wenig verdünnter Schwefelsäure, in Wasser und Weingeist sehr löslich, viel weniger in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Ammoniak getrübt; viel Wasser löst den Niederschlag wieder auf; Silberlösung giebt einen weissen Niederschlag, welcher von Salpetersäure leicht aufgenommen wird und auch in vielem

Wasser löslich ist; Chlorbaryumlösung ist ohne Reaction, ebenso auch Blutlaugensalz und Rhodankalium.

Auro-Natrium chloratum.

(Chlorauras natricus c. Natrio chlorato.)

$$NaCl, AuCl^3 + 270 \text{ Natrium chloratum.}$$
$$58{,}7 + 303{,}8 + 270 = 632{,}5.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Goldgelbes krystallinisches Pulver, dessen fast bis zur Farblosigkeit verdünnte wässerige Lösung beim Zusatze einiger Tropfen Eisenchlorürflüssigkeit zunächst eine bläuliche Färbung annimmt und darauf eine bräunliche Fällung (metallisches Gold) erleidet.

Das officinelle Präparat ist ein Gemisch aus chlorgoldsaurem Chlornatrium und überschüssigem Chlornatrium. Letzeres beträgt 43 pCt. und bleibt bei der Behandlung des Präparats mit stärkstem Weingeist ungelöst zurück, während das erstere aufgelöst wird. Man kann dieses Verhalten benutzen, um den Gehalt an wirklichem Goldsalz zu controliren. Zu diesem Behufe wägt man 10 Grane (oder 10 Decigrmm.) von dem Präparate ab, schüttet diese in ein tarirtes Filter und übergiesst darin wiederholt mit kleinen Antheilen stärksten Weingeistes, bis dieser nicht mehr gefärbt abfliesst. Man lässt dann das Filtrat nebst Inhalt trocknen und wägt wieder. Die Gewichtszunahme des Filters darf höchstens $4\frac{1}{2}$ bis 5 Gran betragen, gegenfalls ist in dem Präparate eine grössere Quantität Chlornatrium enthalten, als die vorschriftsmässige.

Quantitative Prüfung.

Anm. Will man eine vollständigere Analyse vornehmen, so wägt man in einem kleinen Becherglase 10 Gran oder 10 Decigrmm. von dem Präparate ab, übergiesst mit etwas verdünnter Ameisensäure und lässt eintrocknen. Den Rückstand nimmt man von Neuem mit Ameisensäure auf, lässt abermals eintrocknen und wiederholt diese Operation noch einmal. Das Gold wird nun vollständig reducirt sein. Man löst in etwas Wasser und filtrirt durch ein gewogenes Filter. Das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten in einem tarirten Becherglase das Chlornatrium rein zurück. Es kann dasselbe nun gewogen und hierauf dessen Reinheit constatirt werden durch Auflösen in

Wasser und Prüfen der Lösung portionsweise durch Eisenvitriollösung und Schwefelwasserstoffwasser. Das im Filter gesammelte Gold wird ebenfalls dem Gewichte nach bestimmt.

Aurum foliatum.

Au = 193,3.

Charakteristische Kennzeichen.

Höchst feine, goldgelbe, metallische Blättchen, wovon officinelle Salpetersäure bei gelindem Erwärmen nichts aufnimmt, so dass die nachträglich mit Wasser verdünnte und von dem abgelagerten Metall abgegossene Säure beim Vermischen mit gutem Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert wird. Uebergiesst man aber das rückständige Metall mit etwas Chlorwasserstoffsäure und wenig Salpetersäure, so wird es rasch zu einer gelben Flüssigkeit aufgenommen. Diese im Wasserbade verdunstet giebt einen Rückstand, welcher im Wasser sich vollständig löst. Die Lösung mit etwas aufgelöster Kleesäure versetzt und gekocht, lässt alles Gold fallen, und die abfiltrirte Flüssigkeit erleidet nun durch Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung, auch tritt bei nachherigem Zusatz von Ammoniak zu der schwefelwasserstoffhaltigen Mischung eine solche nicht ein.

Baryum chloratum.

(Baryta muriatica.)

$$BaCl + 2HO$$
$$104 + 18 = 122.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Trockene, farblose, durchsichtige, tafelförmige oder schuppige Krystalle, mit Wasser eine farblose Lösung liefernd, welche Reagenspapiere unverändert lässt und auch bei grösster Verdünnung sowohl durch verdünnte Schwefelsäure, als auch durch Silberoxydlösung augenblicklich weiss getrübt wird.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Weingeist: man schüttelt etwa 1 Drachme (4 Grmm.) von dem fein zerriebenen Salze in einem Reagircylinder oder Kölbchen mit gleichviel oder etwas mehr höchstrectificirtem Weingeist, filtrirt ab und zündet das in einem Schälchen aufgefangene Filtrat an — die Flamme darf keine Färbung in das Rothe darbieten, was die Anwesenheit von Chlorstrontium anzeigen würde.

b. Schwefelwasserstoff: eine andere gleich grosse Menge von dem Präparate wird mit wenigem Wasser aufgelöst und gutes Schwefelwasserstoffwasser zugefügt — es darf keine Reaction eintreten. Irgend welche Färbung oder Trübung würde auf durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle hinweisen.

Baryta sulfurica.

(Spathum ponderosum.)

$BaO\ SO^3$

$76{,}5 + 40 = 116{,}5.$

Charakteristische Kennzeichen.

Dichte, krystallinische weisse Massen, von hohem specif. Gew. (4,5), oder feines, weisses, schweres Pulver, beim Erhitzen unveränderlich, in Wasser, verdünnter Salzsäure und Salpetersäure unlöslich. Wird etwas von der sehr fein gepulverten Substanz mit einer Auflösung von reinem (schwefelsäurefreiem) kohlensauren Natron gekocht, dann filtrit und das Filtrat nach dem Ansäuern mit reiner Salzsäure mit einigen Tropfen einer Lösung von Chlorbaryum versetzt, so entsteht sofort eine weisse Trübung. Wird der Rückstand im Filter nach dem Aussüssen mit destillirtem Wasser mit erwärmter verdünnter Salzsäure behutsam übergossen, so wird unter Brausen ein Theil aufgelöst. Etwas von diesem Filtrate mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wird sofort weiss getrübt. Wird der Rest von dem sauren Filtrate verdunsten gelassen und der trockene Rückstand mit Weingeist übergossen, so wird derselbe nicht gelöst.

Bismuthum.

$Bi = 208.$

Charakteristische Kennzeichen.

Schweres Metall von grauröthlicher Farbe, krystallinisch-blättrigem Gefüge, sehr leicht zu Pulver zerreiblich; wird etwas von dem letzern in einen Reagircylinder, worin zuvor etwas officinelle Salpetersäure gegossen und gelinde erwärmt worden, eingetragen, so wird es unter Auftreten von gelben Dämpfen rasch oxydirt und aufgenommen. Man fährt mit dem Eintragen des Pulvers fort, so lange es noch aufgenommen wird, und giesst dann die klare Lösung in ein anderes Wasser enthaltendes Gefäss ab — es muss eine starke weisse Fällung entstehen. Die von dem Niederschlag abgegossene und abfiltrirte Flüssigkeit darf durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht weiter getrübt werden, gegenfalls war das Wismuth bleihaltig. Wird zu dem in dem Reagensglase zurückgebliebenen durch Wasser bewirkten Niederschlage tropfenweise reine Salzsäure zugefügt, so wird derselbe vollständig gelöst; die Lösung giebt

mit vielem Wasser eine reichliche weisse Trübung, welche durch wiederholten Zusatz von Salzsäure wieder verschwindet. Schwefelwasserstoffwasser fällt diese Lösung schwarz.

Bismuthum hydrico-nitricum.

(Magisterium Bismuthi.)

$$4BiO^3 3NO^5 9HO$$
$$928 + 162 + 81 = 1171.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Schweres reinweisses Pulver, dem geschärften Auge schuppig-krystallinisch erscheinend, feuchtes Lackmuspapier röthend; in einem Reagircylinder erhitzt Feuchtigkeit und rothgelbe Dämpfe ausgebend; der Rückstand mit etwas officineller Salzsäure übergossen und erwärmt, wird aufgelöst zu einer Flüssigkeit, welche in viel Wasser gegossen eine reichliche weisse Fällung erleidet.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Salpetersäure: man verdünnt in einem Reagircylinder etwa $^1/_2$ Drachme (2 C. C.) officinelle reine Salpetersäure mit der doppelten Menge (4 C. C.) destillirten Wassers, erwärmt über der Weingeistlampe bis zum Sieden und trägt eine starke Messerspitze voll von dem Präparate ein — die Lösung muss ohne Aufbrausen (kohlensaure Verbindungen) vollständig vor sich gehen, gegenfalls sind demselben in Salpetersäure unlösliche Substanzen (z. B. Schwerspath, Talk) beigemengt.

b. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt: man verdünnt die vorstehende salpetersaure Lösung mit soviel destillirtem Wasser, als die Flüssigkeit, ohne dauernd trübe zu werden, verträgt, theilt dann in zwei Portionen und fügt zu der einen einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds, zu der andern einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Baryts — in keinem Falle darf eine Trübung eintreten oder, wenn eine solche eintritt, so muss dieselbe beim Zufügen von wenig Salpetersäure sofort wieder verschwinden — gegenfalls ist im ersten Falle Salzsäure, im zweiten Schwefelsäure vorhanden.

c. Chlorwasserstoffsäure: man giesst etwa $^1/_2$ Drachme (2 C. C.) officinelle Salzsäure in einen Reagircylinder, er-

erwärmt und trägt in kleinen Portionen von dem Präparate ein, so lange als es noch gelöst wird. Man lässt absetzen und giesst dann die salzsaure Lösung in ein anderes Reagirglas ab, worin die 6 — 8 fache Menge höchstrectificirten Weingeistes enthalten ist — es darf hierbei weder bald, noch bei nachherigem Zusatze einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure eine Trübung eintreten, welche auf vorhandene Verbindungen von Bleioxyd oder alkalischen Erden hinweisen würde.

d. Schwefelwasserstoff: man giesst die weingeistige Mischung in viel Wasser, filtrirt von dem sofort entstehenden reichlichen weissen Niederschlag ab, leitet Schwefelwasserstoffgas in das Filtrat ein und filtrirt abermals. Das neu gewonnene Filtrat darf beim Verdunsten nichts zurücklassen oder beim Uebersättigen mit kohlensaurem Natron und Erwärmen keinerlei Fällung erleiden — gegenfalls sind fremde, in Salzsäure lösliche, durch Schwefelwasserstoff aus solcher Lösung nicht fällbare Substanzen (z. B. Zink- und Magnesiaverbindungen) dem Präparate beigemischt.

e. Prüfung auf Arsenik: die Prüfung des Wismuthniederschlages auf Arsengehalt, von einem Arsengehalt des zur Bereitung benutzten Wismuthmetalls herrührend,[1]) kann am raschesten folgendermaassen ausgeführt werden: man vermischt etwa 10 Grane oder 1 Grmm. von dem Präparate mit der doppelten Menge gepulverten gereinigten Weinsteins, schüttet das Gemisch in einen kleinen eisernen Löffel, erhitzt über der Weingeistlampe, bis die Weinsäure verkohlt ist, und lässt dann darin verglimmen — es darf hierbei kein Knoblauchgeruch bemerkbar werden.[2])

Anm. 1. Auch mit Anwendung von nicht ganz arsenfreiem Wismuth wird bei richtigem Verfahren (Verdünnen der salpetersauren Lösung mit Wasser bis zur beginnenden dauernden Trübung, Absetzenlassen und Filtriren durch etwas Schiessbaumwolle, vgl. chemisches Apothekerbuch S. 588) leicht ein arsenfreies Präparat gewonnen werden.

Gleichzeitige Prüfung

Anm. 2. Die Prüfung auf Arsen kann übrigens auch mit der Prüfung auf Bleioxyd und Zinkoxyd verbunden werden. Zu diesem Behufe übergiesst man in einem Kochpfännchen mit

ächter Porzellanglasur 100 Gran (oder 6 Grmm.) von dem Präparate mit der 10fachen Menge (60 C. C.) Wasser, fügt 100 Gran (oder 4—5 C. C.) chemisch reine Aetznatronlösung von 1,34 spec. Gew. hinzu und kocht eine Zeitlang. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt durch ein doppeltes vorher genässtes Filter und leitet Schwefelwasserstoffgas in das Filtrat ein. Es darf hierbei keine Fällung eintreten (eine schwarze Fällung würde auf Blei, eine weisse auf Zink hinweisen) und ebenso auch nicht bei nachherigem vorsichtigen Uebersättigen mit reiner Salzsäure. Ein gelber Niederschlag in letzterem Falle würde kaum etwas anderes als Schwefelarsen sein können. Indem man denselben in einem Filter sammelt, mit reinem Wasser aussüsst, dann durch Uebergiessen des Filters mit erwärmtem verdünnten Salmiakgeist aufnimmt, die Lösung in einem Schälchen verdunsten lässt, den Rückstand hierauf mit etwas Magnesit abreibt, Cyankalium zufügt, das Gemenge scharf austrocknet und endlich in einem kleinen Kölbchen erhitzt, kann man Arsen in der unzweifelhaftesten Form daraus abscheiden. auf Blei, Zinn und Arsen.

Bismuthum valerianicum.

$3BiO^3 2\bar{V}a\ 4HO$ (Wittstein)

$696 + 186 + 36 = 918.$

Schweres weisses Pulver von starkem Geruche nach Baldriansäure, in Wasser unlöslich, bei allmäligem Zusatze von Salzsäure oder Salpetersäure zu dem wässerigen Gemische unter Ausscheidung von öliger Baldriansäure sich lösend. Die eine und die andere Lösung wird durch ein wenig mittelst eines Glasstabes eingetragene Schwefelsäure nicht getrübt, durch viel Wasser weiss, durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz niedergeschlagen. Die salzsaure Lösung darf Indigolösung nicht entfärben (Salpetersäure) und durch einige Tropfen aufgelösten Chlorbaryums nicht getrübt werden (Schwefelsäure), und ebenso wenig die salpetersaure Lösung durch einen Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds (Salzsäure). Wird der Rest sowohl der salzsauren als auch der salpetersauren Lösung zusammen mit viel Wasser versetzt, dann abfiltrirt, das gesammte Filtrat hierauf durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt, abermals filtrirt und dieses Filtrat mit kohlensaurem Natron übersättigt, so darf hierdurch keinerlei Fällung (Zinkoxyd, Kalk, Magnesia) entstehen. Charakteristische Eigenthümlichkeiten.

Bromum.

$Br = 80.$

Sehr schwere Flüssigkeit von tief braunrother Farbe, röthlich-gelbe Dämpfe ausstossend, welche die Geruchs- und Ath- Charakteristische Kennzeichen.

mungsorgane höchst unangenehm afficiren, in Wasser untersinkend und sich in 30 Th. desselben zu einer rothgelben Flüssigkeit (Bromwasser) lösend, welche mit reiner Aetzkalilauge allmälig bis zur alkalischen Reaction versetzt eine vollkommen klare und farblose homogene Mischung geben muss, gegenfalls war das Brom nicht rein. 10 C. C. müssen zwischen 29 und 30 Grmm. wiegen.

Brucinum.

$$C^{46}H^{26}N^{2}O^{8} \doteq \overset{+}{Br} = 394.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses krystallinisches Pulver, oder krystallinische Zusammenhäufungen; geruchlos, auf Platinblech erhitzt schmelzend, dann ohne Rückstand verbrennend; in Wasser etwas löslich, sehr reichlich in säurehaltigem Wasser, ebenso in Weingeist und Chloroform, wenig in Aether und Amylalkohol. Die wässerige Lösung, etwa 1 Gran in der Unze enthaltend, schmeckt sehr bitter, reagirt alkalisch, wird beim Zutröpfeln von concentrirter Schwefelsäure anfangs rosenroth, dann braunroth und endlich gelbroth; ähnlich verhält sich officinelle Salpetersäure entweder unmittelbar oder bei gelindem Erwärmen. Wird die wässerige Lösung oder die mittelst eines Zusatzes verdünnter Schwefelsäure zum Wasser bewirkte Lösung mit dreifach gewässerter Schwefelsäure (= $3HO, SO^3$ also concentrirte Schwefelsäure, welche mit dem dritten Theile ihres Gewichts Wasser verdünnt worden) versetzt, so zeigt sich keine Färbung, beim Zusatze von wenig aufgelöstem chromsauren Kali zu solcher Lösung entsteht aber sogleich eine tiefrothgelbe Färbung. Wird die durch Salpetersäure roth gefärbte Brucinlösung bis zum Gelbwerden erwärmt und hierauf Zinnchlorürlösung zugefügt, so geht die gelbe Farbe in das tief violette über. Aehnliche Reactionen bietet das Brucin dar, wenn es in Pulverform in trockenen Reagirgläsern mit concentrirter Schwefelsäure und mit officineller Salpetersäure übergossen wird, und kann hierdurch leicht von Strychnin, den Chinaalkaloiden und auch vom Morphin unterschieden werden, welches letztere zwar auch durch Salpetersäure allmälig tief gelbroth gefärbt wird, aber die weitere Reaction mit Zinnchlorürlösung nicht zeigt, auch durch das Verhalten der farbigen salpetersauren Flüssigkeit gegen Salmiakgeist wesentlich vom Brucin sich unterscheidet. Die rothe salpetersaure Brucinlösung wird durch Salmiakgeist blassgelb, die ähnliche Morphinlösung tiefdunkelbraunroth. Veratrin wird zwar auch durch concentrirte Schwefelsäure geröthet, aber in ganz anderer Weise als Brucin, und giebt ausserdem mit officineller Salpetersäure keine farbige Flüssigkeit, schmeckt auch nicht bitter, sondern scharf.

Cadmium.

Cd = 55,74.

Charakteristische Kennzeichen.

Ein schweres Metall, im Handel gewöhnlich in cylindrischen Stangen von der Dicke eines kleinen Fingers vorkommend, auf dem frischen Schnitte fast silberweiss, etwas härter als Zinn, leicht schmelzbar und verdampfbar, wird von officineller Salpetersäure rasch oxydirt und gelöst. Die Lösung mit Aetzammoniakflüssigkeit versetzt bleibt klar. Beide Lösungen, die saure und die ammoniakalische, werden durch Schwefelwasserstoffwasser schön gelb gefällt. Wird die ammoniakalische Lösung mit verdünnter Aetzkalilauge in Uebermaass versetzt, so wird alles Cadmium in Form von weissem Cadmiumoxydhydrat gefällt und die davon abfiltrirte Flüssigkeit darf nun durch Schwefelwasserstoff keine weitere Fällung erleiden. Eine weisse Trübung würde auf Zink, eine schwarze auf Blei hinweisen.

Cadmium oxydatum sulfuricum.

$CdO\ SO^3 + 4HO$

63,74 + 40 + 36 = 139,74.

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, schwere, farblose, durchscheinende Krystalle, in Wasser vollständig löslich zu einer schwach sauer reagirenden Flüssigkeit, worin Aetzammoniak eine weisse Trübung veranlasst, welche bei weiterem Zusatze von Ammoniak verschwindet, dann aber beim Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser mit schön gelber Farbe wieder erscheint. Salpetersaurer Baryt, ebenso auch Chlorbaryum bringen in der wässerigen Lösung auch bei grösster Verdünnung eine weisse Trübung hervor.

Calcaria.

(Calcaria usta.)

Charakteristische Kennzeichen.

Mehr oder weniger dichte, weisse oder grauweisse Masse, wesentlich aus Calciumoxyd (CaO = 28) bestehend, von der ein Bruchstückchen auf dem Oehre des Platindrathes in der äussern Flamme des Löthrohres erhitzt mit intensivem weissen Licht erglüht, sonst aber keine Veränderung erleidet. Zerrieben und mit Wasser geschüttelt ertheilt es diesem eine starke alkalische Reaction und überhaupt alle Eigenschaften, welche das Kalkwasser charakterisiren. Zerrieben und in verdünnte

Salzsäure eingetragen wird es ohne Brausen mehr oder weniger vollständig aufgenommen; je geringer der Rückstand (Thon), desto reiner ist der Kalk. Die filtrirte Lösung bleibt beim Zusatze von Gypslösung ungetrübt, wird aber nach vorgängigem Zasatz von aufgelöstem essigsauren Kali oder Natron durch Kleesäurelösung reichlich gefällt.

Aqua Calcis.

Das Kalkwasser (Aqua Calcis, Calcaria soluta Ph. Bor. Ed. VII.) ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche Curcumapapier stark bräunt und beim Einblasen von Luft aus den Lungen sich trübt, nicht aber beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Die Güte, d.h. der hinreichende Gehalt an Calciumoxyd ($^1/_{700}$ — $^1/_{800}$) ergiebt sich, wenn man etwas davon in einem Reagircylinder über der Weingeistlampe bis zum Sieden erhitzt — es müssen die Wandungen des Gefässes mit einem weissen krystallinischen Absatze sich überziehen.

Deren Prüfung auf Kali.

Anm. Das Kalkwasser enthält zuweilen ausser Kalk auch etwas Kali, wenn nämlich zu dessen Bereitung, wie mehrentheils der Fall, gebrannter roher Kalkstein, durch Brennen von thonigem Kalkstein gewonnen, verwendet worden. Um solchen Kaligehalt erforderlichen Falls zu erkennen, lässt man eine nicht zu kleine Menge (etwa 500 C. C.) von dem Kalkwasser durch allmäliges Nachgiessen in einer Silber- oder Platinschaale vollständig verdunsten, befeuchtet den Rückstand allseitig mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniumoxyd, lässt abermals verdunsten, wobei man die Erhitzung zuletzt etwas steigert, jedoch nicht bis zum Glühen. Man zieht den nunmehrigen Rückstand mit wenig reinem Wasser aus und filtrirt. Das Filtrat wird bei Anwesenheit von Kali alkalisch reagiren und beim Verdunsten eine geringe Menge kohlensauren Kali's zurücklassen, wovon etwas mit dem Oehre des Platindrathes aufgenommen und in die Flamme einer kleinen Weingeistlampe gebracht erstere violett färbt. Mit wenig Wasser, dem 1—2 Tropfen Salzsäure zugefügt worden, dann mit rectificirtem Weingeist aufgenommen, liefert es eine Flüssigkeit, woraus Platinchlorid krystallinisches Kalium-Platinchlorid abscheidet.

Um übrigens auch bei Anwendung von kalihaltigem gebrannten Kalk ein kalifreies Kalkwasser zu gewinnen, bedarf es nur, das auf den gelöschten Kalk aufgegossene Wasser nach dem Absetzen des Kalkes ab- und wegzugiessen, dies noch 1—2mal zu wiederholen und erst die späteren Aufgüsse als Kalkwasser in Verwendung zu nehmen.

Calcaria hypochlorosa.

(Calcaria chlorata.)[1])

Charakteristische Kennzeichen.

Krümeliges, weisses oder grauweisses Pulver von schwach chlorähnlichem Geruche, welcher aber sehr stark hervortritt, wenn man irgend eine verdünnte Säure damit in Wechselwirkung bringt. In Wasser nur theilweis löslich. — Es ist wesentlich ein Gemenge aus Kalkhydrat, Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Kalk. Letzerer bedingt im Wesentlichen die Wirksamkeit, daher je höher der Gehalt daran, desto besser.[2]) Die Ermittelung geschieht mittelst

Chlorkalk, dessen chlorometrische Prüfung.

schwefelsauren Eisenoxyduls: man bereitet sich eine Lösung von $15^1/_2$ Gran (oder $15^1/_2$ Decigrmm.) krystallinischem schwefelsauren Eisenoxydul (wie man solches durch Fällung einer mittelst verdünnter Schwefelsäure und Eisenfeile unmittelbar bereiteten wässerigen Lösung des Salzes durch Weingeist erhält) in einer Unze (oder 30 C. C.) destillirtem Wasser, zu welcher man nach geschehener Lösung noch $^1/_2$ Unze (15 Grmm.) officineller Chlorwasserstoffsäure zufügt. Anderseits wägt man 100 Grane (oder 100 Decigrmm.) von dem zu prüfenden Chlorkalk ab, zerreibt denselben in einem Mörser mit Ausguss mit Wasser, giesst dann die trübe Mischung in ein tarirtes Glas (oder in einen in 100 C. C. getheilten Messcylinder mit Ausguss) und spült den Mörser mit soviel Wasser nach, dass das Gewicht des Ganzen 1000 Grane betrage (oder dass der Messcylinder bis zum obersten Theilstriche gefüllt sei). Man schüttelt das Ganze wohl untereinander, lässt ein wenig absetzen und setzt nun von dieser Mischung zu der zuerst erwähnten Eisenoxydullösung allmälig und unter fortdauerndem Umrühren mit einem Glasstabe so viel zu als erforderlich ist, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd überzuführen. Ob dieses geschehen, ermittelt man dadurch, dass man von Zeit zu Zeit mittelst des zum Umrühren dienenden Glasstabes etwas von der Mischung mit einem der auf einer Glastafel oder Porzellanplatte verbreiteten Tro-

Chlorimetrische Prüfung.

pfen von einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumeisencyanid (rothes Blutlaugensalz) zusammenbringt — so lange hierbei noch eine Bläuung eintritt, ist die Oxydation noch unvollendet und es muss von der Chlorkalklösung noch weiter zugesetzt werden.

Nachdem die vollständige Oxydation erreicht worden, wägt (oder liest) man ab, wie viel zu diesem Zwecke von der Chlorkalklösung nöthig gewesen, und erfährt durch Division der in Granen ausgedrückten Gewichtsmenge (oder der in C. C. ausgedrückten Volume) dieser letztern durch 10 sogleich das Gewicht des verbrauchten Chlorkalks in Granen (oder Grmm.), dessen Gehalt an wirksamem Chlor = 2 Granen (oder 2 Decigrmm.) ist, insofern nämlich 15 ½ Gewichtstheile krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul zur Verwandlung in Oxyd genau 2 Gewichtstheile Chlor bedürfen.[3])

Nomenclatur.

Anm. 1. Der Name Calcaria hypochlorosa ist insofern unrichtig, als das Präparat zwar unterchlorigsauren Kalk als wesentlich wirksamen Gemengtheil enthält, von solchem aber doch nur zum kleinen Theil ausgemacht wird, denn 10 pCt. wirksames Chlor entsprechen nur ebensoviel unterchlorigsauren Kalkes. Jedenfalls müsste daher dem obigen Namen das Beiwort cruda mit demselben und noch grösserem Rechte beigefügt werden, als dem Namen Kali carbonicum das Beiwort crudum beigesetzt wird, wenn damit die sogenannte Pottasche bezeichnet werden soll. Die Bezeichnung Calcaria chlorata ist zwar chemisch nicht richtig, wohl aber vom praktischen Standpunkte zu rechtfertigen, denn sie ist kurz und der Erzeugungsweise und Zersetzungsweise des Präparats bei Einwirkung der Luft und von sauren Substanzen entsprechend. Einen eben so kurzen, unzweideutigen und keinen chemischen Verhältnissen entgegenstehenden Namen, als wir ihn in dem deutschen Worte Bleichkalk besitzen, der lateinischen Nomenclatur anzupassen, dürfte kaum möglich sein.

Feststellung des Gehalts nach Phar. bor.

Anm. 2. Der Gehalt des gegenwärtig im Handel vorkommenden Chlorkalks an wirksamem, d. h. bleichendem, Chlor dürfte selten weniger (nicht selten aber mehr, bis 28 pCt. und wohl noch darüber) als 24 pCt. betragen. Die 6. Ausgabe der Preussischen Pharmakopöe forderte als Minimum 20 pCt., die neueste 7. Ausgabe fordert 10 pCt., und giebt als Beweismittel, dass die Güte eines Chlorkalks nicht unterhalb dieses Minimums stehe, folgendes an:

Einhundert Theile Chlorkalk mit Wasser angerieben und zu einer angesäuerten Lösung von 110 Theilen schwefelsaurem

Eisenoxydul-Ammoniak gesetzt, dürfen eine Lösung von übermangansaurem Kali (in dem Verhältnisse von 1 : 9999) nicht mehr entfärben.

Abgesehen davon, dass die hier gebrauchte Ausdrucksweise durchaus uncorrect ist, da doch nicht der Chlorkalk, sondern das Reagens, d. h. das darin enthaltene Eisenoxydul, es ist, welches die Lösung des übermangansauren Kali's entfärbt, ist auch die Einführung des genannten neuen Reagens ausschliesslich zu dem hier in Rede stehenden Zwecke durchaus ungerechtfertigt, denn was mit 110 Gewichtstheilen schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak erreicht wird, kann mit 78⅓ Gewichtsth. krystallinischem Eisenvitriol erreicht werden, nämlich die Ueberführung der in beiden enthaltenen 20 Gewichtsth. Eisenoxydul in Eisenoxyd durch 10 Gewichtsth. Chlor. Das krystallinische schwefelsaure Eisenoxydul, in der oben angegebenen Weise bereitet, ist aber in seiner Zusammensetzung ebenso constant und haltbar, als das schwefelsaure Eisenoxydulammoniak, und überhaupt die allerzweckmässigste Form, in welcher das reine schwefelsaure Eisenoxydul behufs dessen Verwendung als Arzneimittel, wo doch immer nur kleine Dosen abzuwägen sind, in den pharmaceutischen Officinen vorräthig zu halten ist und gehalten werden sollte. Die Ermittelung ob, bei vorstehender Prüfung, alles Eisenoxydul des eisenoxydulhaltigen Reagens in Oxyd übergeführt ist, kann endlich auch mittelst rothen Blutlaugensalzes ebenso sicher als mit der Lösung von übermangansaurem Kali geschehen, daher die Einführung auch dieses weiteren Reagens zu solchem Zwecke in dem hier in Rede stehenden Falle ebenfalls überflüssig.

Gefährlichkeit dieses Verfahrens.

Endlich will ich nicht unterlassen, noch eines andern sehr schlimmen Uebelstandes zu erwähnen, welcher die Verwendung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak als chlorimetrisches Mittel in der von der preuss. Pharmakopöe bei Calcaria hypochlorosa beschriebenen Weise begleiten kann. Der Chlorkalk des Handels ist, wie bereits erwähnt, mehrentheils viel reicher an unterchlorigsaurem Kalk, als von der preuss. Pharmakopöe als Minimum angenommen wird. Wenn daher derselbe in den angegebenen Verhältnissen mit der angesäuerten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak gemischt wird, so muss dabei eine nicht unerhebliche Menge freien Chlors auftreten und zwar in Gegenwart eines Ammoniumsalzes, und leicht kann diess zur Entstehung von Chlorstickstoff und somit zu Herbeiführung einer höchst gefährlichen Explosion Veranlassung geben.

Aetiologie der chlorimetrischen Prüfung.

Anm. 3. Das Aeq. des krystallinischen schwefelsauren Eisenoxyduls ($FeOSO^3 7HO$) ist nämlich 28 + 8 + 40 + 63 = 139 und erfordert zur vollständigen Oxydation ½ Aeq. Sauerstoff = 4, welchem ½ Aeq. Chlor = 17,75 gleichwerthig ist, folglich 139 : 17,75 = 15,5 : 2. — Bei Ausführung des Versuchs in der oben beschriebenen Weise wird der grössere Theil der

Chlorimetrische Prüfung mittelst arseniger Säure.

Chlorkalklösung noch übrig sein, man kann daher den Versuch leicht noch ein- oder zweimal wiederholen und so das erste Ergebniss controliren. — Anstatt des Eisenoxydulsalzes als chlorabsorbirendes Mittel kann auch arsenige Säure benutzt werden. So wie ersteres durch Chlor in Oxydsalz übergeführt wird, so letztere in Arsensäure. 556 Gewth. Eisenvitriol = $4(FeOSO^3 7HO)$ sind 99 Gewth. arseniger Säure = AsO^3 in dieser Beziehung gleichwerthig. Den obigen 15,5 Granen Eisenvitriol entsprechen somit 2,8 Grane arseniger Säure oder 252 Grane der officinellen Lösung von arsenigsaurem Kali ($^1/_{90}$ an arseniger Säure enthaltend). Um nun mit Hülfe dieses letztern die Prüfung auszuführen, wägt man in einem Setzkölbchen von passender Grösse 252 Grane Kali arseniosum solutum ab, macht mit Salzsäure stark sauer, färbt dann durch einige Tropfen Indigolösung blau, und fügt endlich unter Umschütteln von der Lösung des fraglichen Chlorkalkes hinzu, bis die bläuliche Farbe zu verschwinden beginnt, was ein Zeichen ist, dass alle arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt, und die Prüfung somit vollendet ist. Eine Fowler'sche Solution mit aromatischem Zusatze ist zu obigem Zwecke natürlicherweise nicht anwendbar, da dieser ebenfalls Chlor absorbirt.

Calcaria hypophosphorosa.

$$CaO\,2HO,PO$$
$$28 + 18 + 39 = 85.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Trockene, farblose, durchsichtige Krystalle, geruchlos, in einem Probircylinder über der Weingeistlampe erhitzt knisternd, und leicht entzündliche phosphorische Dämpfe ausgebend. Der Rückstand erscheint nach dem Erkalten röthlich-gelb. In Wasser reichlich löslich, nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung wird nach sehr grosser Verdünnung durch verdünnte Schwefelsäure nicht getrübt, wohl aber durch Kleesäure und durch aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd. Der letztere Niederschlag, anfangs weiss, wird bald schwarz.

Calcaria phosphorica.

α. $3CaO,PO^5 2HO$
$84 + 71 + 18 = 173.$

β. $2CaO,HO\,PO^5 4HO$
$56 + 9 + 71 + 36 = 172.$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, beim Erhitzen in einem Reagircylinder Wasser abgebend (präparirte weissgebrannte Knochen oder weissgebranntes Hirschhorn geben kein Wasser ab), sonst aber unveränderlich; mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd übergossen sich schön dottergelb färbend. In Wasser unlöslich. Setzt man zu

dem wässerigen Gemische tropfenweise Salpetersäure zu, so muss es ohne Aufbrausen (gebrannte Knochen brausen etwas auf) leicht und vollständig gelöst werden. Die Lösung darf durch Gypslösung keine Trübung erleiden (Abwesenheit von Baryt- und Strontiansalzen), und wird dieselbe mit einer Auflösung von essigsaurem Natron versetzt und darauf filtrirt, so muss das Filtrat beim Zusatze von gutem Schwefelwasserstoffwasser durchaus unverändert bleiben (Abwesenheit von Metallen), durch Kleesäurelösung aber reichlich weiss gefällt werden (Nachweiss des Kalkes).

Anm. Die Verbindung α, welche im wasserleeren Zustande den wesentlichen Gemengtheil der weiss gebrannten Knochen und des gebrannten Hirschhorns ausmacht, wird behufs medicinischer Anwendung künstlich erzeugt, indem man eine Lösung von (1 Th.) Chlorcalcium zunächst mit (1 Th.) Salmiakgeist versetzt, die Mischung, wenn nöthig, rasch filtrirt und dann mit einer unzureichenden Menge (2 Th.) aufgelösten officinellen phosphorsauren Natrons fällt. Der gelatinöse durchscheinende Niederschlag wird auf einem Seihetuche gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und zerrieben. Es bildet ein weisses erdiges Pulver, welches sowohl vor als nach dem Glühen auf Platinblech beim Uebergiessen mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd die oben angegebene gelbe Färbung zeigt. Bereitung.

Um die Verbindung β zu erhalten, löst man fein gepulverte weiss gebrannte Knochen in mit der doppelten Menge Wasser verdünnter officineller Chlorwasserstoffsäure bis zur Sättigung auf (auf 5 Th. Salzsäure wird man 2 Th. Knochenpulver bedürfen), filtrirt und vermischt das Filtrat mit einer Lösung von doppelt so viel officinellem phosphorsauren Natron, als man Knochenerde angewandt hat, in der 8fachen Wassermenge. Man sammelt den Niederschlag auf einem Seihetuche, wäscht gut aus und lässt dann auf Thonplatten (Dachziegeln) an einem warmen Orte trocken werden. Es stellt ein aus zarten weissen Blättchen bestehendes Pulver dar, welches beim Uebergiessen mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd sich gelb färbt, nach dem Glühen auf Platinblech aber diese Reaction nicht mehr zeigt, da es hierdurch in pyrophosphorsauren Kalk ($2CaO, bPO^5$) übergeführt worden, welcher mit Silberlösung weisses pyrophosphorsaures Silberoxyd giebt.

Calcaria sulfurica.

$$CaOSO^3 2HO$$
$$28 + 40 + 18 = 86.$$

Farblose, durchsichtige, rhomboëdrische, blätterige (Marienglas) oder säulenförmige (Gypsspath) Krystalle, oder faserig- Charakteristische Kennzeichen.

krystallinische (Fasergyps) oder körnig-krystallinische (Alabaster) Massen, oder feines weisses Pulver, oder Krystallmehl, geruchlos, beim Erhitzen in einem Reagircylinder Wasser abgebend, sonst aber unveränderlich. Mit Wasser gekocht wird es mehr oder weniger vollständig gelöst, je nach der Wassermenge; das Filtrat ist neutral, wird aber durch Chlorbaryumlösung und durch Kleesäurelösung augenblicklich weiss getrübt, nicht aber durch Schwefelwasserstoffwasser.

Calcium chloratum.

$$CaCl + x \text{ Wasser}$$
$$20 + 35{,}5 = 55{,}5.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Sehr hygroskopisches, krümeliges, weisses Pulver, oder, wenn geschmolzen, durchscheinende dichte Massen von körnig-krystallinischem Gefüge. In Wasser sehr löslich, die Lösung ist neutral oder wenig alkalisch (beim geschmolzenen), giebt auch bei grösster Verdünnung mit Silberlösung und kleesaurem Ammoniak weisse Niederschläge, welche beim Zusatze von verdünnter Essigsäure nicht verschwinden. Im Uebrigen darf die unverdünnte Lösung durch Weingeist, Schwefelwasserstoffwasser Gypslösung keinerlei Veränderung erleiden, und durch Salmiakgeist entweder gar nicht oder nur unbedeutend getrübt werden.

Calcium sulfuratum.

(Hepar Sulfuris calcareum.)

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses oder grauweisses oder röthlich-weisses Pulver; mit Wasser gekocht theilweis löslich; die filtrirte Flüssigkeit reagirt alkalisch, wird durch Gypslösung nicht getrübt, wohl aber, auch bei grosser Verdünnung, durch Auflösungen von kohlensaurem Natron weiss, von essigsaurem Bleioxyd schwarz gefällt. Der vom Wasser ungelöst gebliebene Antheil muss beim Uebergiessen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure reichlich Schwefelwasserstoffgas entwickeln und mit Hinterlassung von nur wenig Rückstand aufgenommen werden.

Carbonium sulfuratum.

(Sulfidum carbonicum. Alcohol Sulfuris.)

$$CS^2 = 38.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, stark lichtbrechende, sehr bewegliche und leicht entzündliche, schon bei 48° siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem unangenehmen Geruche, in Wasser untersinkend,

damit nicht mischbar, wohl aber mit Weingeist, Aether, Chloroform, flüchtigen und fetten Oelen. Mit etwas von einer wässerigen Iodlösung geschüttelt, entzieht es dem Wasser das Iod und färbt sich dadurch prachtvoll violettroth. — Der Schwefelkohlenstoff verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch, und dessen Dampf giebt mit atmosphärischer Luft gemengt ein bei Annäherung eines brennenden Körpers sich entzündendes explosives Gemenge, ähnlich wie Aether. Daher grosse Vorsicht bei dessen Handhabung nöthig.

Chinioideum.

Trockene, glänzende, harzähnliche Masse, fast geruchlos, von bitterem Geschmack, in reinem und kalihaltigem Wasser nicht löslich, sehr löslich in säurehaltigem Wasser, ebenso in Weingeist und Aether. Charakteristische Kennzeichen.

a. Wasser: man übergiesst in einem Kölbchen etwas von dem zerriebenen Präparate mit Wasser, erwärmt, lässt erkalten und filtrirt — das Filtrat muss fast farblos sein, auch beim Zusatze von etwas Kalilösung farblos bleiben und überhuupt beim Verdunsten einen unerheblichen Rückstand zurücklassen. Gegenfalls enthält das Präparat in Wasser lösliche Beimengungen (Aloë, Lakritzensaft, Gummi, Zucker u. s. w.). Prüfung.

b. verdünnte Schwefelsäure: man fügt zu dem Rückstande im Kölbchen etwas stark verdünnte Schwefelsäure und erwärmt gelinde — die Lösung muss vollständig vor sich gehen. Gegenfalls sind fremde, in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Eimengungen (Harz) vorhanden.

c. Weingeist: man giesst die eben bemerkte wässerige schwefelsaure Lösung in ein Becherglas ab, worin die 2—3fache Menge stärksten Weingeistes enthalten ist — es darf nichts gefällt werden (Gummi, Lakritzensaft).

d. Blankes Eisen: in die so eben erwähnte sauere Lösung wird ein blank gescheuerter eiserner Spatel eingesenkt — der Spatel darf sich nicht mit Kupfer überkleiden.

Chinium.

$$C^{40}H^{24}N^2O^4 + 6HO$$

oder

$$\overset{+}{Ch} + 6HO$$

$$324 + 54 = 378.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses, mehrentheils unkrystallinisches Pulver, geruchlos, sehr bitter, auf Platinblech erhitzt schmelzend, dann verkohlend und bei fortgesetztem Glühen endlich ohne Rückstand verbrennend, in Wasser wenig löslich, aber sehr löslich beim Zusatze einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Die letztere Lösung wird durch Lösungen von Gerbsäure, Kalium-Quecksilberiodid und Iod reichlich gefällt (den Alkaloiden überhaupt gemeinsame Reactionen), ebenso durch aufgelöstes zweifach kohlensaures Kali (Unterschied von Morphin und Strychnin) und durch Aetzkalilösung. Wird letzere trübe Mischung in drei Reagensgläser vertheilt, darauf zu der einen Portion Weingeist, zu der zweiten Aether, zu der dritten endlich Chloroform zugefügt und geschüttelt — so verschwindet in allen drei Fällen die Trübung in Folge der Löslichkeit des Chinins in Weingeist, Aether und Chloroform. Mit Chlorwasser übergossen und geschüttelt wird Chinin gelöst, Aetzammoniak färbt die Lösung smaragdgrün, beim Zusatz von etwas aufgelöstem Kalium-Eisencyanid geht diese Farbe in das Rothe über (charakteristische Reactionen für Chinin). Officinelle Salpetersäure löst Chinin ohne Färbung, ebenso auch rectificirte concentrirte Schwefelsäure, und auch ein nachheriger Zusatz von wenig aufgelöstem chromsauren Kali zu letzterer Lösung ruft keine auffallende Färbung hervor.

Prüfung der Chinarinde.

Anm. Chinin ist nebst Cinchonin der wesentlich arzneiliche wirksame Bestandtheil der Königschinarinde *(Cortex Chinae Calisayae)*. Die Preuss. Pharmakopöe fordert, dass die in den Apotheken vorräthig gehaltene Rinde mindestens $3\frac{1}{2}$ pCt. an Alkaloiden enthalte, was allerdings eine sehr hohe Annahme ist. Um nun im Allgemeinen diesen Gehalt festzustellen, verfährt man am zweckmässigsten folgendermaassen.

Man bricht von verschiedenen grösseren Theilen der fraglichen Rinde kleinere Stücke ab bis zum Gewichte von etwa 3—4 Unzen (oder 100 Grmm.), verwandelt diese in ein nicht allzu feines Pulver, wägt davon 150 Grane (oder 10 Grmm.), mischt diese mit einem gleichen Volum Glas- oder Quarzpulver von gleichem Korn und schüttet das Gemenge in ein Verdrängungsrohr von etwa $\frac{1}{2}$ Zoll innerer Weite und 20 Zoll Länge oder darüber, dessen unteres Ende etwas ausgezogen und durch ein wenig Baumwolle und etwas darüber geschüttetes grobes Glas-

pulver lose verschlossen ist. Nachdem das Gemenge eingetragen, wird es noch mit einer etwa ½ Zoll hohen Schicht von grobem Glaspulver überdeckt. Das also beschickte Rohr wird mittelst eines Halters lothrecht gestellt und hierauf das Rohr mit Wasser, dem $/_{100}$ reine Schwefelsäure beigemischt worden, behutsam voll gefüllt. Sobald die Flüssigkeit das Gemisch vollständig durchdrungen und durch die untere Oeffnung abzutröpfeln beginnt, verschliesst man die obere Oeffnung mittelst eines bereits abgepassten Kork- oder Kautschuckpfropfens und lässt nun das Ganze einige Stunden stehen. Nach Verlauf dieser Zeit nimmt man den Stöpsel hinweg und lässt die Flüssigkeit in eine Porzellanschaale abfliessen, wobei man von Zeit zu Zeit von dem sauren Wasser nachfüllt und so fortfährt, so lange als das Abfliessende noch bitter schmeckt oder durch Salmiakgeist getrübt wird. Ist dies nun nicht mehr der Fall, so wird zu der Flüssigkeit ⅕ soviel, als von dem Chinapulver in Arbeit genommen, gebrannte Magnesia zugemischt und das Ganze in gelinder Wärme bis zur Trockene verdunsten gelassen. Der trockene Rückstand wird zerrieben und in einem Kölbchen zu wiederholten Malen mit stärkstem Weingeist ausgezogen. Die vereinigten geistigen Filtrate werden hierauf in einem tarirten kleinen Becherglase allmälig verdunstet, wobei man zuletzt die Erwärmung bis zur Temperatur des kochenden Wassers steigert und einige Zeit dabei erhält. Das Mehrgewicht des Glases entspricht nun sehr nahe dem Gehalte des in Arbeit genommenen Rindenpulvers an Chinabasen (wesentlich Chinin und Cinchonin). Feststellung des Gehalts an Alkaloiden.

Aus dem im Vorhergehenden erhaltenen Gesammtrückstande kann erforderlichen Falls mittelst Aether das Chinin ausgezogen werden. Das Cinchonin bleibt zurück. Es wird mittelst Weingeist unter Zusatz weniger Tropfen verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung durch Platinchlorid gefällt. Der Niederschlag, Cinchonin-Platinchlorid ($\overset{+}{C}i\,2HCl, 2PtCl^2$), wird in einem doppelten Filter von je gleichem Gewicht gesammelt, mit Weingeist ausgesüsst, dann getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 2,34 getheilt giebt als Quotienten die entsprechende Menge Cinchonin. In ähnlicher Weise kann auch das Chinin sehr genau bestimmt werden. Die ätherische Lösung wird zunächst mit Weingeist versetzt, darauf mit etwas Salzsäure angesäuert, dann durch Platinchlorid gefällt, der Niederschlag bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknet und dessen Gewicht Behufs der Feststellung des Chiningehalts durch 2,274 getheilt. – Durch Glühen der Niederschläge im offenen Platintigel kann das darin enthaltene Platin wieder gewonnen werden. Bestimmung des Cinchonins, des Chinins.

Chinium hydrochloratum.

$$\overset{+}{Ch}\,HCl + 3HO$$
$$324 + 36{,}5 + 27 = 387{,}5.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisse, feine, nadelförmige Krystalle oder krystallinisches Pulver, in Weingeist reichlich und vollständig löslich, ebenso in Wasser, obwohl viel weniger reichlich. Die Lösung schmeckt bitter. Wird etwas von der wässerigen Lösung zunächst mit Chlorwasser und dann mit Salmiakgeist versetzt, so erscheint die Mischung schön smaragdgrün gefärbt. Ein anderer kleiner Theil von der Lösung zunächst mit etwas Salpetersäure und darauf mit Höllensteinlösung versetzt, erleidet eine reichliche weisse käsige Fällung. Die wässerige Lösung wird ferner durch Salmiakgeist weiss getrübt; die trübe Mischung verhält sich gegen Weingeist, Aether und Chloroform, wie im Vorhergehenden bei Chinium purum angegeben (eine bleibende weisse Trübung bei Anwendung der beiden letzteren Flüssigkeiten würde auf Cinchonin hinweisen). Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure tritt keine Färbung ein, und ebenso auch nicht durch officinelle Salpetersäure.

Chinium sulfuricum.

Krystallisirt: $\overset{+}{Ch}\,HO\,SO^3 + 7HO$
$$324 + 49 + 63 = 436.$$
Verwittert: $\overset{+}{Ch}\,HO\,SO^3 + HO = 382.$

Charakteristische Kennzeichen.

Sehr weisse, zarte, nadelförmige Krystalle oder glänzendes krystallinisches Pulver von sehr bitterem Geschmacke; auf Platinblech erhitzt zunächst schmelzend, dann sich roth färbend, verkohlend und endlich bei fortgesetztem Erhitzen ohne allen Rückstand verbrennend. In kaltem Wasser wenig, beim Zusatze von wenig verdünnter Schwefelsäure reichlich löslich zu einer bläulich schillernden Flüssigkeit. In Chlorwasser gelöst und dann mit Salmiakgeist versetzt, tritt sofort die für Chinin charakteristische grüne Färbung ein. Die mit Wasser gewonnene sehr verdünnte Lösung giebt mit aufgelöstem Chlorbaryum einen weissen Niederschlag, welcher bei nachherigem Zusatz von Salzsäure nicht verschwindet (Schwefelsäure).

Verhalten gegen Reagentien.

a. Weingeist: man übergiesst in einem Probircylinder einige Grane oder Decigramme mit der 20fachen Menge rectificirten Weingeistes und erwärmt bis zum Sieden — es muss sich vollständig lösen. Ein Rückstand könnte Gyps u. dgl. sein.

b. Wasser: man übergiesst in einem Kölbchen einige Grane oder Decigramme mit der 40—50fachen Menge Wasser und erhitzt zum Sieden — es muss eine vollständige Lösung eintreten und auf der Oberfläche der Flüssigkeit dürfen keine Oeltropfen (Stearin- oder Margarinsäure) wahrnehmbar sein.

c. Kohlensaurer Baryt: man fügt zu der vorhergehenden Lösung ebensoviel kohlensauren Baryt, welchen man vorher mit Wasser zu einer Milch angerührt hat, zu, schüttelt eine Zeitlang, giesst dann in ein Schälchen oder Becherglas aus und lässt im Wasserbade eintrocknen. — Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt und lässt das Filtrat abermals eintrocknen — der Rückstand darf nur ganz unbedeutend sein. Gegenfalls ist das Chinin entweder mit Salicin, Zucker oder Mannit verfälscht.

Zur speciellen Erkennung übergiesst man etwas von dem Rückstande in einem Uhrglase mit rectificirter concentrirter Schwefelsäure: Salicin färbt sich roth, Zucker färbt sich schwarz, Mannit erleidet keine Färbung. Wird aber im letzteren Falle der Rest des Rückstandes mit Weingeist erwärmt, so löst sich das Mannit und scheidet sich beim Erkalten in kleinen nadelförmigen Krystallen aus.

d. Concentrirte Schwefelsäure: schwefelsaures Chinin wird beim Uebergiessen mit reiner concentrirter Schwefelsäure in einem trockenen Reagircylinder nicht gefärbt, daher man es auch unmittelbar mittelst dieses Reagens auf Salicin und Zucker prüfen kann, auch erleidet die schwefelsaure Mischung durch chromsaures Kali keine auffallende Färbung.

e. Aether: man übergiesst in einem Reagircylinder oder schmalen cylindrischen Arzneiglase einige Grane (2—3 Decigrmm.) von dem schwefelsauren Chinin mit dem 20—25fachen Gewicht reinen Aethers, verkorkt das Gefäss, schüttelt wohl um, fügt dann etwa die doppelte

Menge von dem angewandten Chininsalz an Salmiakgeist hinzu und schüttelt abermals — es müssen bei ruhigem Stehen zwei klare Flüssigkeitsschichten sich bilden. Enthielt das Chininsalz Cinchonin, so bleibt dieses vom Aether ungelöst und bildet einen weissen Absatz zwischen der wässerigen und der ätherischen Flüssigkeit.

Chinium valerianicum.

$\overset{+}{Ch}\bar{V}a\,24HO$ (Wittstein).

$324 + 93 + 216 = 633.$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses, aus feinen nadelförmigen oder auch schuppigen Krystallen bestehendes Pulver, oder perlmutter glänzende rhomboëdrische Tafeln, nach Baldriansäure riechend, auf Platinblech erhitzt schmelzend, sodann unter Entwickelung entzündlicher Dämpfe verkohlend und endlich ohne allen Rückstand verbrennend. In kaltem Wasser wenig, in Weingeist und Aether reichlicher löslich, ebenso in Chlorwasser. Die wässerige Lösung wird durch Aetzammoniak gefällt, nicht aber die weingeistige und die ätherische; die Lösung in Chlorwasser wird durch Salmiakgeist grün gefärbt.

Verhalten gegen Reagentien.

Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt: man löst eine kleine Prise in etwas Wasser, wozu man einige Tropfen officinelle Salpetersäure zugefügt, theilt die Lösung in zwei Theile und setzt zu dem einen einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds, zu dem andern einige Tropfen von dem aufgelösten Barytsalz – in keinem Falle darf eine Trübung entstehen, gegenfalls ist es mit Salzsäure oder schwefelsaurem Salze versetzt.

Chloroformium.

$C^2HCl^3 = 119{,}5.$

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose, schwere Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem, angenehmem, etwas süsslichem Geruche, nicht entzündlich, in Wasser untersinkend, darin nur sehr wenig löslich, mit Weingeist und Aether mischbar.

Specifisches Gewicht: 1,485—1,491 bei $17\frac{1}{2}$—18 °C., 1,5 bei $15\frac{1}{2}$ ° C., 1,525 bei 0 °.

(Aether, Weingeist, holländische Flüssigkeit erniedrigen, Zweifach-Chlorkohlenstoff, 3- und 4fach gechlortes Aethylchlorür erhöhen das specifische Gewicht.)

Siedpunkt: 61—62° C. bis zum Ende.

(Aethylchlorür, Aether, Amylen erniedrigen, Weingeist, holländische Flüssigkeit, Zweifach-Chlorkohlenstoff, gechlortes Chloräthyl erhöhen den Siedpunkt.)

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man schüttelt etwas davon mit reinem destillirten Wasser und lässt absetzen — das Wasser darf Lackmuspapier nicht röthen, gegenfalls ist freie Chlorwasserstoffsäure vorhanden.

b. Mandelöl: man mischt in einem Reagircylinder etwas davon mit klarem fetten Mandelöl – die Mischung muss vollkommen klar erscheinen. Eine mehr oder weniger milchige Mischung beweist die Anwesenheit von Weingeist, welche sich übrigens schon aus dem verminderten specif. Gewichte erkennen lässt.

(Ein sehr empfindliches Reagens zur Erkennung von Weingeist und Aether im Chloroform ist, nächst dem specifischen Gewichte, krystallisirtes Nitro-Natrium-Eisensulfid, welches in reinem Chloroform trocken bleibt, in weingeist- oder ätherhaltigem aber zerfliesst.)

c. Concentrirte Schwefelsäure: man giesst etwas reine concentrirte Schwefelsäure in einen trockenen Reagircylinder, fügt dann von dem Chloroform tropfenweise hinzu und schüttelt — es darf keine Färbung der Schwefelsäure eintreten (Fuselalkohole).

d. Weingeistige Kalilösung: man löst in einem passenden Kölbchen etwas reines Aetzkali in alkoholisirtem Weingeist auf, lässt absetzen, giesst von dem etwaigen Absatze klar ab und trägt dann von dem Chloroform ein — es darf weder Erwärmung noch Gasentwickelung eintreten. Beides ist aber der Fall, wenn dem Chloroform holländische Flüssigkeit (Chloräthylen) beigemengt ist, indem letztere durch eine weingeistige Kalilösung ziemlich rasch in Chlorkalium und gasförmiges gechlortes Aethylen $= C^4 \begin{matrix} H^3 \\ Cl \end{matrix}$ (auch Acetylchlorür genannt) übergeführt wird. Reines Chloroform dagegen wird durch eine weingeistige Kalilösung nur langsam und ohne alle Erwärmung in Chlorkalium und ameisensaures Kali (nämlich: $4KO + C^2HCl^3 = 3KCl + KO, C^2HO^3$) verwandelt.

Chlorum solutum.

(Aqua chlorata.)

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, in grösserer Masse betrachtet blassgrünlichgelblich gefärbt erscheinende Flüssigkeit von eigenthümlichem, äusserst verletzenden Geruche, Lackmuspapier sogleich bleichend. Nach Vorschrift der preuss. Pharmakopöe (Ed. VII.) soll gutes Chlorwasser mindestens 0,362 pCt. freies Chlor enthalten, in der Unze also $1\frac{3}{4}$ Gran (oder $9\frac{2}{3}$ Centigrmm. in 35 C. C.). Diess erfährt man nun am schnellsten auf die Art, dass man in einem passenden Kölbchen oder Arzneiglase zunächst $13\frac{2}{3}$ Grane (oder 1 Grmm.) krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul (vgl. S. 73) mit wenigem Wasser auflöst, darauf 1 Unze (oder 35 C. C.) von dem zu prüfenden Chlorwasser zufügt, das Glas verschliesst, eine Weile schüttelt und die Mischung dann mit aufgelöstem rothen Blutlaugensalze prüft. Entsteht keine blaue Reaction, so ist die erforderliche Stärke vorhanden, ist letzteres aber nicht der Fall, so ist noch Eisenoxydul zurückgeblieben und die Mischung färbt sich blau.

Chlorimetrische Prüfung

Anm. 1. Die preussische Pharmakopöe schreibt als chlorimetrisches Reagens nicht krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul, sondern schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak vor und sagt:

Einhundert Theile Chlorlösung zu einer Lösung von vier Theilen schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak gesetzt, dürfen eine Lösung von übermangansaurem Kali nicht mehr entfärben. Es muss also wenigstens 0,366 pCt. Chlor enthalten.

Es ist dies dieselbe Uncorrectheit des Ausdruckes, wie bei Calcaria hypochlorosa, denn nicht die Chlorlösung, sondern die Lösung des Reagens entfärbt die Lösung des übermangansauren Kali's, und diese entfärbende Wirksamkeit wird durch eine bestimmte Menge Chlor, in Folge dadurch bewirkter Ueberführung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd, beseitigt. Anstatt der vier Theile schwefesauren Eisenoxydul-Ammoniaks, welches unter den officinellen Präparaten anderweitig nicht vorkommt, können aber mit durchaus gleichem Erfolge 2,84 Gewichtstheile krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul benutzt werden (also 2,84 Grmm. auf 100 C. C. Chlorwasser). Es entsprechen übrigens vier Theile schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak nicht 0,366, sondern 0,362 Chlor, denn

$FeOSO^3AmOSO^3 6HO = 196 : 17,75 (= \frac{1}{2} Cl) = 4 : 0,362 \ldots$

Anm. 2. Eine andere noch bequemere Bestimmungsweise des Gehalts von Chlorwasser an freiem Chlor ist folgende: man löst 10 Grane (oder 1 Grmm.) Iodkalium in 1 Unze (oder 50 C. C.) Wasser, fügt dazu 1 Unze (oder 50 C. C.) von dem zu prüfenden Chlorwasser und dann von einer wässerigen Lösung von unterschwefeligsaurem Natron von bestimmtem Gehalte an krystallisirtem Salze so lange zu, bis alle Farbe verschwunden, und dividirt die verbrauchte Menge des Salzes mit 7. Der Quotient giebt die Menge des Chlors in 1 Unze oder 50 C. C. von dem Wasser in Granen oder Grammen an, je nachdem man mit Granen- oder Grammengewicht operirt hat. Diese Bestimmungsweise beruht darauf, 1) dass das in dem Chlorwasser enthaltene freie Chlor aus dem Iodkalium eine äquivalente Menge Iod frei macht, und zwar in dem Verhältnisse von 35,5 : 127, welches in der salzhaltigen Flüssigkeit gelöst bleibt und dieser eine rothbraune Farbe ertheilt, und 2) dass das freie Iod mit dem unterschwefeligsauren Natron zu farblosen Verbindungen sich umsetzt, gemäss der Gleichung $\overbrace{2(NaO\,S^2O^2\,5HO)}^{248} + \overbrace{I}^{127} = NaI + NaO\,S^4O^5 + 10HO$, also $\frac{248}{35,5} = 7$, folglich 7 Gewichtstheile unterschwefeligsaures Natron = 1 Gewth. Chlor. Die Prüfung selbst ist sehr schnell ausgeführt, wenn man eine sorgfältig bereitete titrirte Lösung von unterschwefeligsaurem Natron in Vorrath hat, so z. B. eine Lösung, welche in 1 Liter oder 1000 C. C. genau 14 Gramme Salz enthält. 100 C. C. solcher Lösung sind = 2 Decigrmm. (= 3,284 preuss. Grane) Chlor, 60 C. C. folglich = 2 Grane. — Als iodabsorbirendes Mittel kann anstatt unterschwefeligsauren Natrons auch Cyanquecksilber benutzt werden. Es ist leichter direct abwägbar als jenes. Seine iodabsorbirende Wirksamkeit ist aber nahe viermal (genau 3,936) so gross; man würde daher anstatt 14 Grmm. nur 3,556 Grmm. davon auf 1 Liter Flüssigkeit zu nehmen haben, um eine Flüssigkeit von gleichem Titer zu haben.

Chlorimetrische Prüfung durch Iodkalium.

Endlich kann man auch folgendermaassen verfahren: Man wägt in einem Setzkölbchen von passender Grösse 252 Grane von der officinellen Lösung arsenigsauren Kali's (‰ arsenige Säure enthaltend) ab, macht mit Salzsäure sauer, färbt dann mittelst Indigolösung ein wenig blau und fügt hierauf von einer abgewogenen oder abgemessenen Menge des fraglichen Chlorwassers hinzu, bis die bläuliche Farbe zu verschwinden beginnt. In der verbrauchten Menge des Chlorwassers waren 2 Grane Chlor enthalten gewesen, denn 71 : 99 = 2 : 2,8. 2,8 × 90 sind aber = 252.

durch arsenige Säure.

Anm. 3. Wenn es sich um die Production beschränkter Mengen von Chlorgas handelt, wie diess in pharmaceutischen Laboratorien mehrentheils der Fall ist, so ist hierzu die Ver-

Gewinnung von Chlorgas.

wendung von rothem chromsauren Kali und roher concentrirter Salzsäure der Verwendung von Braunstein und concentrirter roher Salzsäure auch nach dem wesentlich verbesserten Verfahren der neuen preuss. Pharmakopöe (Ed. VII.) bei weitem vorzuziehen. Man bedarf nur einer Berzelius'schen Weingeistlampe mit Stativ, welche überallhin transportabel ist, eines kleinen Entbindungsgefässes (Setzkolben mit durchbohrtem Kautschuckstöpsel), endlich einer nur sehr geringen Erwärmung, so dass eine Verdampfung von Salzsäuregas gar nicht stattfindet. Acht Drachmen (30 Gramme) gepulvertes rothes chromsaures Kali in 5½—6 Unzen (170—180 Grammen) rohe Salzsäure von 1,16 specifischem Gewicht eingetragen und gelinde erwärmt, veranlassen die Entwickelung von über 5½ Drachmen (21½ Grammen) Chlor (vgl. Chemisches Apothekerbuch S. 115).

Cinchoninum.

$$C^{40}H^{24}N^{2}O^{2} + \overset{+}{C}i = 308.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisse, glänzende, nadelförmige Krystalle oder krystallinisches Pulver; auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt schmelzend, theilweis verdampfend, dann verkohlend, und endlich bei fortgesetztem Glühen ohne allen Rückstand verbrennend; in Wasser und Aether unlöslich, löslich in heissem Weingeist und beim Erkalten zum Theil wieder auskrystallisirend. In Wasser, dem ein wenig Salz- oder Schwefelsäure zugesetzt worden, reichlich löslich. Diese Lösung schmeckt sehr bitter, wird durch Lösungen von Gerbsäure, Kalium-Quecksilberiodid und Iodlösung reichlich gefällt, ebenso durch eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Alkali (Unterschied von Morphin und Strychnin); die letztere trübe Mischung wird beim Schütteln mit Aether nicht klar (Unterschied von Chinin). Concentrirte Schwefelsäure damit ein Berührung färbt es nicht, weder vor noch nach dem Zusatze von etwas chromsaurem Kali (wesentlicher Unterschied von Strychnin); ebenso indifferent verhält sich officinelle Salpetersäure (weiterer Unterschied von Morphin). Durch Chlorwasser wird es gelöst, Salmiakgeist färbt diese Lösung nicht grün (weiterer wesentlicher Unterschied von Chinin).

Cinchoninum hydrochloratum.

$$\overset{+}{C}i\,HCl\,4HO$$
$$308 + 36{,}5 + 36 = 380{,}5.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisse Krystalle oder krystallinisches Pulver, beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstcnd verbrennend, beim Ueber-

giessen mit concentrirter Schwefelsäure sich nicht färbend, ebenso auch nicht durch officinelle Salpetersäure, und durch Chlorwasser und Salmiakgeist. In Wasser reichlich löslich zu einer Flüssigkeit, welche stark bitter schmeckt und im Uebrigen alle im Vorhergehenden beschriebenen Reactionen einer Lösung von Cinchonin in säurehaltigem Wasser darbietet, ausserdem aber nach vorgängiger starker Verdünnung mit Wasser beim Zusatze von aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd eine reichliche weisse käsige Fällung erleidet, welche durch Salpetersäure nicht verschwindet.

Cinchoninum sulfuricum.

$$\overset{+}{C}i\,HOSO^3\,2HO$$
$$308 + 49 + 18 = 375.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisse, glänzende Krystalle oder krystallinisches Pulver; auf Platinblech erhitzt schmilzt es, färbt sich dann roth, wird zersetzt und verbrennt endlich ohne allen Rückstand; wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht gefärbt, weder vor noch nach dem Zusatze von chromsaurem Kali, ebenso auch nicht durch officinelle Salpetersäure, Chlorwasser und Ammoniak. Ein Gran (1 Decigrmm.) mit der 60fachen (6 C. C.) Menge Wasser erwärmt, wird rasch gelöst; die Lösung lässt heim Erkalten nichts fallen, schmeckt sehr bitter und zeigt alle Reactionen der Lösung des Cinchonins in säurehaltigem Wasser. Wird ein Tropfen von der wässerigen Lösung mit Wasser verdünnt und aufgelöstes Barytsalz zugefügt, so entsteht eine weisse Trübung, welche durch Salpetersäure nicht verschwindet.

Codeinum.

$$C^{36}H^{21}NO^6\,2HO = \overset{+}{C}d\,2HO$$
$$299 + 18 = 317.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, nadelförmige Krystalle oder auch ziemlich grosse, rechtwinkelige Oktaëder; auf Platinblech erwärmt schmelzend, dann unter Entwickelung entzündlicher Dämpfe verkohlend und bei weiterem Glühen ohne Rückstand verbrennend. Concentrirte Schwefelsäure und officinelle Salpetersäure lösen es

ohne Färbung auf. Mit der 100fachen Menge Wasser (1 Decigrmm. auf 10 C. C.) erwärmt wird es vollständig gelöst, die Lösung schmeckt bitter, reagirt alkalisch, scheidet beim Erkalten nichts ab, ebenso auch nicht beim Zusatz von etwas Ammoniak- oder Kaliflüssigkeit, wird aber durch Gallustinctur, Iodlösung, Kalium-Quecksilberiodidlösung und Platinchloridlösung getrübt und gefällt. Setzt man zu wenigem Wasser einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, erwärmt gelind und fügt allmälig von dem Präparate hinzu, so verliert die Mischung endlich alle saure Reaction. Die Lösung wird durch Kalilauge weiss getrübt, durch mehr Wasser wieder klar, durch Salpetersäure nicht gelb oder roth, durch Eisenoxydlösung nicht blau, reducirt nicht Iodsäure, und giebt bei behutsamem Zusatze von concentrirter Schwefelsäure, um Erhitzung zu vermeiden, weder unmittelbar, noch beim Hinzufügen von einer Spur chromsauren Kali's eine farbige Reaction. Codein ist auch in Weingeist, Aether und Chloroform reichlich löslich.

Coffeinum.

$$C^{16}H^{10}N^4O^4 + 2HO = 212.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Voluminöse, weisse, lange, seidenartig glänzende, biegsame, nadel- und haarförmige Krystalle, bei vorsichtigem Erhitzen schmelzend und in weissen Dämpfen sich verflüchtigend. In einem trockenen Reagircylinder mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen löst es sich ohne Färbung auf, ebenso auch in officineller Salpetersäure. In einem Porzellanschälchen mit Chlorwasser übergossen und auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, bleibt ein purpurrother Rückstand, welcher bei weiterem Erwärmen goldgelb wird, beim Befeuchten mit Salmiakgeist aber wieder prachtvoll roth. Mit Wasser übergossen und erwärmt löst es sich in reichlicher Menge auf und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Die Lösung schmeckt schwach bitter, reagirt nicht alkalisch, wird durch Gallustinctur weiss gefällt, durch Iodlösung und Kalium-Quecksilberiodidlösung nicht getrübt, wohl aber bei vorgängigem oder nachträglichem Zusatze von wenig verdünnter Säure. Verdünnte Säuren werden durch Coffein nicht neutralisirt, auch geht es mit Säuren keine constante Verbindungen ein. In Chloroform ist es reichlich löslich, weniger in Weingeist, noch weniger in Aether.

Colchicinum.

$C^{46}H^{30}NO^{22} = 499$ (Aschoff).*)

Mehrentheils amorphes, gelblich-weisses, krümeliges Pulver, welches leicht harzartig zusammenbäckt; auf Platinblech erhitzt schmilzt es, bläht sich auf, verkohlt und verbrennt endlich vollständig. In einem Reagircylinder mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, bäckt es zusammen und löst sich beim Schütteln mit safrangelber Farbe auf, welche allmälig gelbbraun, aber nicht violett wird (wie beim Veratrin); ebenso verhält es sich gegen officinelle Salpetersäure; concentrirte Salpetersäure färbt sich damit sogleich dunkel gelb-roth, dann vorübergehend violett, olivengrün und gelb. Von Wasser und Weingeist wird es sehr reichlich gelöst, ebenso auch von Chloroform, weniger von Aether. Die wässerige Lösung schmeckt anhaltend bitter, reagirt kaum alkalisch, wird aber durch Gallustinctur, Iodlösung, Kalium-Quecksilberiodid, nicht aber durch Platinchlorid, getrübt und gefällt. Charakteristische Kennzeichen.

*) Hübner folgert aus seinen neueren Untersuchungen (Wiggers' Jahresbericht für 1864. S. 24) die Formel:

$C^{34}H^{19}NO^{10} = 317$.

Conchae praeparatae.

(Calcaria carbonica animalis.)

Weisse, leicht zerreibliche Plätzchen oder weisses Pulver, mit bewaffnetem Auge betrachtet als aus perlmutterglänzenden Schüppchen bestehend sich erweisend; geruch- und geschmacklos, auf dem Oehre des Platindraths in der Löthrohrflamme erhitzt mit intensiv weissem Lichte erglühend und darauf befeuchtetes Curcumapapier bräunend. Charakteristische Kennzeichen.

a. Chlorwasserstoffsäure: man verdünnt in einem Reagircylinder etwas Chlorwasserstoffsäure mit gleich viel Wasser, erwärmt und fügt in kleinen Portionen von dem Pulver zu — es muss unter starkem Brausen ohne erheblichen Rückstand gelöst werden. Verhalten gegen Reagentien.

b. Schwefelwasserstoff: die soeben erwähnte Lösung wird filtrirt und mit gutem Schwefelwasserstoffwasser vermischt — es darf weder sogleich, noch beim Erwärmen eine farbige Trübung eintreten.

c. Aetzammoniak und Schwefelammonium: die im Vorhergehenden erhaltene schwefelwasserstoffhaltige Lösung wird in einem Porzellanschälchen aufgekocht, wobei gegen das Ende ein wenig chlorsaures Kali zugesetzt wird, darauf mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt — der Niederschlag (phosphorsaurer Kalk) darf nur gering sein. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird filtrirt und dem Filtrat etwas Schwefelammonium zugefügt — es darf keine weisse (Zink) oder sonst farbige Trübung eintreten.

Coniinum.

$$C^{16}H^{15}N = \overset{+}{C}n = 125.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose oder wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit von höchst durchdringendem Schierlingsgeruche, auf Wasser aufschwimmend, in ungefähr 100 Th. desselben löslich zu einer klaren Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt, durch Iodlösung braun, durch Kalium-Quecksilberiodidlösung weiss gefällt wird. Mit Weingeist, Aether und Oelen in allen Verhältnissen mischbar.

Verhalten gegen Reagentien.

Chlorwasserstoffsäure: man verdünnt in einem Uhrglase einen Tropfen von dem Präparate mit etwa 10 Tropfen Wasser und fügt dann einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu — das auf dem Wasser aufschwimmende Präparat muss bei Zusatz der Säure zu einer homogenen Flüssigkeit sich lösen, gegentheils ist es mit einem ätherischen oder auch fetten Oele verunreinigt. Die salzsaure Lösung darf auch beim Hinzutröpfeln von aufgelöstem Platinchlorid nicht getrübt werden, gegenfalls ist es ammoniakhaltig.

Cuprum.

$$Cu = 31{,}7.$$

Verhalten gegen Reagentien.

Ein dehnbares, schwierig schmelzbares Schwermetall von eigenthümlicher rother Farbe, kommt gewöhnlich in Blech- oder Drathform vor, kann aber auch als höchst fein zertheiltes Pulver gewonnen werden. Letzteres, nach der Methode von R. Böttger dargestellt (Beiträge z. Physik u. Chemie, I. S. 110), ist leicht chemisch rein zu haben,[1]) die ersteren sind aber mehrentheils durch grössere oder geringere Spuren fremder Metalle (Zinn, Eisen, Silber, Blei, Wismuth, Arsen) verunreinigt. Mit dem 9fachen Gewicht officineller Salpetersäure (1,18) übergossen und gelind erwärmt, wird es rasch oxydirt

und zu einer blauen Flüssigkeit gelöst, welche mit Wasser bis fast zur Farblosigkeit verdünnt durch Salmiakgeist blau gefärbt, durch eine Auflösung von rothem Blutlaugensalz roth, durch Schwefelwasserstoffwasser braunschwarz gefärbt und allmälig gefällt wird. Pulverförmiges, durch Reduction auf nassem Wege dargestelltes, Kupfer hat viel Aehnlichkeit mit Kupferoxydul, unterscheidet sich aber von letzterem zunächst wesentlich dadurch, dass es beim Reiben mit einem harten Körper Metallglanz annimmt, was mit dem Kupferoxydul nicht der Fall ist; ferner durch sein Verhalten gegen officinelle Salzsäure, welche es nicht auflöst, während Kupferoxydul dadurch zu einer braunen Flüssigkeit aufgenommen wird, welche beim Verdünnen mit Wasser einen weissen Niederschlag (Kupferchlorür) giebt.

Prüfung auf Arsen.

Prüfung des Kupfers auf Arsen: Es ist in gewissen Fällen wichtig, sich von der An- oder Abwesenheit von Arsen im Kupfer, besonders in gewalztem Kupferblech, welches zur Prüfung auf arsenige Säure dienen soll, zu überzeugen. Man verfährt zu diesem Zwecke am zweckmässigsten nach der Methode von Odling: Einige Gramme des zusammengerollten dünnen Blechs werden in einem kleinen Kolben mit der 8fachen Menge officineller Eisenchloridflüssigkeit (mit 15 pCt. Eisengehalt) und ¼ soviel officineller Salzsäure übergossen, das Kölbchen mittelst eines durchbohrten Propfen mit einem 3schenkegen Rohre verbunden, dessen äusserer vertikaler längerer Schenkel in einer wenig Wasser enthaltenden Vorlage ausmündet, und fast alle Flüssigkeit aus dem Kolben abdestillirt. War das Kupfer arsenhaltig, so ist letzteres als Chlorarsen überdestillirt und kann in dem Destillate durch Schwefelwasserstoffwasser nachgewiesen werden. Das Kupfer ist als Kupferchlorür in die Auflösung übergegangen, und der Eisenchlorid zum grössten Theil zu Eisenchlorür reducirt, denn

$$Cu^2 + (Fe^2Cl^3 + 211 \text{ Wasser}) = Cu^2Cl + 2FeCl.$$

Bereitung von Kupferpulver.

Anm. 1. Solches reines Kupferpulver kann z. B. zur Bereitung von wässeriger Bromwasserstoffsäure dienen, indem man zunächst mittelst Bromwasser Kupferbromidlösung darstellt und diese dann durch Schwefelwasserstoffwasser zersetzt. Das Böttger'sche Verfahren zur Darstellung chemischreinen Kupferpulvers besteht in Folgendem: Man löst 3 Loth eisenfreien Kupfervitriol in 8 Loth Wasser in der Siedehitze auf, setzt demselben unter beständigem Umrühren 3 Loth Honig zu und unterhält das Kochen etwa ¼ Stunde lang. Hierauf nimmt man das Gefäss vom Feuer, setzt der Flüssigkeit noch kaltes Wasser zu und lässt das in der Flüssigkeit suspendirte, überaus zarte, höchst fein zertheilte Kupfer in dem Gefässe sich absetzen. Man giesst dann die darüber stehende Flüssigkeit ab, bringt den zarten Kupferstaub auf ein Papierfilter, süsst ihn gehörig mit Wasser, zuletzt mit Weingeist aus, und trocknet

ihn in gelinder Wärme. Die Ausbeute wird $^1/_{12}$ vom angewandten Kupfervitriol betragen.

Das zur Prüfung auf arsenige Säure, besonders aber zu deren Ausscheidung aus organischem Gemenge zu benutzende dünne Kupferblech lässt man sich am zweckmässigsten durch Auswalzen russischer Kupfermünzen darstellen. Dieses Kupfer ist frei von Arsen, ein geringfügiger Eisengehalt ist aber hier ohne Belang.

Cuprum oxydatum.

$$Cu\,O = 39{,}7.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Schwarzes, je nach der Bereitungsweise mehr oder weniger dichtes, feines Pulver, auf einem Platinblech erhitzt keine Veränderung erleidend, in officineller Salpetersäure bei mässigem Erwärmen leicht und vollständig löslich zu einer blauen Flüssigkeit, welche, bis fast zur Farblosigkeit mit Wasser verdünnt, durch Salmiakgeist blau gefärbt wird, durch Schwefelwasserstoffwasser braunschwarz, durch Blutlaugensalzlösung roth gefärbt und allmälig gefällt wird.

Die Reinheit ergiebt sich daraus, a) dass beim Erhitzen einer Probe in einem Reagircylinder über der Weingeistlampe bis zum Glühen keine gefärbt oder sauer reagirende Dämpfe entwickelt werden, ferner b) dass es durch erwärmte Chlorwasserstoffsäure vollständig gelöst und die Lösung nach geschehener Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoffgas vollständig ausgefällt wird, so dass die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlässt und auch durch kohlensaures Natron keinerlei Fällung erleidet.

Cuprum oxydatum aceticum.

$$Cu\,O\,\bar{A}c\,HO$$
$$39{,}7 + 51 + 9 = 99{,}7.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Dunkelgrüne, undurchsichtige Krystalle, oberflächlich meistens mit einem grünen Pulver überzogen; zerrieben und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen einen starken Geruch nach Essigsäure entwickelnd; mit der 15- und 20fachen Menge Wasser übergossen und gelinde erwärmt zu einer bläulich-grünen Flüssigkeit sich lösend, welche mit Aetzammoniakflüssigkeit und ebenso mit aufgelöstem kohlensauren Ammoniak im Uebermaass versetzt eine vollkommen klare, tiefblaue Mischung giebt,

die durch verdünnte Aetzkalilösung nicht getrübt wird. — Die mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzte wässerige Lösung muss durch Schwefelwasserstoffgas vollständig ausgefällt werden, so dass die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit, zum Theile mit aufgelöstem kohlensauren Natron versetzt, zum Theile verdunsten gelassen, im ersten Falle keinerlei Trübung erfährt, im zweiten keinen Rückstand zurücklässt.

Cuprum oxydatum hydrico-aceticum.

(Aerugo.)

Eine dichte, theils erdige, theils aus krystallinischen Theilchen bestehende, zerreibliche Masse von grüner oder bläulichgrüner Farbe, aus welcher concentrirte Schwefelsäure beim Aufgiessen Essigsäuredämpfe entwickelt; in Wasser theilweise, in verdünnter Säure mit hellblauer, in Aetzammoniakflüssigkeit mit dunkelblauer Farbe fast vollständig löslich. Charakteristische Kennzeichen.

a. Essigsäure: man übergiesst in einem Kölbchen etwa 10 Grane (1 Grmm.) von dem fein zerriebenen Körper mit ungefähr 2 Drachmen (10 C. C.) concentrirten Essigs, erwärmt gelinde und giesst auf ein kleines Filter, welches man nach Ablauf der Flüssigkeit mit Wasser aussüsst — es darf nichts Erhebliches in dem Filter zurückbleiben, gegenfalls enthielt der Grünspan Einmengungen von in Essigsäure unlöslichen Substanzen (Gyps, Schwerspath, Thon). Verhalten gegen Reagentien.

b. Kohlensaures Ammoniak: die im Vorhergehenden gewonnene essigsaure Lösung wird mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt — es muss eine vollkommen klare dunkelblaue Mischung entstehen, gegenfalls sind durch kohlensaures Ammoniak fällbare Erdsalze (z. B. Kreide) vorhanden.

c. Phosphorsäure: man setzt zu der vorstehenden Mischung einige Tropfen Phosphorsäure — es darf die Klarheit nicht beeinträchtigt werden. Die Entstehung eines Niederschlages würde Magnesia zu erkennen geben.

Anm. Ein anderer Prüfungsgang ist folgender: man übergiesst mit der sechsfachen Menge officineller verdünnter Schwefelsäure, kocht und filtrirt (Unreinigkeiten, erdige Einmengungen u. s. w. bleiben zurück). Man fällt das Filtrat mit Schwefelwasserstoffgas aus filtrirt abermals. War der Grünspan unverfälscht, so enthält das Filtrat nun nichts weiter als Wasser, Essigsäure und Schwefelsäure, und erleidet nach Austreibung allen rückständigen Schwefelwasserstoffs durch Aufkochen beim Zusatze von kohlensaurem Natron bis zu alkalischer Reaction und Erwärmen keine weitere Fällung.

Cuprum oxydatum sulfuricum.

$$Cu\,O\,SO^3\,5HO$$
$$39{,}7 + 40 + 45 = 124{,}7.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Blaue, durchscheinende, rhomboidische Krystalle, in Wasser zu einer blau gefärbten Flüssigkeit löslich, welche blaues Papier röthet, mit einem Uebermaass von Salmiakgeist versetzt, sich tiefblau färbt, dabei aber vollkommen klar bleibt, und auch bei sehr grosser Verdünnung beim Zusatze von aufgelöstem Chlorbaryum sich weiss trübt.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Aetzammoniak: man löst etwa 25 bis 30 Grane (2 Grmm.) von dem Salze in Wasser auf, setzt Chlorwasser bis zum Vorwalten des Geruches hinzu und darauf, nach starkem Schütteln, Aetzammoniakflüssigkeit in Uebermaass und filtrirt — es darf auf dem Filter nichts zurückbleiben. Ein nach dem Aussüssen des Filters rostfarben erscheinender Rückstand deutet auf Eisengehalt.

b. Schwefelwasserstoff: man löst eine neue Portion (10 Grane oder 1 Grmm.) von dem Salze in der 20- bis 30fachen Menge Wasser auf, setzt ein wenig Chlorwasserstoffsäure zu und leitet darauf so lange Schwefelwasserstoffgas hinein, bis die Mischung nach starkem Schütteln noch stark darnach riecht, und filtrirt rasch, ohne das Schwefelkupfer im Filter auszusüssen, oder, will man es thun, so muss Schwefelwasserstoffwasser dazu genommen werden. Das Filtrat lässt man in einem Porzellanschälchen aufkochen und verdunsten, wobei man zuletzt einige Tropfen Salpetersäure zufügt. Es darf nach Austreibung der Salzsäure und Schwefelsäure nichts Feuerbeständiges (schwefelsaures Alkali, Zinkoxyd, schwefelsaure Magnesia) zurückbleiben. Das schwefelsaure Zinkoxyd würde man speciell daran erkennen, dass der mit verdünntem Salmiakgeist aufgenommene Rückstand nach dem Abfiltriren ein Filtrat liefert, worin Schwefelammonium eine weisse Trübung veranlasst.

Dieser Prüfungsgang kann auch folgendermaassen ausgeführt werden: Die in a. gewonnene blaue ammoniakalische Flüssigkeit wird bis zur Entfärbung mit wässeriger Blausäure versetzt, darauf in zwei Portionen getheilt, zu der einen Portion

Natrium-Sulfhydratlösung, zu der andern Aetznatronlösung zugefügt: in keinem Falle darf eine Trübung eintreten, welche im ersten Falle auf Zink, im zweiten auf Magnesia hinweisen würde.

Anm. Eine alkalische Kupfervitriollösung (Fehling'sche Kupferflüssigkeit) wird häufig als qualitatives (Trommer'sche Probe) und quantitatives Reagens für Zucker benutzt. Man bereitet dieselbe, indem man 6,93 Gramme krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd und 27,72 Grmm. krystallisirtes neutrales weinsaures Kali jedes für sich in der 3—4fachen Menge Wasser löst, die Lösungen dann zusammen in einen Literkolben giesst, 27,72 Grmm. Aetznatronlauge von 1,33 spec. Gew. zumischt und endlich noch soviel destillirtes Wasser hinzufügt, dass das Ganze den Raum von 1 Liter (1000 C. C.) einnimmt.

Digitalinum.

$C^{54}H^{45}O^{30}8HO$ (Kosmann).

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses Pulver, mehrentheils mit einem Stich in das Grünlichgelbe; auf Platinblech erhitzt schmilzt es, bläht sich auf, verkohlt und verbrennt endlich bei fortgesetztem Glühen, obwohl schwer, ohne Rückstand. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit röthlich-schwarz, officinelle Salpetersäure färbt sich nicht; Chlorwasserstoffsäure löst es ohne besondere Färbung auf, bei gelindem Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit gelblich, dann gelblich-grün und wird trübe durch Abscheidung eines flockigen Niederschlages; die mit Wasser verdünnte und dann filtrirte Mischung giebt ein farbloses Filtrat, welches weder durch Ammoniak, noch durch Gallustinctur getrübt wird, und nach der Neutralisation mit kohlensaurem Natron aus der Fehling'schen Zuckerprobeflüssigkeit kein Kupferoxydul abscheidet. In Wasser ist Digitalin je nach der Gewinnungsweise löslich (Merk'sches Digitalin), oder nicht (französisches Digitalin); von säurehaltigem Wasser werden beide gelöst, die Säure dadurch aber in keinem Falle neutralisirt. Die Digitalinlösung schmeckt bitter, schäumt stark beim Schütteln, wird durch Gallustinctur reichlich in weissen Flocken gefällt, nicht aber durch Iodlösung, noch auch durch aufgelöstes Kalium-Quecksilberiodid. In Weingeist ist es sehr löslich, die Lösung wird durch Wasser nicht getrübt. Aether nimmt nur sehr wenig davon auf.

Emetinum.

$C^{36}H^{25}NO^{10}$? = 335.

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses Pulver, mehrentheils mit einem Stich in das Gelbliche, oder zusammengebackene gelblich-weisse Massen; auf

Emetin. Platinblech erhitzt zunächst schmelzend und sich ausbreitend, sodann sich zersetzend und ohne allen Rückstand ziemlich leicht verbrennend. In Wasser wenig löslich, ebenso in Aether, reichlich in Weingeist und schwefelsäurehaltigem Wasser, wobei bei überschüssigem Emetin die Säure neutralisirt wird. Die gewöhnlich schwach gelbliche Lösung schmeckt nur wenig bitter, wird durch Aetzammoniak getrübt, etwas Aetzkalilösung hebt die Trübung nicht auf; dieselbe Lösung wird durch Iodlösung kermesbraun, durch aufgelöstes Kalium-Quecksilberiodid und durch Gerbsäurelösung weiss, durch Platinchlorid gelb gefällt. Aufgelöstes zweifachkohlensaures Kali bringt einen weissen Niederschlag hervor, welcher in Weingeist, Amylalkohol und Aether, nicht aber in Chloroform löslich ist. Dieselbe schwefelsaure wässerige Lösung reducirt nicht Iodsäure, erleidet durch Zusatz von concentrirter reiner Schwefelsäure keine auffallende Färbung, weder vor noch nach Zusatz von etwas chromsaurem Kali; officinelle reine Salpetersäure färbt dieselbe anfangs gelblich, dann rothgelb, besonders beim Erwärmen; diese Farbe nimmt nach vorgängigem Verdünnen mit Wasser beim Zusatze von Zinnchlorürlösung eher zu als ab.

Extractum Ferri pomatum.

Charakteristische Kennzeichen. Dieses durch Digestion von feiner Eisenfeile mit dem ausgepressten Safte von sauren Aepfeln in der Wärme und nachheriges Eindampfen der abgelagerten und klar filtrirten Flüssigkeit gewonnene Präparat enthält als wesentlichen Bestandtheil äpfelsaures Eisenoxydoxydul. Der Eisengehalt soll nach der preuss. Pharmakopöe zwischen 7 und 8 pCt. betragen. Um diesen zu ermitteln, wägt man in einem flachen Schälchen von getriebenem Eisenblech 100 Grane (5 Gramme oder 50 Decigramme) von dem Extracte ab und erhitzt über der Berzelius'schen Lampe oder über der Gaslampe allmälig immer stärker, bis die Verkohlung vollständig stattgefunden. Man zerreibt den Rückstand fein, nimmt durch Digestion mit officineller Salzsäure das Eisen auf, verdünnt mit Wasser, filtrirt, süsst den Rückstand gut aus, verwandelt dann das in der Lösung befindliche Eisenchlorür durch Erwärmen mit etwas Salpetersäure oder chlorsaurem Kali in Eisenchlorid, fällt dann durch Aetzammoniak, sammelt das Eisenoxydhydrat in einem Filter, süsst gut aus, trocknet und glüht. Der Glührückstand, durch 1,428 getheilt,

giebt als Quotienten die entsprechende Menge Eisen. — Die vom Eisenoxydhydrat abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit darf durch Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium keinerlei Färbung oder Fällung erleiden.

Ferro-Kali tartaricum crudum.

(Globuli martiati.)

Im Wesentlichen: $KOFeO\overline{T} + KOFe^2O^3\overline{T}$.

Charakteristische Kennzeichen.

Glänzende schwarze Kugeln oder grau-grünes Pulver, beim Erwärmen auf einem Eisenblech oder in einem kleinen Porzellantiegel erweichend, dann unter Verbreitung des der verbrennenden Weinsäure eigenthümlichen Geruchs verkohlend, mit Zurücklassung eines stark alkalisch reagirenden Rückstandes. Mit Wasser eine trübe Mischung gebend, welche filtrirt schwarzgrün erscheint und bei starker Verdünnung durch gelbes und rothes Blutlaugensalz blau wird.

Verhalten gegen Reagentien.

Wasser: man erwärmt etwas von dem Pulver in einem Kochpfännchen oder Kölbchen mit Wasser, giesst auf ein Filter und süsst mit heissem Wasser nach — der Rückstand im Filter darf nicht bedeutend sein, sich auch darin kein regulinisches Eisen erkennen lassen.

Ferro-Kali tartaricum purum.

(Tartarus martiatus.)

$KOFe^2O^3,\overline{T} + Aq$.

Charakteristische Kennzeichen.

Krümeliges Pulver von gelblich-grünlicher Farbe, oder ein Haufwerk von glänzend braunen Schuppen ohne krystallinische Structur, an der Luft Feuchtigkeit anziehend, beim Erhitzen sich wie das vorhergehende verhaltend. In Wasser vollständig zu einer, wenn verdünnt, bräunlich-gelblichen, wenn concentrirt, grünlich-gelben etwas trüben Flüssigkeit löslich, worin verdünnte Lösungen von ätzenden und kohlensauren Alkalien in der Kälte keinen Niederschlag veranlassen, und nach vorgängigem Zusatze von etwas Chlorwasserstoffsäure aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz eine blaue, Schwefelwasserstoffwasser in Ueberschuss eine reine weisse Trübung (Schwefel aus dem

Reagens) bewirken. — Eine mehr gelbe als grüne Farbe des Präparates deutet auf eine zu starke Erwärmung beim Verdampfen, welche die Reduction einer bedeutenden Menge Eisenoxyds zu Oxydul auf Kosten der Weinsäure zur Folge hat. Das Präparat löst sich dann auch nur sehr unvollständig in Wasser auf.

Ferro-Kalium cyanatum flavum.

(Cyanetum ferroso-kalicum. Kali borussicum.)

$$2KCy, FeCy\ 3HO$$
$$130{,}4 + 54 + 27 = 211{,}4.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Gelbe, tafelförmige Krystalle oder aus solchen bestehende Aggregate, in Wasser vollständig löslich zu einer blassgelben Flüssigkeit, worin Eisenchloridlösung sogleich einen tiefblauen Niederschlag, eine kaltgesättigte Lösung von saurem weinsauren Natron bald oder nach kurzer Weile einen weissen krystallinischen Niederschlag bewirkt.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man erwärmt in einem Reagircylinder eine kleine Probe (etwa 10 Grane oder 1 Grmm.) mit der vierfachen Menge reinen Wassers — es muss ohne Rückstand gelöst werden und die Lösung beim Erkalten nichts absetzen.

b. Chlorbaryum: man verdünnt die vorhergehende Lösung mit vielem Wasser und fügt aufgelöstes Chlorbaryum hinzu — es darf keine Trübung eintreten, gegenfalls ist schwefelsaures Kali vorhanden.

Ferro-Kalium cyanatum rubrum.

(Cyanetum ferrico-kalicum.)

$$3KCy, Fe^2Cy^3 = 329{,}36.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Glänzende gelbrothe, durchsichtige, prismatische Krystalle, welche zerrieben ein orangegelbes Pulver geben, in Wasser sehr löslich zu einer, wenn concentrirt, tiefbraungelben, wenn verdünnt, citrongelben Flüssigkeit, welche auch bei sehr grosser Verdünnung durch Eisenvitriollösung tief blau gefärbt wird, nicht aber durch verdünnte Eisenchloridlösung, vorausgesetzt, dass diese letzere von Eisenchlorür frei ist.

Ferrum.

$$Fe = 28.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Ein schweres Metall von bekanntem äussern Ansehen, wird in der Pharmacie in der Form von Feilspänen (Limatura

Ferri) und von äusserst feinem Pulver, welches entweder auf mechanischem Wege (Ferrum pulveratum), oder auf chemischem Wege (Ferrum Hydrogenio reductum) gewonnen worden, benutzt.

Limatura Ferri ist als solche leicht am äusseren Ansehen zu erkennen. Man hat beim Einkauf nur darauf zu sehen, dass es von sandigen und ähnlichen Einmengungen möglichst frei sei, auch von Schmiedeeisen, nicht aber von Gusseisen abstamme, somit bei der Digestion mit der 6fachen Menge officineller Chlorwasserstoffsäure, welche vorher mit gleichviel Wasser verdünnt worden, möglichst wenig ungelöstes zurücklasse und nicht allzu übelriechendes Wasserstoffgas entwickele. Aus Werkstätten entnommen, wo nicht ausschliesslich Eisen, sondern auch Kupfer und Messing verarbeitet werden, können die Eisenfeilspäne Kupfer- und Messingspäne eingemengt enthalten. Eine einfache Loupe reicht mehrentheils schon hin, um solche Einmengungen zu erkennen, am unzweifelhaftesten können sie aber allerdings auf chemischem Wege, wie im Nachstehenden näher angegeben, nachgewiesen werden. Bei der Verwendung der Eisenfeilspäne zur Bereitung von nachträglich zu filtrirenden Eisenlösungen ist übrigens ein geringer Kupfergehalt der Eisenfeile ohne Belang, da bei überschüssig vorhandenem metallischen Eisen Kupfer in die Lösung nicht übergeht. Zur Bereitung von Eisenpulver dagegen muss durchaus kupferfreies Eisen verwendet werden. Limatura Ferri.

Ferrum pulveratum ist ein sehr feines, eisengraues, metallisch glänzendes, schweres Pulver; auf einem flachen, dünnen Porzellanschälchen bis zum Glühen erhitzt zu einem röthlichen Rückstande verglimmend; mit der 6fachen Menge officineller Chlorwasserstoffsäure, nachdem man dieselbe mit gleichviel Wasser verdünnt hat, übergossen unter Zurücklassung eines nur sehr geringen Rückstandes zu einer nach dem Filtriren blassbläulichgrünen Flüssigkeit löslich, worin auch nach grösster Verdünnung rothes Blutlaugensalz eine tiefblaue Färbung veranlasst. Behufs näherer Prüfung verfährt man folgendermaassen: Man wägt 100 Grane (oder 6 Gramme) von dem Eisenpulver ab, schüttet diese in ein Kölbchen von passender Grösse, übergiesst mit etwas destillirtem Wasser, verschliesst den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel, dessen eine Oeffnung mit einer langen Trichterröhre, welche bis in das Wasser reicht, die andere mit einem Gasableitungsrohre Ferrum pulveratum.

Prüfung auf Arsen, Schwefel u. Phosphor.

versehen ist, und fügt dann durch die Trichterröhre allmälig höchstens das fünffache Gewicht (d. h. eine zur Auflösung des Ganzen unzureichende Menge) officineller Salzsäure von 25 pCt. Säuregehalt hinzu und leitet das sich entwickelnde Gas zunächst durch eine sehr verdünnte ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd (10 Gran Salz auf 2 Unzen Wasser und die erforderliche Menge Salmiakgeist, um den Niederschlag wieder zu lösen), und darauf durch eine sehr verdünnte Lösung von Höllenstein (10 Gran auf 2 Unzen Wasser). Eine in ersterer Flüssigkeit entstehende gelbe Trübung verräth Schwefelwasserstoffgas; eine in der letztern Lösung entstehende Schwärzung verräth Arsenwasserstoffgas oder auch Phosphorwasserstoffgas. Im ersteren Falle enthält die Flüssigkeit neben überschüssigem Silbersalze arsenige Säure, im zweiten Phosphorsäure. Um erstere zu erkennen, fällt man das Silber durch Salzsäure aus und fügt dann zu dem silberfreien Filtrate Schwefelwasserstoffwasser. Um die letztere zu erkennen, kann die durch etwas Ammoniak etwas alkalisch gemachte Flüssigkeit mit ammoniakalischer Bittersalzlösung geprüft werden.

Prüfung auf Kupfer.

Sobald bei dem vorhergehenden Versuche die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Eisenpulver aufgehört hat, verdünnt man das Ganze mit Wasser, lässt absetzen, giesst dann die klare Flüssigkeit (a) von dem Ungelösten behutsam ab, spült dieses in ein Becherglas ein, lässt von Neuem absetzen und giesst die überstehende klare Flüssigkeit (a) ab. Auf den Rückstand giesst man nun von Neuem $^1/_3$ so viel Salzsäure auf, als zuerst angewandt worden, fügt etwas Salpetersäure zu und lässt das Ganze bei gelinder Wärme eintrocknen. Die zurückgebliebene Salzmasse wird mit heissem destillirten Wasser aufgenommen und filtrirt. Das klare Filtrat darf durch Schwefelwasserstoff keinerlei dunkele Trübung erleiden, welche auf anderweitige fremde Metalle (Blei, Kupfer) hinweisen würde.

Die vermischten salzsauren Flüssigkeiten (a) werden in einem Becherglase ebenfalls mit etwas Salpetersäure

versetzt und bei gelinder Wärme eintrocknen gelassen. Der Rückstand wird mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, zu welcher etwas Aetzammoniak zugesetzt worden, aufgenommen, filtrirt und das Filtrat mit Schwefelammonium geprüft — es darf keine Trübung eintreten. Gegenfalls ist Zink vorhanden. Prüfung auf Zink.

Ferrum Hydrogenio reductum ist ein sehr feines, schwarzes, glanzloses, schweres Pulver, beim Erhitzen an der Luft zu Eisenoxyd verglimmend. Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen, rasch und vollständig löslich unter Entwickelung von fast geruchlosem Wasserstoffgase zu einer blassbläulich-grünen Flüssigkeit, welche auch in verdünntester Lösung durch rothes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt wird. — Geht die Auflösung ohne Gasentwickelung vor sich und ist die Lösung gelb gefärbt — so ist das betreffende Präparat nicht aus Eisenoxyd mittelst Wasserstoffgases reducirtes Eisen, sondern Eisenoxyduloxyd. Ferrum reductum.

Anderweitige Prüfungen können erforderlichen Falls wie bei dem vorhergehenden Präparate ausgeführt werden.

Anm. Beide Arten von Eisenpulver sind als Arzneimittel durch richtig bereitetes Eisenmohr (Eisenoxydoxydul) vollständig ersetzbar und daher ganz überflüssig.

Ferrum chloratum fuscum.

(Ferrum sesquichloratum. Chloretum ferricum.)

$$Fe^2Cl^3 \text{ oder } Fe^2Cl^3 + x\,Aq.$$
$$56 + 106{,}5 = 162{,}5 + x\,Aq.$$

Metallglänzende, irisirende Blättchen, oder dunkelbraune, strahlig-krystallinische, wasserleere Massen, wenn auf trockenem Wege gewonnen, oder orangefarbene, krystallinische, in der Wärme schmelzende Massen von abweichendem Wassergehalt, wenn auf nassem Wege gewonnen. In Wasser, Weingeist und Aether löslich; die wässerige Lösung ist braungelb, röthet Lackmuspapier, wird auch bei grösster Verdünnung durch gelbes Blutlaugensalz tiefblau, durch Silberlösung käsig-weiss gefällt. Charakteristische Kennzeichen.

Eine wässerige Lösung von Eisenchlorid führt in der Preuss. Pharmakopöe (Ed. VII.) den Namen Ferrum sesquichloratum solutum (Liquor ferri sesquichlorati Ph. Bor. ed. VI., Oleum Martis Antiq.); deren specif. Gewicht soll = 1,480—1,484 sein, und der Eisengehalt 15 pCt. betragen. Die chemische Constitution dieses

Präparats ist demnach ausdrückbar durch die Formel: $Fe^2Cl^3 + 210,5$ Aq. = 373.

Ferrum sesquichloratum solutum.

Es ist eine klare, dunkelgelbrothe, schwere Flüssigkeit, von der ein Tropfen, mit mehreren Unzen Wasser verdünnt, diesem die Eigenschaft ertheilt, durch Silberoxydlösung käsigweiss, durch gelbes Blutlaugensalz, nicht aber durch rothes, blau gefällt zu werden.

Behufs weiterer Prüfung verdünnt man etwa 1 Drachme (oder 4 Gramme) mit einigen Unzen (60—80 C. C.) Wasser, giesst die Mischung in ein anderes Gefäss, worin sich eine halbe Unze (15 C. C.) Aetzammoniakflüssigkeit befindet, erwärmt unter Umschütteln, filtrirt, lässt das Filtrat bis auf etwa den vierten Theil verdunsten und prüft diesen Rest auf

feuerbeständige Einmengungen: durch Verdunsten einer kleinen Probe auf Platinblech und Glühen des Rückstandes — es darf nichts zurückbleiben;

fremde Metalle (Kupfer, Zink): durch Vermischen eines Theiles mit etwas Schwefelwasserstoffwasser — es darf weder Trübung noch Fällung eintreten;

Salpetersäure: durch Vermischen eines Theils mit Eisenvitriollösung und nachherigen behutsamen Zusatz von reiner concentrirter Schwefelsäure;

Schwefelsäure: man verdünnt in einem Reagircylinder etwas Chlorbaryumlösung mit Wasser und fügt einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu und dann einige Tropfen von der concentrirten Flüssigkeit — es darf keine Fällung stattfinden.

Die Eisenchloridlösung kann unter Umständen nicht unerhebliche Mengen von Eisenoxyd oder von Chlorwasserstoffsäure enthalten. Das erstere erkennt man daran, dass das Präparat mit dem mehrfachen Gewichte stärksten Weingeist keine dauernd klare Mischung liefert; die zweite ergiebt sich, wenn man etwas von dem Präparat mit Wasser verdünnt, mit einem Uebermaass von dreibasischem phosphorsauren Kalk ($3CaO,PO^5 2HO$) kalt digerirt und darauf abfiltrirt — das eisenfreie Filtrat reagirt sauer.

Ferrum chloratum viride.

(Ferrum chloratum Ph. Bor.)

$$FeCl + 18-20\ Aq.$$
$$28 + 35{,}5 + 18-20 = 81-83.$$

Blass bläulich-grünes oder gelblich-grünliches, krystallinisches, krümeliges Pulver, in Wasser leicht löslich zu einer etwas trüben Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren eine grüne Farbe besitzt und bei grösster Verdünnung durch aufgelöstes rothes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt, durch Silberoxydlösung käsigweiss gefällt wird. Charakteristische Kennzeichen.

a Wasser: man übergiesst in einem Reagircylinder eine kleine Probe von dem Salze mit etwas Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure — es muss eine klare, blassgrüne Flüssigkeit geben. Neigt sich die Farbe in das Gelbe, so ist zu viel Eisenchlorid vorhanden, dessen gänzliche Abwesenheit übrigens nicht gänzlich vermieden werden kann, auch ohne Belang ist. Verhalten gegen Reagentien.

b. Weingeist: man vermischt die so eben erwähnte Lösung mit der 3–4fachen Menge höchstrectificirten Weingeistes — es darf keine Fällung eintreten, gegenfalls sind in Weingeist unlösliche Salze (z. B. schwefelsaures Eisenoxydul) vorhanden.

c. Schwefelwasserstoff: man löst 20—30 Grane (2 Grmm.) von dem Salz in Wasser auf mit einem Zusatze von etwas Salzsäure und vermischt dann mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf nur eine geringe weisse Trübung eintreten, aber durchaus keine dunkelfarbige.

d. Schwefelammonium: man giesst die vorhergehende weisslich-trübe Mischung in eine Porzellanschaale, kocht auf, fügt ein wenig Salpetersäure zu, fährt mit dem Eindampfen fort, bis eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe mit einer sehr verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz zusammengebracht nicht mehr blau reagirt, verdünnt dann mit etwas Wasser, fügt Salmiakgeist im Ueberschuss hinzu, schüttelt und filtrirt — das Filtrat darf beim Zusatze von etwas Schwefelammonium keine weitere Trübung erleiden.

Eine wässerige Lösung von Eisenchlorür ist unter dem Namen Ferrum chloratum solutum (Liquor ferri chlorati) officinell. Nach der Preussischen Pharmakopöe (Edit. VII.) soll das specif. Gew. = 1,226—1,230 sein, und der Eisengehalt 10 pCt. betragen. Die chemische Constitution des Präparats entspricht somit dem Verhält- Ferrum chloratum solutum.

nisse $FeCl + 216,5\ Aq. = 280$. Es ist eine klare, blassgrüne Flüssigkeit, welche durch Weingeist nicht getrübt, nach vorgängiger starker Verdünnung mit Wasser durch aufgelöstes rothes Blutlaugensalz dunkelblau, durch Silberlösung käsig-weiss gefällt wird. Die nähere Prüfung geschieht wie im Vorhergehenden.

Ferrum cyanatum coeruleum.

(Coeruleum Berolinense.)

Eisencyanür-Cyanid mit veränderlichen Mengen Kalium-Eisencyanürs.

Charakteristische Kennzeichen.

Mehr oder weniger grosse blaue Massen, auf dem frischen Bruche kupferfarben erscheinend, oder feines dunkelblaues Pulver, auf einem Streifen dünnen Eisenblechs oder flachen Porzellanschälchen über der Weingeistlampe erhitzt unter Verbreitung ungefärbter gleichzeitig nach Ammoniak und Blausäure riechender Dämpfe sich zersetzend und zu einer rostfarbenen, stark alkalisch reagirenden Asche verglimmend; in Chlorwasserstoffsäure unlöslich, ebenso auch in officineller Salpetersäure, beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge sich in eine rothbraune Masse verwandelnd.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Chlorwasserstoffsäure: man breitet etwa 10—15 Grane (oder 1 Grmm.) von dem fein zerriebenen Präparate in einem flachen Porzellanschälchen aus, erhitzt über der Weingeistlampe allmälig bis zum Glühen und lässt vollständig verglimmen. Nach dem Erkalten wird der Rückstand in etwas erwärmte Chlorwasserstoffsäure eingetragen — es muss unter schwachem Aufbrausen sich vollständig lösen. Gegenfalls enthält das Präparat fremde, nach solcher Behandlung in Salzsäure unlösliche Einmengungen (z. B. Schwerspath).

b. Schwefelammonium und kohlensaures Natron: die vorstehende salzsaure Lösung wird nach vorgängigem Zusatze von etwas chlorsaurem Kali erhitzt, darauf in zwei Portionen getheilt, die eine Portion in erwärmte verdünnte Aetzkalilösung, die andere in erwärmten verdünnten Salmiakgeist eingetragen; beide alkalische Mischungen werden nach tüchtigem Schütteln filtrirt und beide Filtrate mit einigen Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt — es darf in keinem Falle irgend eine Trübung eintreten, welche auf fremde metallhaltige Einmengung (Blei, Kupfer, Zink) hinweisen würde. Ebenso darf auch die ammoniakalische Mischung durch kohlensaures Natron nicht gefällt werden (alkalische Erden).

Ferrum iodatum saccharatum.

Graulich-weisses oder auch blassgelbliches Pulver, schwach nach Iod riechend, in Wasser vollständig löslich zu einer kaum oder nur wenig gelblich gefärbten Flüssigkeit, welche durch Stärkekleister violettblau, durch aufgelöstes rothes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt wird. Charakteristische Kennzeichen.

Anm. Dieses beim Aufbewahren in undichten Gefässen leicht veränderliche Präparat wird am schnellsten und zweckmässigsten folgendermaassen bereitet. Man übergiesst in einem Kölbchen 3 Gewichtstheile trockenes Iod mit doppelt so viel destillirten Wassers, fügt allmälig unter Umschütteln 1 Gewichtstheil Eisenpulver hinzu, fährt mit dem Umschütteln fort, bis alle braune Farbe verschwunden, filtrirt und süsst das Filter mittelst der Spritzflasche mit wenig Wasser aus. Man giesst hierauf das schwach bläulich-grün gefärbte Filtrat in eine blank gescheuerte Schaale von geschmiedetem Eisenblech, lässt über der Weingeistampe, ohne umzurühren, verdampfen bis ein mittelst eines Spatels herausgenommener Tropfen auf kaltem Porzellan erstarrt. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, nimmt man die Schaale vom Feuer, lässt ein wenig erkalten, rührt dann portionsweise von dem bereit gehaltenen vollkommen ausgetrockneten Milchzucker 15 Gewichttheile hinzu und vollendet endlich die Mischung in einem passenden Mörser. Das also bereitete Präparat stellt ein graulich-weisses Pulver dar und giebt mit Wasser eine farblose Lösung. — Den Milchzucker in der Eiseniodürflüssigkeit zu lösen und das Ganze dann zu verdunsten, ist durchaus unpraktisch, indem hierbei der Milchzucker mehr oder weniger in unkrystallisirbaren Schleimzucker übergeführt wird und die Masse in Folge dessen sehr schwierig auszutrocknen ist. Bereitung.

Zuckerfreies Eiseniodür erhält man, wenn die Eiseniodürflüssigkeit in der Eisenblechschaale in der oben angegebenen Weise so weit verdunstet wird, bis ein herausgenommener Tropfen auf kaltem Porzellan erstarrt, das Ganze dann auf ein kaltes Eisenblech ausgegossen wird, nach dem Erstarren schnell in Stücken zerschlagen und sogleich in ein wohl ausgetrocknetes Glas mit gut schliessendem Stöpsel gebracht wird.

Ferrum oxydatum.

$Fe^2O^3 = 80.$

Ein sehr feines rothes Pulver, welches beim Erhitzen in einem Reagircylinder keine Veränderung erfährt, auch kein Wasser abgiebt; in erwärmte officinelle Chlorwasserstoffsäure eingetragen, wird es vollständig aufgelöst zu einer gelb gefärbten Charakteristische Kennzeichen.

Flüssigkeit, welche auch bei grösster Verdünnung durch aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt wird. — Destillirtes Wasser, verdünnte Essigsäure, aufgelöstes kohlensaures Ammoniak, verdünnte Aetzkalilösung damit erwärmt dürfen daraus nichts aufnehmen, was bei beiden ersteren durch Verdunstenlassen der abfiltrirten Flüssigkeiten, bei beiden letztern durch Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser und nachheriges Ansäuern mit Salzsäure erkannt werden kann.

Ferrum oxydatum aceticum solutum.

(Liquor Ferri acetici.)

$$Fe^2O^3 2\bar{A}c + 518\ Aq.$$
$$80 + 102 + 518 = 700.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, dunkelbraunrothe Flüssigkeit, welche besonders beim Erwärmen stark nach Essigsäure riecht, und wovon ein Tropfen nach vorgängigem Zusatze eines Tropfens Salzsäure vielem Wasser die Eigenschaft ertheilt, durch aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt zu werden.

Specifisches Gewicht: 1,134—1,138 bei 15° C.

Verhalten gegen Reagentien.

Aetzammoniak: man verdünnt eine Probe (1 Drachme oder 4 Grmm.) mit destillirtem Wasser, erwärmt, fügt Aetzammoniakflüssigkeit in Ueberschuss hinzu, schüttelt und filtrirt. Das Filtrat darf durch Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Reaction erfahren, und beim Verdunsten keinen merklichen Rückstand zurücklassen. — Eine dunkele Trübung oder Fällung des Filtrats, welche durch etwas freie Salzsäure nicht verschwindet, würde auf Kupfer, ein klebriger, bei stärkerem Erhitzen verkohlender Rückstand auf eine Fruchtsäure oder auf Zucker hinweisen, welche bei nicht allzugrosser Menge die vollständige Fällung des Eisenoxyds keinesweges verhindern.

Durch Verdunstenlassen der vorstehenden essigsauren Eisenoxydlösung auf flachen Tellern bei sehr gelinder Wärme erhält man das trockene essigsaure Eisenoxyd (Ferrum oxydatum aceticum siccum = $Fe^2O^3 2\bar{A}c,HO$ = 191), ein glänzendes, braunrothes Pulver, nach Essigsäure riechend, besonders beim Erwärmen; auf Platinblech erhitzt, entzündliche Dämpfe ausgebend und braunschwarzes Eisenoxyd zurücklas-

send; in Wasser langsam, aber fast vollständig zu einer braunrothen Flüssigkeit löslich, welche mit Weingeist ohne Trübung mischbar ist.

Ferrum oxydatum hydricum.

(Ferrum oxydatum fuscum.)

Charakteristische Kennzeichen.

Sehr feines rothbraunes Pulver, aus Eisenoxydhydrat mit einem kleinen Rückhalt an Ammoniak bestehend. Beim Erhitzen in einem trockenen Reagircylinder Wasser, welches blaues Lackmuspapier nicht röthen darf, abgebend, dabei etwas röther werdend, sonst aber keine weitere Veränderung erleidend. Beim Uebergiessen und Erwärmen mit officineller Chlorwasserstoffsäure unter schwachem Brausen zu einer gelben Flüssigkeit sich lösend, welche nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser durch gelbes und durch rothes Blutlaugensalz gebläuet wird.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man kocht in einem Kochpfännchen etwa 20—30 Grane (1—2 Grmm.) von dem Präparate mit destillirtem Wasser aus, filtrirt und lässt das Filtrat in einem Schälchen vesdunsten — es darf kein erheblicher Rückstand zurückbleiben, gegenfalls ist das Präparat nicht hinreichend ausgesüsst.

b. Ammoniak: man digerirt in einem Kölbchen 20—30 Grane (1—2 Grmm.) von dem Präparate mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak unter öfterem Umschütteln in gelinder Wärme und filtrirt — das Filtrat darf nicht im Geringsten bläulich erscheinen, auch nachdem es mit Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt worden, durch einige Tropfen aufgelösten Blutlaugensalzes nicht geröthet werden — gegenfalls ist das Präparat kupferhaltig.

c. Salpetersaures Silberoxyd: man übergiesst in einem kleinen Tiegel oder Schälchen aus geschmiedetem Eisen etwa 20—30 Grane (1—2 Grmm.) von dem Pulver mit der 10fachen Menge Aetzkaliflüssigkeit, welche von Schwefelsäure und Chlor frei ist, fügt ein wenig reinen Salpeter hinzu, lässt über der Weingeistlampe

unter Umrühren eintrocknen, erhitzt zuletzt allmälig bis zum Glühen und lässt dann erkalten. Die Masse wird mit reinem Wasser ausgekocht, die Abkochung filtrirt, das Filtrat mit verdünnter Essigsäure bis zum sehr geringen Vorwalten der Säure behutsam versetzt und darauf wenig aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd zugefügt — es darf keine röthliche Trübung eintreten, welche auf Arsensäure hinweisen würde.

Prüfung auf Arsen und

d. Schwefelwasserstoff: die im Vorhergehenden gewonnene silberhaltige Mischung wird Behufs der Entfernung des Silbers mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt, erwärmt, filtrirt, darauf mit Aetzammoniak alkalisch gemacht und endlich Schwefelwasserstoffwasser zugefügt — es darf keine weisse Trübung sich einstellen, gegenfalls ist das Präparat zinkhaltig.

Zink.

Anm. In der sechsten Ausgabe der preuss. Pharmakopöe war unter dem Namen Ferrum hydricum in Aqua als Antidot bei Arsenikvergiftungen ein Präparat aufgenommen, welches aus ungetrocknetem, in Wasser suspendirtem amorphen Eisenoxydhydrat bestand. Die neueste Ausgabe der Pharmakopöe enthält dieses Präparat nicht, sondern an dessen Stelle und unter gleichem Namen ein Gemisch aus Eisenoxydhydrat, Magnesiahydrat, salzsaurer Magnesia und Wasser. Durch den Gehalt an salzsaurer Magnesia ist diese Mischung auch geeignet, bei Vergiftungen durch alkalische arsenikalische Präparate (z. B. Solutio Fowleri, Aqua arsenicalis Pearson, Kali arsenicum Macqueri) wirksam zu sein. Wirksamer als die salzsaure Magnesia in letzter Beziehung ist übrigens die essigsaure Magnesia, daher zur Darstellung des Präparats die essigsaure Eisenoxydlösung der Eisenchloridlösung vorzuziehen sein dürfte. Das Präparat soll übrigens nicht vorräthig gehalten, sondern in vorkommenden Fällen ex tempore durch Zusammengiessen von zwei Mischungen, die eine von 30 Th. Eisenchloridlösung (oder 60 Th. essigsaurer Eisenoxydflüssigkeit) und Wasser, die andere von 7 Th. gebrannter Magnesia und Wasser, bereitet werden, weil Erfahrungen vorliegen, dass in Wasser suspendirtes amorphes Eisenoxydhydrat im Laufe der Zeit in den dichtern krystallinischen Zustand übergeht und in Folge dessen seine säureabsorbirende Wirksamkeit der arsenigen Säure gegenüber einbüsst. Da nun in den meisten Fällen, wo man des Präparats bedarf, Gefahr im Verzug ist, das sorgfältige Zerrühren der gebrannten Magnesia mit dem Wasser aber doch eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, so dürfte es jedenfalls sehr zweckmässig sein, mindestens die Magnesia-Mischung

Ferrum hydricum in Aqua.

(Magnesia usta in aqua) vorräthig zu halten, so dass es nur des Zusammengiessens bedürfte.

Ferrum oxydato-oxydulatum.

(Aethiops martialis.)

Charakteristische Kennzeichen.

Schwarzes oder braunschwarzes, schweres, sehr feines Pulver, im Wesentlichen aus Eisenoxyd-Oxydul in abweichenden Verhältnissen,*) je nach der Bereitungsweise, bestehend; beim Erhitzen auf Platinblech zu rothem Eisenoxyd verglimmend, in Chlorwasserstoffsäure ohne Gasentwickelung vollständig löslich zu einer gelblichen Flüssigkeit, worin auch bei grosser Verdünnung gelbes und rothes Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag hervorbringen.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man kocht in einem Kochpfännchen 20—25 Gran (1—2 Grmm.) mit 1—2 Unzen (30—50 C. C.) destillirtem Wasser aus, filtrirt und lässt das Filtrat verdunsten — es darf kein Rückstand verbleiben, gegenfalls ist das Präparat nicht hinreichend ausgesüsst.

b. Chlorwasserstoffsäure: man giesst in einen Reagircylinder oder in ein Kölbchen ungefähr eine Drachme (4 Grmm.) reine officinelle Chlorwasserstoffsäure, erwärmt etwas und setzt in kleinen Portionen von dem Präparate hinzu, so lange noch eine vollständige Auflösung stattfindet — die ersten Portionen müssen vollständig und ohne Gasentwickelung aufgenommen werden, gegenfalls sind in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Einmengungen und — bei Gasentwickelung — metallisches Eisen vorhanden, wie beides z. B. mit dem durchaus arzneilich unbrauchbaren Präparate der älteren preussischen Pharmakopöe (Ferrum oxydulatum nigrum) der Fall ist.

c. Schwefelwasserstoff: die im Vorhergehenden gewonnene salzsaure Auflösung wird mit einem kleinen Zusatze von chlorsaurem Kali aufgekocht, dann mit Wasser verdünnt, in erwärmten verdünnten Salmiakgeist unter Umschütteln eingetragen, darauf filtrirt und zu dem ammoniakalischen Filtrate, welches vollkommen farblos sein muss, etwas Schwefelammonium zugefügt — es darf keinerlei Trübung eintreten. Eine weisse Trübung würde auf Zink, eine dunkele auf Kupfer hinweisen. Ebenso darf auch die mit Schwefelammonium erfolglos geprüfte Flüssigkeit bei nachherigem Zusatze von kohlensaurem Natron und Erwärmen keine Fällung erfahren.

Hydratisches Eisenoxydoxydul.

*) Das Schacht'sche Präparat (Supplementum Pharmacopoeae borussicae) ist bei richtiger Bereitung $FeO\,Fe^2O^3 + Aq$. Man löst zu diesem Behufe 1 Th. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul in der doppelten Menge heissen Wassers, fügt

dazu 5 Th. schwefelsaure Eisenoxydlösung von 1,33 spec. Gew., filtrirt und giesst die Mischung in einem dünnen Strahle und unter stetem Umrühren in ein Gemisch aus 5 Th. offic. Salmiakgeist und 45 Th. destillirt. Wasser. Nachdem man sich überzeugt, dass das Ammoniak etwas vorwaltet, lässt man absetzen, giesst ab, sammelt den Niederschlag auf einem doppelten leinenen Seihetuche mit dazwischen gelegtem Fliesspapier, wäscht gut aus, und lässt dann auf einer Thonplatte bei gelinder Wärme trocken werden. — Es ist übrigens viel zweckmässiger, anstatt des Salmiakgeist eine Lösung von ebensoviel krystallisirtem kohlensauren Natron anzuwenden, diese in einem blanken eisernen Kessel zu erhitzen und dann, ohne das Sieden zu unterbrechen, die Eisenoxyd-Oxydullösung in einem dünnen Strahle unter stetem Umrühren einzutragen. Zuletzt prüft man, ob das Gemisch alkalisch reagirt, gegenfalls ist es nöthig, schnell nachträglich noch etwas von der alkalischen Lösung zuzufügen. Das Präparat wird in dieser Weise weniger gallertartig, daher besser colirbar gewonnen.

Dessen zweckmässige Bereitung.

Ferrum oxydato-oxydulatum arsenicum.

$$FeO, Fe^2O^3AsO^5 + 6HO$$
$$36 + 80 + 115 + 54 = 285.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Graugrünliches Pulver; in einem Probircylinder erhitzt, zunächst Wasser, dann ein weisses krystallinisches Sublimat (arsenige Säure) liefernd und zu einem schwarzen Rückstand zusammensinternd; in Wasser unlöslich, in Chlorwasserstoffsäure zu einer gelblichen Flüssigkeit löslich, welche nach der Verdünnung mit Wasser sowohl durch gelbes als auch durch rothes Blutlaugensalz blau gefärbt wird. Mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht und dann filtrirt, liefert es ein Filtrat, worin nach der Neutralisation mit Salpetersäure Silberoxydlösung einen ziegelrothen, ammoniakalische Bittersalzlösung einen weissen Niederschlag veranlassen.

Ferrum oxydato-oxydulatum phosphoricum.

(Ferrum phosphoricum coeruleum.)

$$FeO, Fe^2O^3PO^5 + 6HO$$
$$36 + 80 + 71 + 54 = 241.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Sehr feines graublaues Pulver; in einem Probircylinder erhitzt, giebt es nur Wasser ab, sintert zusammen und wird schwarz. In Wasser unlöslich, beim Zusatze von Chlorwasser-

stoffsäure wird es zu einer gelblichen Flüssigkeit gelöst, worin gelbes und rothes Blutlaugensalz auch nach vorgängiger grosser Verdünnung blaue Niederschläge hervorbringen. Wird etwas davon mit einer Lösung von reinem kohlensauren Natron gekocht und filtrirt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche nach der Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure durch salpetersaure Silberoxydlösung gelb, durch eine ammoniakalische Bittersalzlösung weiss gefällt wird.

Verhalten gegen Reagentien.

Schwefelwasserstoff: man löst etwa 10 15 Grane (1 Grmm.) von dem Pulver in Chlorwasserstoffsäure auf und versetzt die Lösung mit einer reichlichen Menge gesättigten Schwefelwasserstoffwassers, so dass nach starkem Schütteln der Geruch desselben vorwaltet — es darf auch nach längerer Zeit keine andere als eine reine weisse Trübung (Schwefel) entstanden sein; gegenfalls sind fremde Metalle vorhanden.

Ferrum oxydatum phosphoricum.

(Ferrum phosphoricum album.)

$$Fe^2O^3PO^5 + 4HO$$
$$80 + 71 + 36 = 187.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses geruchloses Pulver; im Platinlöffel erhitzt, sintert es zusammen und wird braun; in Wasser unlöslich, ebenso auch in einer Auflösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit nach vorgängiger schwacher Ansäuerung durch Salzsäure beim Zusatze von aufgelöstem gelben Blutlaugensalz nicht gebläuet wird (Unterschied vom pyrophosphorsauren Eisenoxyd); löslich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu einer gelben Flüssigkeit, welche auch bei grosser Verdünnung durch gelbes Blutlaugensalz blau gefällt wird, nicht aber durch rothes. Mit einer Lösung von reinem kohlensauren Natron gekocht wird es rothbraun, giebt aber ein fast farbloses Filtrat, welches mit verdünnter Essigsäure bis zur schwachen sauren Reaction versetzt durch Silberoxydlösung gelb, durch ammoniakalische Bittersalzlösung weiss gefällt wird; der letztere Niederschlag wird durch Salmiaklösung nicht aufgenommen. Die salzsaure Lösung darf beim Vermischen mit überschüssigem guten Schwefelwasserstoffwasser keine andere als eine rein weisse Trübung (Schwefel) erleiden. Die durch Kochen mit verdünnter Kalilösung und nachheriges Filtriren gewonnene alkalische Flüssigkeit darf durch Schwefelammonium gar nicht verändert werden — eine weisse Trübung in solchem Falle würde auf Zink hinweisen.

Ferrum oxydatum pyrophosphoricum.

$$2Fe^2O^3\,3bPO^5\,9HO$$
$$160 + 216 + 81 = 457.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses geruchloses Pulver; im Platinlöffel geglüht, sintert es zusammen, bleibt aber weiss. Wasser nimmt nichts davon auf, wird es aber mit einer wässerigen Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron eine zeitlang geschüttelt, dann abfiltrirt, das Filtrat mit etwas Salzsäure schwach angesäuert, darauf aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz zugefügt, so färbt sich die Mischung blau (Unterschied vom gewöhnlichen phosphorsauren Eisenoxyd). Von Salzsäure wird es zu einer gelben Flüssigkeit gelöst, welche auch nach grosser Verdünnung mit gelbem Blutlaugensalz eine blaue Reaction giebt. Mit einer Auflösung von kohlensauren Natron gekocht, nimmt es eine rothbraune Farbe an und giebt auch ein ebenso gefärbtes Filtrat, welches bei schwacher Uebersättigung mit verdünnter Essigsäure fast farblos wird und hierauf durch Silberlösung eine weisse Fällung erleidet (weiterer wesentlicher Unterschied von gewöhnlichem phosphorsauren Eisenoxyd).

Ferro-Natrum pyrophosphoricum.

Wird zu einer kalt gesättigten Lösung von pyrophosphorsaurem Natron unter stetem Umschütteln eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welche aber durchaus keine freie Säure enthalten darf, oder eine verdünnte Lösung von sublimirtem Eisenchlorid allmälig zugefügt, bis der entstehende weisse Niederschlag beim Umschütteln nicht mehr verschwindet, und die Flüssigkeit dann von der geringen Menge ungelösten Niederschlages abfiltrirt, so stellt das Filtrat den sogenannten Liquor Ferro-Natri pyrophosphorici dar, eine klare farblose Flüssigkeit von schwach salzigem, aber nicht eisenhaftem Geschmacke, schwach alkalischer Reaction, welche durch Blutlaugensalz, Rhodankalium und kohlensaure Alkalien nicht verändert, durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schwärzlich-grün, durch Gallustinctur violett gefärbt und gefällt wird. Nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure bringt gelbes Blutlaugensalz eine blaue Färbung und Fällung hervor. — Das Mittel wird am zweckmässigsten ex tempore bereitet, jedenfalls aber unter Vermeidung von Eisenlösungen, welche freie Säure enthalten, da das pyrophosphorsaure Eisenoxyd hierdurch leicht in unlösliches gewöhnliches phosphorsaures Eisenoxyd übergeführt wird.

Das pyrophosphorsaure Eisenoxyd-Natron wird auch in trockener Form (Natrum ferrico-pyrophosphoricum siccum) angewandt, und zu diesem Zwecke entweder durch Eintrocknen einer mit frisch bereitetem pyrophosphorsauren Eisenoxyd in Ueberschuss digerirten und dann filtrirten Lösung von pyrophosphorsaurem Natron auf flachen Schüsseln in gelinder Wärme,

oder durch Fällen der concentrirten Lösung mit Weingeist bereitet. Es stellt zerrieben ein gelblich-weisses Pulver dar, welches in Wasser zu einer weisslich-trüben Flüssigkeit löslich ist. Die filtrirte Lösung verhält sich gegen Reagentien wie im Vorhergehenden angegeben. Höllensteinlösung bringt darin eine weisse Trübung hervor; wird aber die Flüssigkeit vorher mit etwas Salpetersäure versetzt, sodann 5—6 Minuten lang erhitzt, hierauf Höllensteinlösung zugefügt und nun verdünnter Salmiakgeist bis zur Neutralisation der freien Säure zugetröpfelt, so findet jetzt eine gelbe Trübung statt. — Das durch Fällung mit Weingeist gewonnene und dann bei + 100° C. getrocknete Präparat hat nach Fleitmann und Henneberg die Zusammensetzung $2(2NaO,bPO^5) + 2Fe^2O^3 3bPO^5 + 7HO$.

Ferrum oxydatum sulfuricum solutum.

$$Fe^2O^3 3SO^3 + 546\ Aq.$$
$$80 + 120 + 546 = 746.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Klare bräunlich-gelbliche Flüssigkeit, wovon ein Tropfen mit mehreren Unzen Wasser, denen einige Tropfen Salzsäure zugesetzt worden, verdünnt, diesen die Eigenschaft ertheilt, durch Chlorbaryumlösung weiss, durch aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz blau gefällt zu werden.

Specifisches Gewicht: 1,33. Es enthält dann 7½ pCt. Eisen, demnach halb so viel als das officinelle Ferrum sesquichloratum solutum Ph. Bor. Ed. VII.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Aetzammoniak: man verdünnt etwa 2 Drachmen (oder 8 Grmm.) mit einigen Unzen (60—80 C. C.) Wasser, giesst die Mischung in ein anderes Gefäss, worin sich ½ Unze (15 C. C.) Aetzammoniakflüssigkeit befindet, erwärmt, filtrirt und prüft das Filtrat auf

feuerbeständige Einmengungen: durch Verdunsten einer kleinen Probe auf Platinblech und Glühen des Rückstandes;

fremde Metalle (Zink, Kupfer): durch Vermischen eines Theiles mit Schwefelwasserstoffwasser — es darf keine Färbung oder Trübung eintreten;

Salpetersäure: durch Vermischen eines Theils mit Eisenvitriollösung und nachherigen Zusatz von reiner concentrirter Schwefelsäure — es darf weder Röthung noch Bräunung sich zeigen;

Salzsäure: mittelst verdünnter Silberoxydlösung nach vorgängigem Zusatze von etwas reiner Salpetersäure — es darf keine Trübung stattfinden.

b. Phosphorsaurer Kalk: man zerrührt etwas dreibasischen phosphorsauren Kalk ($3CaO,PO^5 + Aq.$) oder an dessen Stelle das entsprechende Magnesiasalz mit Wasser, fügt von dem vorher mit Wasser verdünnten Präparate hinzu, schüttelt eine kurze Weile und filtrirt — das Filtrat darf gar nicht oder nur höchst unbedeutend blaues Lackmuspapier röthen.[1])

Bereitung. Anm. 1. Die Darstellung von flüssigem schwefelsauren Eisenoxyd, welches von freier Säure vollkommen frei ist, gelingt leicht, wenn man wie folgt verfährt: man löst in einer mit Drath umstrickten geräumigen Porzellanschaale, welche nur zur kleineren Hälfte von den darin zu behandelnden Substanzen angefüllt wird, 28 Gewth. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul in 40 Th. heissen Wassers auf, fügt 5 Gewth. reine concentrirte Schwefelsäure und 7½ Gewth. officinelle Salpetersäure hinzu, rührt und stellt die Schaale auf mässiges Feuer. Man setzt das Erwärmen ohne umzurühren fort, bis die Flüssigkeit über und über aufzuschäumen beginnt, nimmt dann die Schaale vom Feuer ab und giesst, wenn nothwendig, von bereit gehaltenem destillirten Wasser in die Mitte ein, um die eingetretene heftige Reaction zu mildern und so ein etwaiges Uebersteigen zu verhindern. Sobald das Aufschäumen aufgehört und die vorher dunkelfarbige Flüssigkeit eine helle röthlich-gelbe Farbe angenommen hat, prüft man mittelst einer sehr verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz, ob alles Eisenoxydul beseitigt ist. Dies wird mehrentheils der Fall sein. Man stellt die Schaale von Neuem aufs Feuer, fügt, um die zurückgebliebene Salpetersäure zu entfernen, unter Umrühren von einer bereit gehaltenen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul allmälig hinzu, so lange dadurch Aufschäumen veranlasst wird, oder bis eine mittelst eines hineingetauchten Glasstabes herausgenommene Probe mit einem Tropfen einer verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz zusammengebracht auf Eisenoxydul schwach reagirt. Man lässt erkalten und verdünnt mit Wasser bis zum richtigen specif. Gewichte. Das Präparat, auf diese Weise bereitet, besitzt eine röthlich-gelbe Farbe, ist vollkommen frei von Salpetersäure und freier Schwefelsäure, enthält vielmehr etwas überschüssige Base, und ist daher zur Darstellung von Ferrum oxydatum pyrophosphoricum, ebenso von Ferro-Natrum pyrophosphoricum solutum vollkommen geeignet.

Ferrum oxydulatum lacticum.

$$FeO\,\bar{L}\,3HO$$
$$36+81+27 = 144.$$

Charakteristische Kennzeichen. Gelblich- oder grünlich-weisses krystallinisches Pulver, auf Platinblech erhitzt unter Verbreitung eines eigen-

thümlichen brenzlichen Geruches verkohlend, dann verbrennend unter Zurücklassung von rothem Eisenoxyd; in Wasser zu einer mehrentheils etwas trüben gelbgrünlichen oder grünlichgelben Flüssigkeit löslich, welche, nachdem sie klar filtrirt worden, durch rothes Blutlaugensalz auch bei grosser Verdünnung blau gefärbt, durch aufgelöstes essigsaures Bleioxyd nicht gefällt wird (Abwesenheit von Schwefelsäure, Salzsäure, Wein-, Citron- und Aepfelsäure).

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: man erhitzt etwas von dem Präparat in einem eisernen Schälchen bis zur vollständigen Verkohlung, kocht den Rückstand mit destillirtem Wasser aus und filtrirt — das Filtrat darf nicht alkalisch reagiren, überhaupt beim Verdunsten keinen Rückstand zurücklassen.

b. Aetzkalilösung: man löst etwa 10 Grane (1 Grmm.) in einer Unze (oder 30 C. C.) Wasser unter Erwärmung auf, versetzt dann mit Aetzkalilösung bis zur alkalischen Reaction, schüttelt wohl um, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Fehling'scher Kupferoxydlösung — es darf keine Coagulation (Gummi), und beim Erwärmen keine Abscheidung von rothem Kupferoxydul (Milchzucker) eintreten. Oder man versetzt das alkalische Filtrat mit Schwefelsäure bis zu stark saurer Reaction und lässt dann auf einer flachen Porzellanschaale oder Untertasse bei der Temperatur des kochenden Wassers eintrocknen — es darf keine Verkohlung (Gummi, Zucker) eintreten.

Ferrum oxydulatum sulfuricum.

$$FeO\,SO^3,HO + 6HO$$
$$36 + 40 + 9 + 54 = 139.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Durchsichtige, blassbläulich-grüne, rhomboidische Krystalle, welche bei längerer Aufbewahrung leicht oberflächlich rostfarbig werden, oder, wenn durch Fällung mittelst Weingeistes gewonnen, blassbläulich-grünliches krystallinisches Pulver, welches auch bei längster Aufbewahrung unverändert bleibt. In Wasser zu einer ge-

wöhnlich etwas trüben Flüssigkeit löslich, welche nach dem Filtriren fast farblos oder nur sehr wenig bläulichgrünlich gefärbt erscheint, und worin auch bei grosser Verdünnung rothes Blutlaugensalz einen tiefblauen, Chlorbaryumlösung einen weissen Niederschlag veranlassen.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Schwefelwasserstoff: man löst etwa 100 Grane (6 Grmm.) von dem Präparate in der doppelten Menge heissen Wassers auf, fügt ein wenig verdünnte Schwefelsäure hinzu und vermischt dann diese Lösung in einem verschliessbaren Glase mit der 3—4fachen Menge guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf auch nach längerer Zeit keine andere als eine geringe weisse Trübung (Schwefel) sich zeigen. Eine farbige Trübung würde auf anderweitige fremde Metalle (z. B. Kupfer) hinweisen.

b. Schwefelammonium: die vorhergehende durch Schwefelwasserstoff nicht veränderte, oder von dem Niederschlage durch Filtration getrennte Flüssigkeit wird in einer kleinen Porzellanschaale zunächst aufgekocht, um den Schwefelwasserstoff auszutreiben, darauf werden 20 Grane (1 Grmm.) concentrirte reine Schwefelsäure und doppelt soviel officinelle Salpetersäure zugesetzt und das Ganze zur Trockene oder fast zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, zu der Lösung unter Umrühren Salmiakgeist zugetröpfelt, bis der Niederschlag dauernd bleibt, darauf anderthalbmal soviel krystallisirtes essigsaures Natron zugefügt, als von dem Eisenoxydulsalze zum Versuche verwandt worden, das Ganze mit Wasser verdünnt, aufgekocht und siedendheiss filtrirt. Das Filtrat wird mit einem Uebermaasse von Aetzammoniak versetzt, nöthigenfalls abermals filtrirt, und zu dem Filtrate nun etwas Schwefelammonium zugefügt — eine weisse Trübung giebt das Vorhandensein von Zink (oder Mangan) zu erkennen.

Glycerinum.

$C^6H^8O^6 + 4—5$ Wasser.

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose oder nur sehr wenig gelblich gefärbte, geruchlose, neutrale, syrupige Flüssigkeit; auf Platinblech

getröpfelt und über der Weingeistlampe erhitzt ohne allen Rückstand verbrennlich; mit Wasser, Weingeist und ätherhaltigem Weingeist mischbar.

Specifisches Gewicht: 1,23 — 1,25.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Reagenspapier: man verdünnt etwas mit der doppelten Menge destillirten Wassers und prüft die Lösung mit blauem und rothem Reagenspapier — es darf weder eine sauere noch eine alkalische Reaction sich zeigen.

b. Schwefelwasserstoff: man versetzt die vorstehende wässerige Lösung mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf keinerlei Trübung oder Färbung eintreten, welche auf Metallgehalt hinweisen würde.

c. Weingeist: man übergiesst etwas von dem Präparate mit der 4 - 6fachen Menge höchst rectificirten Weingeistes und schüttelt gut untereinander — die Mischung darf nicht trübe erscheinen (Gummi, Gyps), auch portionsweise mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und aufgelösten salpetersauren Silberoxyds versetzt in dem einen und in dem andern Falle nicht getrübt werden, was zusammen auf Chlorcalcium deuten würde.

d. Kali: man verdünnt in einem Reagircylinder etwas Aetzkalilösung mit Wasser, fügt von dem fraglichen Präparate hinzu und erwärmt — es darf keine Bräunung eintreten, was auf eine Beimengung von Glycose hinweisen würde.

e. Schwefelsaure Kupferoxydlösung: man versetzt die im Vorhergehenden ungebräunt gebliebene alkalische Mischung mit einigen Tropfen aufgelösten Kupfervitriols und erwärmt gelinde — es darf keine Ausscheidung von rothem Kupferoxydul stattfinden (Stärkegummi oder Dextrin).

f. Schwefelsäure: man bringt einen Tropfen von dem Präparate auf eine weisse Untertasse oder den umgekehrten Deckel eines Porzellantiegels, fügt einen Tropfen

verdünnter Schwefelsäure hinzu und setzt die Tasse oder den Deckel auf ein Gefäss, worin Wasser im Sieden erhalten wird — es darf keine Schwärzung stattfinden (Rohrzucker).

Graphites praeparatus.

Charakteristische Kennzeichen.

Feines, fettig anzufühlendes, aus Schüppchen bestehendes, glänzendes schwarzes Pulver, auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt keine Veränderung erleidend und nur äusserst schwer verbrennlich. Officinelle Salzsäure, der ein wenig Salpetersäure zugefügt worden, damit erwärmt, darf nichts daraus aufnehmen, was man daran erkennt, dass die mit etwas Wasser verdünnte Mischung durch Filtriren eine Flüssigkeit liefert, welche farblos oder fast farblos ist, beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers weder bald noch nach längerer Zeit eine farbige Trübung erleidet, und auch bei nachherigem Zusatze von kohlensaurem Natron zu der noch schwefelwasserstoffhaltigen Mischung nicht gefällt wird.

Hydrargyrum.

$Hg = 100.$

Charakteristische Kennzeichen.

Schwere, silberglänzende, metallische Flüssigkeit, weisses Papier nicht beschmutzend; in einem Porzellantiegel in freier Luft über der Weingeistlampe erhitzt, ohne allen Rückstand verflüchtigbar.

Hydrargyrum amidato-bichloratum.

Hg^2, Cl, N, H^2

$200 + 35{,}5 + 14 + 2 = 251{,}5.$

$HgCl + HgNH^{2*}) = 251{,}5.$

Charakteristische Kennzeichen.

Sehr weisse, leicht zerreibliche, zusammengebackene, mehr oder weniger grobe Stücken oder schweres weisses Pulver; in Wasser unlöslich, leicht und vollständig löslich in gelind erwärmter verdünnter reiner Salpetersäure zu einer Flüssigkeit, wovon etwas auf blankes Kupferblech getröpfelt zunächst eine Schwärzung und darauf eine scheinbare Versilberung des letztern hervorruft, und

welche mit verdünnter Silberoydlösung versetzt reichlich weiss gefällt wird. In einem Reagircylinder mit etwas reiner Aetzkalilauge übergossen und erwärmt, färbt es sich gelb und entwickelt Ammoniak, welches durch den Geruch wahrgenommen werden kann.

Verhalten gegen Reagentien.

Wärme: man bringt etwas von dem Präparate in einen etwas engen Reagircylinder und erhitzt über der Weingeistlampe — es muss vollständig verdampfen, ohne vorher zu schmelzen. Eine unvollständige Verdampfung (Sublimation) würde feuerbeständige Einmengungen, eine vorangehende Schmelzung die Darstellung nach der ältern Methode mit Anwendung von Salmiak zu erkennen geben.

Chemische Constitution.

*) Diese Formel drückt die chemische Constitution aus, welche dem von der preuss. Pharmakopöe gewählten Namen entspricht. Deren factische Richtigkeit kann aber nicht bewiesen werden, und noch mehrere andere sind in gleichem Maasse berechtigt, z. B. α) $HgCl,N^{H^2}_{Hg}$, Monomercur-ammoniakalisches Quecksilberchlorid; β) $N^{H^2}_{Hg^2}Cl$, d. h. Dimercur-Ammoniumchlorid; γ) $HgCl,NH^4Cl + NHg^3$, d. h. Trimercur-ammoniakalisches Ammonium-Quecksilberchlorid; δ) $NH^3(HgCl,NH^3 + 2HgCl,NHg^3)$, d. h. eine ammoniakalische Verbindung von Quecksilberchloridammoniak mit Trimercur-ammoniakalischem Diquecksilberchlorid. Zu Gunsten derletztern Ansicht können, ungeachtet ihrer grossen Complicität, sogar sehr gewichtige Gründe angeführt werden. Alle Componenten sind in isolirter Form bekannt, und das Verhalten des Präparats in der Wärme ist derselben durchaus entsprechend. Es entweicht zuerst Ammoniak, dann abermals Ammoniak und es sublimirt $\frac{1}{2}(2HgCl,NH^3)$, es bleibt als Rückstand $2HgCl,NHg^3$, welches bei weiterem Erhitzen in Quecksilberchlorür, metallisches Quecksilber und Stickgas zerfällt. Hieraus geht hervor, wie misslich es ist, für derartige heroische Arzneimittel in Pharmakopöen Benennungen einzuführen, welche auf hypothetisch-individuelle, daher auch veränderliche Ansichten sich gründen. Der alte Name Mercurius praecipitatus albus corrosivus (zum Unterschied von durch Fällung gewonnenem Calomel) ist unzweideutig und von allen theoretischen Ansichten in Betreff der chemischen Constitution unabhängig. Das in der preuss. Pharmakopöe eingeführte Synonym: Hydrochloras ammoniacus cum Oxydo hydrargyrico konnte übrigens füglich weggelassen werden, da es auf das mittelst Salmiakgeist gewonnene Präparat, welches keinen Sauerstoff enthält, durchaus unanwendbar und factisch irrthümlich ist.

Hydrargyrum bromatum mite.

$Hg^2Br = 280.$

Charakteristische Kennzeichen.

Das dem Quecksilberchlorür (Calomel) entsprechende Quecksilberbromür ist dem erstern im äussern Ansehn und im Verhalten beim Erhitzen, gegen alkalische Flüssigkeiten und Säuren ähnlich, davon jedoch darin unterschieden, dass es, in Chlorwasser eingetragen und damit geschüttelt, zunächst eine gelbe Flüssigkeit liefert, welche, abgegossen und mit Chloroform geschüttelt, letzteres gelb färbt.

Hydrargyrum bromatum corrosivum.

$HgBr = 180.$

Charakteristische Kennzeichen.

Das dem Quecksilberchlorid (Mercurius corrosivus) entsprechende Quecksilberbromid, beim Erhitzen in einem Reagircylinder dem ersteren ähnlich sich verhaltend. Mit dem 20fachen Gewicht Wasser übergossen und erwärmt, wird es vollständig gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten der Lösung in Gestalt von zarten silberglänzenden Blättchen zum grossen Theile wieder ab. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit röthet Lackmuspapier, verhält sich gegen mit Salzsäure benetztes Kupferblech, alkalische Flüssigkeiten und Silberlösung, wie eine Lösung von Quecksilberchlorid, färbt sich aber durch Chlorwasser gelb, und diese Mischung tritt an Chloroform Brom ab.

Hydrargyrum chloratum (bichloratum)*) corrosivum.

(Mercurius corrosivus.)

Hg Cl

$100 + 35,5 = 135,5.$

Charakteristische Kennzeichen.

Schwere, weisse, durchscheinende, wenig cohärente, dichte Massen, oder nadelförmige prismatische Krystalle; beim Erhitzen in einem Probircylinder schmelzend und vollständig aufsublimirend; mit dem 20fachen Gewichte destillirten Wassers erwärmt sich lösend zu einer Flüssigkeit, welche beim Erkalten nichts absetzt, Lackmuspapier röthet, durch Kalilauge gelb (Quecksilberoxyd), durch Salmiakgeist weiss (weisses Präcipitat), Iodkaliumlösung anfangs gelblich, dann roth (Iodquecksilber), durch überschüssige Salzsäure enthaltende Zinnchlorürlösung anfangs

weiss, dann schwarzgrau (metallisches Quecksilber), durch Silberlösung käsig-weiss (Chlorsilber) gefällt wird. Wird ein wenig von der wässerigen Lösung auf ein vorher mit einem Tropfen Salzsäure benässtes Kupferblech getröpfelt, so entsteht alsbald eine Schwärzung und beim Reiben mit weichem Papier eine scheinbare Versilberung des Kupfers.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: man erhitzt eine kleine Probe in einem engen Probircylinder über der Weingeistlampe — es schmilzt und sublimirt ohne allen Rückstand. Gegenfalls sind feuerbeständige Einmengungen vorhanden.

b. Weingeist: man übergiesst in einem Reagircylinder etwa 15 Grane (1 Grmm.) von dem vorher zerriebenen Präparate mit ungefähr dem 5—6fachen Gewichte (7—8 C. C.) höchstrectificirten Weingeistes und erwärmt gelinde — es muss vollständig oder doch ohne erheblichen Rückstand (kleine Spuren von Quecksilberchlorür) in Lösung übergehen — gegenfalls enthält es etwas in Weingeist unlösliches Fremdartiges.

Anm. In pharmaceutischen Laboratorien geschieht die Bereitung des Quecksilberchlorids am zweckmässigsten auf nassem Wege. Es wird dasselbe auch auf diesem Wege in der für die pharmaceutische Verwendung passendsten Form erhalten, nämlich als kleine Krystalle, welche die Abwägung kleiner Dosen sehr bequem gestatten, und in Wasser und Weingeist vollkommen klar löslich sind, daher eine nachträgliche Filtration solcher Lösungen nicht erforderlich ist.

*) Quecksilberdampf und Chlorgas vereinigen sich zu gleichen Volumen, Quecksilber und Chlor zu gleichen Aequivalenten zu Quecksilberchlorid. Die Bezeichnung bichloratum ist daher unchemisch, hyperchloratum würde richtiger gewesen sein; am zweckmässigsten für den praktischen Gebrauch ist aber sicherlich der alte, allgemein bekannte, von allen theoretischen Ansichten unabhängige Name Mercurius corrosivus, gleichwie für das nachfolgende die Namen Mercurius dulcis und Calomel.

Hydrargyrum chloratum mite.

(Mercurius dulcis. Calomel.)

$Hg^2Cl = 235,5.$

Charakteristische Kennzeichen.

Schwere, sehr compacte Bruchstücke von schüsselförmigen, glasglänzenden, weissen Massen mit einem

Stich ins Gelbliche, besonders nach dem Striche mit einem harten Körper, von ausgezeichnetem faserig-krystallinischen Gefüge, concentrisch-faserigem Bruche; oder schweres weisses Pulver. Beim Erhitzen in einem Reagircylinder ohne Rückstand sublimirbar, ohne vorher zu schmelzen; mit einer alkalischen Flüssigkeit (Kalilösung, Salmiakgeist, Kalkwasser) übergossen, wird es sogleich schwarz. Fein gepulvert mit reinem Wasser, verdünnter Salzsäure, verdünnter Salpetersäure übergossen und damit geschüttelt wird es von keiner dieser Flüssigkeiten aufgenommen. Wird es jedoch mit reiner concentrirter Salpetersäure von 1,36 bis 1,40 spec. Gew. übergossen und unter Umschütteln erwärmt, so geht es unter Entwickelung gelber Dämpfe als Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid in die Flüssigkeit über, welche nun, nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser, auf blankes Kupferblech getröpfelt, zunächst eine Schwärzung und darauf eine, nach gelindem Abreiben mit weichem Papier leicht erkenntliche, scheinbare Versilberung des Kupfers hervorruft. Mit Silberoxydlösung versetzt, erleidet die verdünnte salpetersaure Lösung eine reichliche weisse Trübung.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: man erhitzt etwas von dem feinen Pulver (das in ganzen Stücken vorkommende Präparat kann nicht leicht einer Verfälschung unterliegen) in einem trockenen engen Reagircylinder über der Lampe — es muss ohne allen Rückstand aufsublimiren und dabei weder alkalische (wenn durch Unachtsamkeit mit weissem Präcipitat vermischt), noch gelbe saure Dämpfe (salpetrige Säure, wenn auf nassem Wege unter Anwendung von salpetersaurer Quecksilberoxydullösung unzweckmässig bereitet) ausgeben.

b. Wasser: man übergiesst in einem Arzneiglase etwa 100 Grane (oder 6 Grmm.) des fein zerriebenen Präparats mit dem 10fachen Gewichte (oder 60 C. C.) destillirten Wassers, verkorkt das Glas, schüttelt eine Weile anhaltend, giesst endlich auf ein doppeltes Filter, welches vorher genässt worden, und süsst nach dem Abfluss noch mit etwas Wasser aus. Man lässt etwas von

dem Filtrat auf Platinblech verdunsten — es darf kein Rückstand verbleiben.

c. Schwefelwasserstoff: man vermischt den übrigen Theil des im Vorhergehenden gewonnenen wässerigen Filtrats mit gutem Schwefelwasserstoffwasser – es darf weder eine gelbe, noch eine schwarze Trübung eintreten, welche auf die Gegenwart von Quecksilberchlorid hinweisen würde.

d. Essigsäure: man durchsticht das im Vorhergehenden (sub b) erwähnte Filtrum, worauf die Probe zurückgeblieben, spült den Inhalt mit verdünnter reiner Essigsäure in dasselbe Glas zurück, schüttelt das Ganze einige Minuten tüchtig unter einander, filtrirt abermals und prüft das Filtrat portionsweise mit Silberoxydlösung und mit Schwefelwasserstoffwasser — in keinem Falle darf eine Trübung eintreten. Hätte dagegen das erstere Reagens einen weissen, das zweite einen schwarzen Niederschlag hervorgebracht, so würden beide Erscheinungen in ihrer Gesammtheit auf ammoniakalisches weisses Präcipitat hinweisen, vorausgesetzt, dass die vorhergehende Prüfung negativ ausgefallen wäre.

Hydrargyrum cyanatum.

$$Hg\,Cy \text{ oder } Hg\,C^2N$$
$$100 + 26 = 126.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Kleine weisse prismatische Krystalle; nach vorgängiger vollständiger Austrocknung in einen engen Reagircylinder erhitzt, färbt es sich grau-schwarz, giebt aufsublimirendes Quecksilber und ein farbloses entzündliches Gas, welches entzündet mit purpurner Farbe brennt. In Wasser löslich zu einer Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz, durch Alkalien nicht gefällt wird, worin aber Zinnchlorürlösung sofort einen reichlichen grauen Niederschlag (metallisches Quecksilber) veranlasst, unter gleichzeitiger Entwickelung eines starken Geruches nach Blausäure.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Curcumapapier: man löst in einem Probircylinder etwa 10—15 Gran (1 Grmm.) in der 12fachen Menge destillirten Wassers und prüft die Lösung mit Curcumapapier — es darf nicht gebräunt werden, gegenfalls ist das Präparat oxydhaltig.

b. Iodkalium: man tröpfelt in die eben erwähnte Lösung etwas von einer verdünnten Iodkaliumlösung — es darf keine Trübung eintreten, gegenfalls enthält das Präparat von irgend einer andern Quecksilberverbindung (z. B. Quecksilberchlorid) beigemengt.

Hydrargyrum iodatum (biiodatum)*) rubrum.

$HgI = 227.$

Charakteristische Kennzeichen.

Hochrothes schweres Pulver; in einem Reagircylinder erhitzt, leicht schmelzend und vollständig in Dämpfe übergehend, welche im kälteren Theile des Cylinders zu gelben und rothen Krystallen sich verdichten. Wird etwas davon in einem Probircylinder mit Chlorwasser übergossen, geschüttelt, das Gemisch darauf filtrirt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche, mit etwas Chloroform versetzt und geschüttelt, Iod an letzteres abgiebt. Die überstehende wässerige Flüssigkeit auf blankes Kupfer gebracht, bringt nach kurzer Zeit eine Schwärzung und bei gelindem Reiben eine Verquickung des Kupfers hervor, welche beim Erhitzen verschwindet. In Wasser ist das Quecksilberiodid nur sehr wenig löslich, mehr in Weingeist und Aether, sehr reichlich in wässerigen Lösungen von Aetzkali, Iodkalium und unterschwefelig-saurem Natron. Wird die letztere Lösung erwärmt, so fällt rothes Schwefelquecksilber nieder.

Eine verdünnte Lösung von Quecksilberiodid in einer Auflösung von Iodkalium (22 Grmm. Quecksilberiodid und 16 Grmm. Iodkalium auf 1000 C. C. verdünnt) ist ein treffliches Reagens auf Alkaloide und kann zu deren Erkennung im Allgemeinen und quantitativen Bestimmung benutzt werden (vgl. Morphium). Die Niederschläge sind Verbindungen von iodwasserstoffsauren Alkaloiden mit Quecksilberiodid, sind in schwach sauren Flüssigkeiten unlöslich, aber löslich in überschüssigem Iodkalium. Ammoniumsalze werden nicht gefällt.

*) Es gilt von der Bezeichnung biiodatum dasselbe, was S. 123 über bichloratum gesagt ist. Bei der so verschiedenen Farbigkeit der Iodquecksilberverbindungen ist die Angabe der Farbe zu deren Unterscheidung vollkommen ausreichend, die Anwendung des mehrfach unpassenden Zahlwortes daher überflüssig.

Hydrargyrum iodatum viride.*)

$Hg^2I = 327.$

Charakteristische Kennzeichen.

Feines gelblich-grünes schweres Pulver, beim Erhitzen in einem Probircylinder leicht schmelzend und vollständig aufsublimirend. Das Sublimat erscheint theils gelb, theils roth mit untermengten Quecksilberkügelchen. Werden etwa 10—15 Grane (1 Grmm.) davon in einem Reagircylinder mit etwas destillirtem Wasser, darauf mit einigen Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt, tüchtig umgeschüttelt und filtrirt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche, mit Salzsäure angesäuert, darauf mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung vermischt und endlich mit etwas Chloroform geschüttelt, an dieses Iod abgiebt, das besonders nach nachträglichem Verdünnen mit Wasser deutlich erkannt werden kann.

Verhalten gegen Reagentien.

Weingeist: man schüttet etwas von dem Präparate in ein Cylinderglas, übergiesst mit höchstrectificirtem Weingeist, schüttelt das Ganze einige Minuten anhaltend um, filtrirt dann und vermischt das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser — es darf keine oder nur eine wenig erhebliche Trübung eintreten. Eine schwarze Trübung würde auf einen Gehalt von Quecksilberiodid hinweisen.

*) Die sechste Ausgabe der preuss. Pharmakopöe bezeichnete dieses Präparat als flavum, was nicht richtig war; die siebente Ausgabe nennt es schlechthin Hydrargyrum iodatum, was zur Unterscheidung von den beiden übrigen Iodquecksilberverbindungen nicht ausreicht. Das auf die Farbe bezügliche Beiwort beseitigt, wie bei den Oxyden, jede Unsicherheit. Hydrargyrum iodatum flavum ist Quecksilberiodüriodid = $2Hg^2I,HgI$, giebt an Weingeist ebenfalls nichts ab. — Die neueste Ausgabe der preussischen Pharmakopöe (Ed. VII.) hat das alte Bereitungsverfahren (Zusammenreiben von Quecksilber und Iod) beibehalten. Dieses ist aber in mehrfacher Beziehung nicht zu empfehlen; viel zweckmässiger ist die Bereitung durch Zusammenreiben von Quecksilber mit rothem Iodquecksilber (10 und 23) und Auswaschen mit Weingeist.

Hydrargyrum oxydatum nitricum.

$$2HgO, NO^5 2HO$$
$$216 + 54 + 18 = 288.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, klare, säulen- oder nadelförmige Krystalle, beim Erhitzen in einem trockenen schmalen Reagircylinder zunächst farblose, dann gelbgefärbte saure Dämpfe ausgebend, sich dann gelb und roth färbend, wobei gleichzeitig oberhalb der erhitzten Stelle zunächst eine geringe Menge eines gelben, endlich ein graues Sublimat (metallisches Quecksilber) sich absetzt. Fein zerrieben und mit Wasser übergossen wird es nur zum Theil unter Ausscheidung eines gelblich-weissen Pulvers ($3HgO, NO^5, HO$) aufgenommen. Beim Erhitzen mit Wasser wird eine noch basischere gelbe Verbindung abgeschieden. Von verdünnter Salpetersäure wird es vollständig gelöst, ebenso von Salzsäure. Ein Tropfen von dieser Lösung bringt auf blankem Kupfer einen silberweissen Flecken hervor.

Eine Auflösung von Quecksilberoxyd in der doppelten Menge officineller Salpetersäure enthält normales salpetersaures Quecksilberoxyd ($HgO NO^5$). Mit so viel Wasser verdünnt, dass das specif. Gew. = 1,175—1,185 sei, stellt die Flüssigkeit das ehemals unter dem Namen Liquor Hydrargyri oxydati nitrici (Mercurius nitrosus liquidus calide paratus) officinelle Präparat dar. Es ist eine klare, farblose, höchst ätzende Flüssigkeit, durch Salzsäure nicht fällbar, in viel Kalkwasser getröpfelt einen gelben Niederschlag veranlassend, auf blankem Kupferblech zunächst einen schwarzen Flecken und darauf nach dem Abspülen mit Wasser bei schwachem Abreiben eine scheinbare Versilberung bewirkend. Wird etwas davon auf Platinblech über der Weingeistlampe erwärmt, so bleibt zunächst ein weisser Rückstand, welcher bei weiterem Erhitzen unter Entwickelung gelber Dämpfe gelb, dann roth, dann dunkelbraun wird und endlich vollständig verschwindet.

Hydrargyrum oxydatum rubrum.

$$HgO = 108.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Schwere, mehr oder weniger grosse, lose zusammenhängende, aus glänzenden, hellziegelrothen, feinen krystallinischen Schuppen bestehende Stücke, oder, wenn präparirt, ein glanzloses, schweres, rothgelbes, feines Pulver; beim Erhitzen in einem Reagircylinder über der Weingeistlampe dunkler werdend, dann allmälig verschwindend, indem es in aufsublimirendes metallisches

Quecksilber und ein farbloses Gas zerfällt, in welchem ein glimmender Spahn sich entflammt.

a. Wärme: man erhitzt eine kleine Probe in einem langen, aber schmalen Reagircylinder über der Weingeistlampe — es muss ohne allen Rückstand sich verflüchtigen, dabei nur feine Quecksilberkügelchen als Sublimat und ein durchaus farbloses, daher unsichtbares Gas ausgeben. Ein Rückstand verräth feuerbeständige Einmengungen, ein röthliches Gas unvollständig zersetztes salpetersaures Salz. Verhalten gegen Reagentien.

b. Kohlensaures Natron: behufs der Erkennung auch eines sehr kleinen Rückhaltes an Salpetersäure übergiesst man in einem Kochfläschchen etwa 100 Grane (6 Grmm.) von dem Präparate mit der 5fachen Menge destillirten Wassers, fügt 50 Grane (3 Grmm.) reines krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu, kocht und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit verdünnter reiner Schwefelsäure, bis es nur noch sehr wenig alkalisch reagirt, und lässt bis auf einen geringen Rückstand verdunsten. Diesen letztern versetzt man in einem Kelchglase mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, rührt mit einem Glasstabe wohl unter einander und lässt dann langsam, indem man das Glas geneigt hält, rein concentrirte Schwefelsäure einfliessen — die kleinste Spur Salpetersäure wird sich durch Bildung einer farbigen Zone an der Scheidegränze beider Flüssigkeiten zu erkennen geben.

Anm. 1. Dem fein präparirten Quecksilberoxyd darf bei arzneilicher Verwendung nicht eigenmächtig das durch Fällung gewonnene Präparat substituirt werden. Gleichwie letzteres chemisch verschieden von dem ersteren sich verhält, so höchst wahrscheinlich auch pharmakodynamisch. Ausser an der viel blässeren, fast rein gelben Farbe kann es auch durch sein Verhalten gegen eine wässerige Oxalsäurelösung erkannt werden. Uebergiesst man etwas von dem auf nassem Wege durch Fällung gewonnenen Quecksilberoxyd damit und digerirt eine kurze Weile im Wasserbade, so wird es bald in weisses oxalsaures Quecksilberoxyd verwandelt, während das auf trockenem Wege erzeugte Präparat keine Veränderung erleidet. Hydrarg. oxydat. praecipitat.

Anm. 2. In pharmaceutischen Laboratorien wird das Quecksilberoxyd gewöhnlich auf die Weise bereitet, dass man reines Quecksilber und officinelle Salpetersäure in den Ver-

hältnissen von 3 : 4 in einer Porzellanschaale in der Wärme unter öfterem Umrühren so lange auf einander einwirken lässt, bis alles Quecksilber verschwunden und in ein gelblichweisses Pulver (wesentlich anderthalbbasisches salpetersaures Quecksilberoxydul) verwandelt ist. Dieses wird dann in derselben mit Drath umstrickten Schaale, welche man lose mit einem flachen Teller bedeckt, über freiem Feuer erhitzt, bis auf der untern Seite des Tellers reducirtes Quecksilber sich zu zeigen beginnt. Es kann nun nicht anders sein, als dass das also gewonnene Präparat geringe Spuren von metallischem Quecksilber enthält, wie beim Auflösen in verdünnter Salpetersäure leicht erkannt werden kann. Diess ist in medicinischer Beziehung sicherlich ohne jeden Nachtheil (was mit einem Rückhalte an Salpetersäure durchaus nicht der Fall ist); da aber die preuss. Pharmakopöe auch die Abwesenheit von metallischem Quecksilber fordert, so kann diesem nur dadurch genügt werden, dass das Brennen nicht bis zum vollständigen Aufhören der gelben Dämpfe fortgeführt, der Rückstand aber nach geschehener Levigation zunächt mit Wasser, wozu ein wenig Aetznatronlauge zugesetzt worden, und dann mit reinem Wasser ausgewaschen werde.

Hydrargyrum oxydulatum aceticum.

$$Hg^2O\,\overline{A}c$$
$$208 + 51 = 259.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Kleine, weisse, atlasglänzende, schuppige Krystalle, welche in einem kurzen Reagircylinder behutsam und allmälig erwärmt, anfangs nach Essigsäure, dann höchst widerlich riechende Dämpfe entwickeln und ein graues Sublimat von feinen Quecksilberkügelchen liefern. Mit etwa der 20—30fachen Menge destillirten Wassers übergossen und geschüttelt, wird es nicht gelöst, und auch dann nicht, wenn zu der wässerigen Mischung ⅓ so viel reines Chlornatrium, als von dem Präparat gewonnen worden, zugefügt wird. Wird die letztere Mischung filtrirt und das Filtrat mit einigen Tropfen Eisenchloridflüssigkeit versetzt, so färbt sich das Gemisch roth durch Bildung von essigsaurem Eisenoxyd. Wird zu dem wässerigen Gemisch, anstatt Chlornatrium, ein wenig reine Salpetersäure zugefügt, so geht das Salz leicht in Lösung über; die Lösung ruft auf blankem Kupferblech sehr rasch eine scheinbare Versilberung hervor.

Verhalten gegen Reagentien.

Chlorwasserstoffsäure: man übergiesst in einem Reagirglase etwa 5—8 Grane (½ Grmm.) von dem Präparate mit ungefähr ½ Unze (15 C. C.) Wasser, fügt dazu 8 - 10 Tropfen officineller Salzsäure, schüttelt eine kurze Weile, filtrit und versetzt das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser — es darf keine

Fällung eintreten, welche auf einen Gehalt an Quecksilberoxyd hinweisen würde.

Hydrargyrum oxydulatum nigrum.

(Mercurius solubilis Hahnemanni.)

$$3Hg^2O,NO^5,NH^3 \text{ oder } 2Hg^2O,HONO^5 + Hg^2NH^2$$
$$624 + 54 + 17 \quad „ \quad 416 + 9 + 54 + 216 = 695.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Schweres, schwarzes Pulver; in einem engen Reagircylinder für sich allein erhitzt, giebt es zunächst etwas Feuchtigkeit, dann gelbe salpetrigsaure Dämpfe und aufsublimirendes metallisches Quecksilber, gemengt mit einem gelbrothen Sublimat. Mit Natronkalk oder etwas concentrirter Aetzkalilösung erhitzt, giebt es durch den Geruch oder rothes Reagenspapier wahrnehmbare ammoniakalische Dämpfe.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: man breitet eine kleine Probe auf ein flaches Porzellanschälchen aus und erhitzt über der Weingeistlampe allmälig bis zum Glühen — es muss vollständig verschwinden, ohne dass dabei irgend eine bläuliche Flamme sichtbar werde. Gegenfalls enthält es feuerbeständige, und im zweiten Falle schwefelige (z. B. Aethiops mineralis) Einmengungen.

Wenn ein feuerbeständiger Rückstand verbleibt, und man die Beschaffenheit desselben näher kennen lernen will, so verschafft man sich zunächst eine hinreichende Quantität desselben, indem man zu diesem Behufe eine ausreichende Menge von dem Präparat in einem offenen Porzellantiegel oder Schälchen in freier Luft oder unter einem gut ziehenden Schornstein allmälig bis nahe zum Glühen erhitzt, den Rückstand dann mit Salzsäure aufnimmt und in geeigneter Weise qualitativ prüft.

b. Chlorwasserstoffsäure: man übergiesst eine kleine Probe in einem Reagircylinder mit etwas reinem Wasser, fügt einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu, schüttelt und filtrirt — das Filtrat darf durch Schwefelwasserstoffwasser nur unbedeutend getrübt werden. Ein schwarzer Niederschlag weist auf einen bedeutenden Gehalt an Quecksilberoxyd hin.

Mercurius cinereus.

Anm. In dieselbe Kategorie wie das obige Präparat, d. h. zu der Gruppe von Quecksilberverbindungen, welche das Quecksilber wesentlich als Quecksilberoxydul enthalten, gehören auch die ehemals officinellen und mit den Namen Mercurius cinereus Moscati, Saunderi, Blackii bezeichneten Quecksilbermittel. Sie enthalten aber ebenfalls nebenbei stets mehr oder weniger Quecksilberoxyd, sind daher durchaus unzuverlässige Arzneimittel und mit Recht ausser Brauch gekommen. Neben dem Quecksilberchlorür (Calomel) sind überhaupt alle quecksilber-

oxydulhaltige Niederschläge, wohin auch die noch in mancher Pharmakopöe figurirenden Hydrargyrum oxydulatum phosphoricum und tartaricum gehören, gewiss sehr entbehrlich, da sie ohnedem beim Gebrauche durch das in den Flüssigkeiten der inneren Wege nie fehlende Chlornatrium zunächst darin übergeführt werden. Die Prüfung dieser Mittel auf Oxydgehalt geschieht erforderlichen Falles in der oben sub b. angeführten Weise, und die Erkennung ihres Quecksilbergehalts überhaupt entweder auf nassem Wege durch Behandlung mit officineller Salpetersäure, Verdünnen mit Wasser und Auftröpfeln auf Kupferblech, oder auf trockenem Wege durch Erhitzen mit Natronkalk in einem Kölbchen oder schmalen Reagircylinder.

Hydrargyrum oxydulatum nitricum.

a. $Hg^2O\,NO^5\,2HO$ oder b. $3Hg^2O\,2NO^5\,2HO$
$208 + 54 + 18 = 280.$ $624 + 108 + 18 = 750.$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, klare, rhombische oder prismatische Krystalle, zerrieben in einem Reagircylinder allmälig erhitzt, giebt es zunächst orangegelbe salpetrige Dämpfe aus, wird gelb, dann roth und geht endlich vollständig in metallisches Quecksilber über, welches aufsublimirt. In einem Reagircylinder mit Wasser, dem ein wenig reine Salpetersäure zugesetzt worden, gelind erwärmt, wird es aufgelöst zu einer Flüssigkeit, welche auch bei sehr grosser Verdünnung durch Salzsäure weiss getrübt wird und auf blankem Kupferblech einen silberweissen Fleck veranlasst. Das Salz a. mit Kochsalzlösung zusammengerieben liefert einen reinen weissen Niederschlag (Calomel), das Salz b. giebt unter ähnlichen Umständen einen grünlichen Niederschlag (ein Gemenge von Calomel und Quecksilberoxydul). In beiden Fällen ist die abfiltrirte Flüssigkeit neutral und frei von Quecksilber, wird somit durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt, gegenfalls ist Quecksilberoxyd vorhanden. Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in Wasser, dem $^1/_7$ vom Gewichte des krystallisirten Salzes an officineller Salpetersäure zugesetzt worden, ist unter dem Namen Hydrargyrum oxydulatum nitricum solutum (Liquor Hydrargyri oxydulati nitrici Ph. Bor. Ed. VI., Mercurius nitrosus liquidus frigide paratus, Liquor

Bellostii) officinell. Deren specif. Gew. soll sein = 1,100. Die Zusammensetzung entspricht den Verhältnissen: Hg^2ONO^5 + 40 offic. Salpetersäure + 2401 Wasser = 208 + 54 + 2441 = 2703, der Gehalt an Quecksilber folglich = 7,4 pCt. — Es ist eine klare, farblose, sehr ätzende Flüssigkeit, welche die Haut im Lichte purpurn, dann schwarz färbt, in verdünnter Salzsäure einen weissen, in Kalkwasser einen schwarzgrauen Niederschlag veranlasst, und blankes Kupferblech verquickt. Wird etwas davon in einem Porzellanschälchen oder auf Platinblech über der Weingeistlampe erwärmt, so bleibt zunächst ein weisser Rückstand, welcher bei weiterem Erhitzen unter Entwickelung gelber Dämpfe gelb, dann roth, dann dunkelbraun wird und endlich vollständig verschwindet. — Das Präparat muss vollkommen frei von Quecksilberoxyd sein. Um diess zu ermitteln, verdünnt man eine kleine Portion mit destillirtem Wasser, fügt von einer verdünnten Kochsalzlösung in Uebermaass hinzu, schüttelt, filtrirt durch ein vorher genässtes Filter und versetzt das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser — es darf weder Trübung noch Fällung eintreten. Liquor Hydrarg. nitrici oxydulati.

Anm. Werden zu letzterem Versuche genau 50 Grane (oder 3 Grmm.) von dem Liquor verwendet, der Niederschlag in einem doppelten Filter (beide von gleichem Gewicht) gesammelt, vollständig ausgesüsst, darauf bei 100° getrocknet und gewogen, so muss dessen Gewicht sehr nahe 4½ Grane (2,74 Decigrmm.) betragen. Will man auch den Salpetersäuregehalt quantitativ bestimmen, so versetzt man eine genau abgewogene Menge von dem Präparate mit Aetzbarytlösung (Barytwasser) bis zur alkalischen Reaction, digerirt eine Zeitlang in der Wärme, filtrirt, süsst gut aus, fällt den im Filtrate enthaltenen überschüssigen Baryt durch Kohlensäuregas aus, erwärmt wieder, um die überschüssige Kohlensäure auszutreiben, filtrirt und fällt noch warm mit verdünnter Schwefelsäure. Der schwefelsaure Baryt wird gesammelt, vollständig ausgesüsst, getrocknet, gewogen und aus dem Gewichte durch Division mit 2,157 die entsprechende Menge Salpetersäure berechnet (denn $\frac{BaO\,SO^3 = 116{,}5}{NO^5 = 54} = 2{,}157$, folglich $\frac{116{,}5}{2{,}157} = 54$). Quantitative Prüfung.

Hydrargyrum oxydulatum santonicum.

$$Hg^2O, C^{30}H^{18}O^6$$
$$208 + 246 = 454.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses, geruchloses, mehrentheils klumpig zusammengebackenes Pulver, auf Platinblech erhitzt zunächst schmelzend, dann verkohlend und endlich ohne allen Rückstand verbrennend. In Wasser und Weingeist unlöslich, mit Kalkwasser oder verdünnter Kalilauge übergossen sich schwarz färbend. Mit Wasser und dem vierten Theil seines Gewichts Chlornatrium abgerieben, dann filtrirt, liefert es ein Filtrat, wovon etwas auf Platinblech eingetrocknet und dann behutsam weiter erhitzt sich carmoisinroth färbt, welches ferner durch einen Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure eine weisse Trübung erleidet, die durch Aether und ebenso durch Chloroform verschwindet.

Bereitung.

Man gewinnt das santoninsaure Quecksilberoxydul, indem man zu einer verdünnten Auflösung von 1 Th. santoninsaurem Natron in Wasser allmälig 5 Th. oder so lange officinelle salpetersaure Quecksilberoxydullösung zufügt, als noch dadurch eine weisse Fällung verursacht wird. Man lässt den voluminösen Niederschlag absetzen, filtrirt, süsst mit Wasser aus und lässt dann in gelinder Wärme bei Ausschluss des Lichtes trocken werden.

Hydrargyrum sulfuratum nigrum.

(Aethiops mineralis.)

Charakteristische Kennzeichen.

Sehr feines, schwarzes, schweres Pulver, worin mit dem bewaffneten Auge metallisch-glänzende Quecksilberkügelchen sich nicht wahrnehmen lassen. Beim Erhitzen auf der Kohle mittelst des Löthrohres oder in einem flachen Porzellanschälchen über der Weingeistlampe mit blauer Flamme verbrennend, ohne Hinterlassung irgend eines Rückstandes. In einem Reagircylinder mit reiner officineller Chlorwasserstoffsäure übergossen, dann im Wasserbade eine kurze Weile erwärmt, darauf mit Wasser verdünnt und filtrirt, darf das Filtrat durch Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Reaction erfahren, auch beim Verdunsten im Wasserbade keinen Rückstand geben.

Anm. Das vorstehende Verhalten bekundet in hinreichendem Maasse die Aechtheit und gute Beschaffenheit des Präparats, welches den älteren Angaben zufolge ein inniges Gemisch

aus schwarzem Schwefelquecksilber, Schwefel und feinzertheiltem metallischen Quecksilber sein soll, und letzterem wesentlich seine arzneiliche Wirksamkeit verdankt. Die preussische Pharmakopöe (Ed. VI. u. VII.) verlangt, dass es frei von regulinischem Quecksilber sei, was daran erkannt wird, dass es mit officineller Salpetersäure kalt digerirt kein Quecksilber an diese abgiebt. Dann ist aber seine medicinische Wirksamkeit sicherlich eine sehr problematische.

Hydrargyrum sulfuratum rubrum.

(Cinnabaris.)

$HgS = 116.$

Charakteristische Kennzeichen.

Schön rothes, schweres Pulver; auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt mit bläulicher Flamme verbrennend, ohne Rückstand zu hinterlassen, dabei aber den Geruch nach brennendem Schwefel verbreitend; beim Uebergiessen mit Salmiakgeist wird es nicht verändert, beim Zusatze von aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd zu der ammoniakalischen Mischung aber sofort schwarz durch Bildung von Schwefelsilber. Salzsäure und Salpetersäure sind jede für sich ohne Wirkung; werden aber beide Proben zusammengegossen und die Mischung erwärmt, so wird es, wenn die Säuren in hinreichender Menge vorhanden, aufgenommen; in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit kann durch ein blankes Kupferblech Quecksilber, durch Chlorbaryum Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Salpetersäure: man übergiesst in einem Reagircylinder etwas von dem Präparat mit reiner officineller Salpetersäure und schüttelt — es darf keine Farbenveränderung (Verdunkelung) eintreten (Mennige). Man erwärmt dann gelinde, verdünnt mit Wasser und filtrirt — das Filtrat muss farblos sein und beim Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser keine schwarze Fällung erleiden. Eine gelbe Färbung des Filtrats deutet auf chromsaures Bleioxyd (Chromzinnober).

b. Kalilösung: man übergiesst in einem Reagircylinder etwas von dem Zinnober mit destillirtem Wasser, setzt ein wenig Aetzkalilösung hinzu, schüttelt, erwärmt gelinde und filtrirt — das Filtrat muss farblos sein, beim Zusatze von Chlorwasserstoffsäure auch farblos und ungetrübt bleiben, und beim Zusatze aufgelösten essigsauren Bleioxyds einen rein weissen Niederschlag geben.

Chromsaure Blei-Verbindungen geben eine gelb gefärbte alkalische Flüssigkeit. Iodquecksilber giebt ein farbloses alkalisches Filtrat, welches beim Zusatze von Chlorwasserstoffsäure sich bräunlich färbt, nach Iod riecht und worin sich

allmälig ein Niederschlag von rothem Iodquecksilber erzeugt. Realgar giebt ein farbloses alkalisches Filtrat, worin Bleioxydlösung eine schwarze Fällung veranlasst.

Hydrargyrum et Stibium sulfurata.

(Aethiops antimonialis.)

Charakteristische Kennzeichen.

Ein sehr feines schwarzes schweres Pulver; beim Erhitzen auf der Kohle mittelst des Löthrohrs oder in einem flachen Porzellanschälchen über der Weingeistlampe anfangs mit blauer Flamme verbrennend, dann nach dem Verlöschen dieser letzteren einen weissen Rauch ausgebend, welcher die Kohle oder die Wandungen des Schälchens beschlägt. In einem Reagircylinder mit reiner officineller Chlorwasserstoffsäure übergossen und erwärmt Schwefelwasserstoffgas entwickelnd. Mit dem 10fachen Gewichte Eisenpulver gemengt und in einem Kölbchen oder Reagircylinder allmälig erhitzt, liefert es ein Sublimat von metallischem Quecksilber.

Indicum.

(Pigmentum indicum.)

Charakteristische Kennzeichen.

Wenig dichte, dunkelblaue Stücken oder feines dunkelblaues Pulver, geruchlos, beim Erhitzen auf einem Metallblech oder in einem flachen Porzellanschälchen in purpurrothen Dämpfen sich theilweis verflüchtigend mit Hinterlassung von röthlichweisser Asche, welche um so weniger beträgt (7—10 pCt.), je besser der Indig ist.

Behufs näherer Prüfung werden 5 Grane (oder 3 Decigrmm.) des gut ausgetrockneten feinen Pulvers mit der doppelten Menge gepulverten schwefelsauren Kali's gemischt, die Mischung dann in ein Kölbchen von etwa 5—6 Cubikzoll (70—80 C. C.) räumlichem Inhalt, worin bereits 75 Grane (oder 4½ Grmm.) rectificirte concentrirte Schwefelsäure abgewogen worden sind, geschüttet, das Ganze durch Umschütteln wohl vermischt, das Gefäss mit einem Kork verschlossen und durch einige Stunden an einen mässig warmen Ort hingestellt. Wird darauf so viel destillirtes Wasser zugefügt, dass das Gewicht des Ganzen das 200fache vom Gewichte des Indigs betrage, das Gefäss mit einem Korke verschlossen und wohl umgeschüttelt, so müssen 50 Grane (3 Grmm.) von der Lösung 2 Pfund (1000 C. C.) Wasser noch eine schöne blaue Färbung ertheilen — gegenfalls ist der Indig sehr unrein und zu arzneilichen Zwecken nicht verwendbar.

Aetzkaliflüssigkeit: man verdünnt in einem Reagircylinder etwa 20 Tropfen officineller Aetzkalilösung mit einer halben Unze (15 C. C.) Wasser, fügt dazu 10 Grane (6—7 Decigrmm.) von dem gepulverten Indig, schüttelt unter gelindem Erwärmen wohl um und filtrirt. Das Filtrat wird mit Chlorwasserstoffsäure schwach sauer gemacht, dann ein Tropfen Eisenchloridlösung zugefügt — es darf keine Bläuung eintreten, gegenfalls ist der Indig mit Berlinerblau gemengt. Verhalten gegen Reagentien.

Iodum.

I = 127.

Schwere, metallisch glänzende, in der Farbe dem Graphit ähnliche, krystallinische Tafeln, Blättchen oder Schuppen von eigenthümlichem Geruche, beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem Reagircylinder schmelzend und das Gefäss mit einem violettblauen Dunst erfüllend. In eine wässerige Lösung von unterschwefeligsaurem Natron eingetragen anfangs farblos und vollständig sich lösend — gegenfalls enthält es fremde Einmengungen (z. B. Graphit). Charakteristische Kennzeichen.

Das nicht raffinirte englische Iod, welches gewöhnlich in festen zusammengepressten Massen im Handel vorkommt, darf nicht unmittelbar zu arzneilichen Zwecken benutzt werden. Es ist sehr unrein und enthält unter andern fast immer Iodcyan, einen sehr giftigen Körper. Man erkennt es leicht, wenn man etwa 50—100 Grane (3—6 Grmm.) des fein zerriebenen Iods in einem Kölbchen mit etwas Wasser schüttelt, darauf die Flüssigkeit abfiltrirt, das Filtrat mit wässeriger schwefeliger Säure bis zur vollständigen Entfärbung versetzt, darauf Eisenvitriollösung und etwas Kalilauge und endlich nach vorgängigem Schütteln Salzsäure bis zur sauren Reaction zufügt — es entsteht allmälig ein Niederschlag von Berlinerblau. Prüfung auf Cyan.

Kali aceticum.

$KO\,\overline{A}c$

47,2 + 51 = 98,2.

Weisses, krystallinisch-schuppiges Salzpulver, an der Luft feucht werdend, in Wasser sehr löslich zu einer neutralen oder fast neutralen Flüssigkeit, welche beim Charakteristische Kennzeichen.

Zusatz einiger Tropfen Eisenchloridlösung klar bleibt und dunkelroth gefärbt wird, und worin eine kalt gesättigte wässerige Lösung von saurem weinsauren Natron einen weissen krystallinischen Niederschlag veranlasst.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man übergiesst in einem Probircylinder etwa 1 Drachme (4 Grmm.) von dem Salze mit gleichviel (4 C. C.) destillirtem Wasser und schüttelt — es muss leicht und vollständig sich lösen, und einige Tropfen von dieser Lösung zu wenig reinem Wasser zugefügt, dürfen diesem keine erhebliche alkalische oder saure Reaction ertheilen.

b. Weingeist: man giesst ein wenig höchstrectificirten Weingeist in einen Reagircylinder und fügt tropfenweise von der im Vorhergehenden erwähnten Lösung des Präparats in gleichviel Wasser hinzu — es darf keine Trübung eintreten. Gegenfalls sind fremde, in Weingeist wenig lösliche Salze (schwefelsaures Kali, Chlorkalium) in mehr als zulässiger Menge vorhanden.

c. Schwefelwasserstoffwasser: man vermischt den übrigen Theil der wässerigen Lösung mit der 6 — 8 fachen Menge guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf keinerlei Färbung oder Fällung eintreten, welche auf fremde metallische Einmengungen hinweisen würde.

Liquor Kali acetici.

Eine Auflösung von essigsaurem Kali in der doppelten Menge destillirten Wassers ist unter dem Namen Kali aceticum solutum (Liquor Kali acetici) officinell. Es ist eine klare farblose Flüssigkeit, fast geruchlos und neutral, wird durch Eisenchloridlösung roth gefärbt und giebt mit einer kalt gesättigten Lösung von saurem weinsauren Kali einen weissen krystallinischen Niederschlag. Das specifische Gewicht beträgt 1,176—1,180. Das Verhalten gegen Reagentien ist wie bei den vorhergehenden.

Kali arseniosum solutum.

(Solutio arsenicalis. Solutio Fowleri.)

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farb- und geruchlose[1]) Flüssigkeit von geringem Geschmack und schwacher alkalischer Reaction auf

Reagenspapier; giebt mit aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd einen dottergelben Niederschlag, arsenigsaures Silberoxyd, welches in Aetzammoniakflüssigkeit löslich ist; die Lösung scheidet bei längerem Erwärmen metallisches Silber ab, welches das Glas überkleidet, und die abfiltrirte Flüssigkeit giebt nun, wofern hinreichend lange erwärmt worden ist, bei behutsamem Zusatze von Essigsäure einen rothen Niederschlag (arsensaures Silberoxyd). Schwefelwasserstoffwasser zeigt unmittelbar keine Reaction, bei nachherigem Zusatze von etwas Chlorwasserstoffsäure entsteht aber sogleich ein citrongelber Niederschlag (Schwefelarsen), welcher in ätzender und kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit sehr leicht löslich ist, nicht aber in kalter und auch nicht in erwärmter Salzsäure.[2]) Eine ammoniakalische Bittersalzlösung bringt keine Trübung hervor.

Quantitative Prüfung.

Die gute Beschaffenheit des Präparats wird durch den vorschriftsmässigen Gehalt an arseniger Säure bedingt, welcher nach der Pharm. bor., austr., bav., wrttb., sax., hass., hann., graec. $^1/_{90}$, nach der british Pharmac. (1864) $^1/_{100}$ betragen soll. Um dies zu controliren, wägt man eine bestimmte Menge, 180 Grane oder 90 Decigrmm., von dem Präparat in einem Kölbchen ab, verdünnt mit Wasser, macht mit etwas Salzsäure sauer, fällt durch Schwefelwasserstoffgas aus, sammelt den Niederschlag in einem doppelten Filter, beide von gleichem Gewichte, süsst aus, bis das Abfliessende blaues Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet dann bei der Temperatur des kochenden Wassers und wägt. Das Gewicht des Schwefelarsens durch 1,242 getheilt giebt als Quotienten die entsprechende Menge arseniger Säure, würde also bei dem deutschen Präparate von 180 Granen sehr nahe $2^1/_2$ Grane, von 90 Decigrmm. 124 Milligrmm. betragen.[3])

Anm. 1. Der Zusatz eines aromatischen Spiritus, welchen die Pharm. Bor. Ed. VII. weggelassen, andere aber, und unter diesen auch die neueste britische Pharmakopöe (Liquor arsenicalis), beibehalten haben, soll als Warner dienen und das Präparat von blossem Wasser unterscheiden, dürfte daher in dieser

Beziehung wohl gerechtfertigt sein. Auch schützt solcher Zusatz das Präparat vor Schimmelbildung, welche bei nicht absolut reinem Wasser hier so leicht eintritt.

Abscheidung von metallisch. Arsen.

Anm. 2. Um aus diesem Niederschlage metallisches Arsen abzuscheiden, sammelt man denselben in einem Filter, süsst aus, spült ihn mittelst erwärmten verdünnten Salmiakgeistes in ein Schälchen, lässt im Wasserbade verdunsten, zerreibt dann den Rückstand mit etwas feingepulvertem Magnesit, trocknet das Gemisch scharf aus, mischt Cyankalium hinzu, trocknet abermals durch behutsames Erwärmen über der Weingeistlampe gut aus, füllt endlich die Mischung in eine an einem Ende zu einer Kugel ausgeblasene Reductionsröhre und erhitzt bis zum Glühen. Das reducirte Arsen sublimirt und bildet oberhalb der Kugel einen Metallspiegel.

Quantitative Prüfung mittelst Iod.

Anm. 3. 1000 Cubikcentimeter von der S. 20 beschriebenen Iodlösung (94 Decigrmm. Iod enthaltend) werden durch 36,638 Decigrmm. arseniger Säure in wässerigem kohlensauren Alkali gelöst entfärbt. Hat man daher solche Iodlösung vorräthig, so kann mittelst derselben die Bestimmung der arsenigen Säure folgendermaassen rasch ausgeführt werden: man wägt in einem Kölbchen 90 Decigrmm. von dem Präparate ab, fügt noch 3—4 Decigrmm. zweifach-kohlensaures Kali hinzu und darauf mittelst einer in $^1/_{10}$ C. C. getheilten Bürette von der genannten Iodlösung so lange, als deren Farbe noch verschwindet. Die Anzahl der verbrauchten C. C. mit 27,3 dividirt giebt als Quotienten die entsprechende Menge arseniger Säure in Decigrammen ausgedrückt. Dies beruht auf folgendem Verhältnisse:

$$\text{a) } 2KO, \overset{99}{\widetilde{AsO^3}} + 2KO + \overset{254}{\widetilde{2I}} = 2KI + 2KO, AsO^5,$$

$$\text{b) } 254 : 99 = 94 : 36{,}637,$$

folglich $\frac{1000 \text{ C. C.}}{36{,}637}$ (worin 94 Decigrmm. Iod enthalten) $= 27{,}3$ C. C.

und $\frac{1000 \text{ C. C.}}{27{,}3} = 36{,}637$ Decigrmm.

Die Gränze der Reaction kann noch schärfer wahrgenommen werden, wenn die zu prüfende alkalische Lösung der arsenigen Säure vorher mit etwas dünnem Stärkekleister versetzt wird. Die Reaction des Iods auf die Stärke tritt nicht eher ein, als bis alle arsenige Säure in Arsensäure übergeführt ist.

Aqua arsenicalis von Biette und Pearson.

Die nach Biette und Pearson benannten arsenikalischen Solutionen enthalten nicht arsenige, sondern Arsensäure, die erstere in Verbindung mit Ammoniumoxyd, die letztere in Verbindung mit Natron. Sie geben mit Silberoxydlösung einen ziegelrothen Niederschlag (arsensaures Silberoxyd), und mit einer ammoniakalischen Bittersalzlösung einen weissen Nieder-

schlag, welcher bei + 100° C. getrocknet die constante Zusammensetzung $AmO\,2MgO,AsO^3 + HO = 190$ hat, daher zur quantitativen Bestimmung des Arsengehalts dienen kann.

Kali bicarbonicum.

$KO\,HO\,2CO^2$

$47{,}2 + 9 + 44 = 100{,}2.$

Charakteristische Kennzeichen

Farblose, wasserhelle, luftbeständige Krystalle, in 4 bis 5 Th. lauen Wassers leicht und vollständig löslich zu einer Flüssigkeit, welche schwach alkalisch reagirt, Bittersalzlösung nicht trübt, beim Erhitzen Kohlensäuregas ausgiebt und bei allmäligem Vermischen einer Lösung von anderthalbmal so viel Weinsäure, als von dem Salze in der Lösung befindlich, in der achtfachen Menge Wasser heftig aufbraust und einen weissen krystallinischen Niederschlag liefert.

Die ausreichende Reinheit des zweifach kohlensauren Kali's ergiebt sich daraus, dass es an der Luft nicht feucht wird, mindestens vier Theile kalten Wassers zur Lösung bedarf, die Lösung Bittersalzlösung nicht trübt, und nach geschehener Uebersättigung mit reiner officineller Salpetersäure klar erscheint, in einzelnen Portionen mit aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd und Chlorbaryumlösung versetzt keine oder doch nur eine sehr unbedeutende Trübung erleidet, und ebenso auch mit Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Reaction darbietet.

Kali bitartaricum.

(Tartarus depuratus.)

$KO\,HO\,\overline{T}$

$47{,}2 + 9 + 132 = 188{,}2.$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisse, harte, lose oder zusammenhängende Krystalle, oder glänzendes krystallinisches Pulver, oder sehr weisses schweres Pulver, in einem flachen Porzellanschälchen erhitzt unter Ausstossung säuerlicher empyreumatischer Dämpfe verkohlend unter Zurücklassung eines

kohligen Rückstandes, welcher, mit wenig Wasser aufgenommen, dieses alkalisch macht. Die filtrirte alkalische Lösung einer Auflösung von Weinsäure in 8 Theilen Wasser tropfenweis zugefügt, ruft Aufbrausen hervor und die Bildung eines krystallinischen weissen Niederschlages.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man übergiesst in einer Porzellanschaale $^1/_2$ Unze (15 Grmm.) von dem feingepulverten Präparate mit der 20fachen Menge Wasser, erhitzt bis zum Kochen, lässt dann erkalten, filtrirt die überstehende Flüssigkeit ab und prüft das Filtrat portionsweise mit

salpetersaurem Baryt: man verdünnt etwas von dem aufgelösten Reagens mit Wasser und lässt einige Tropfen von dem Filtrate einfliessen — es darf keine Trübung, welche auf Schwefelsäuresalze hinweisen würde, eintreten;

salpetersaurem Silberoxyd: man verfährt wie im Vorhergehenden — es darf auch hier keine Fällung (Chlormetalle) stattfinden;

Schwefelwasserstoff: man vermischt den Ueberrest von der Lösung mit gleichviel Schwefelwasserstoffwasser — es darf weder Färbung noch Fällung sich zeigen (Abwesenheit von Schwermetallen).

b. Kohlensaures Natron: man übergiesst das in der Schaale zurückgebliebene Salz mit 5 Unzen (150 C. C.) reinen Wassers, erhitzt von Neuem bis zum Sieden, fügt allmälig ebensoviel krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu, als man von dem Weinstein in Anwendung genommen, und setzt das Sieden einige Minuten fort. Ist der Weinstein rein, so erhält man eine klare (Abwesenheit von Kalk), farblose (Abwesenheit von Farbestoff) Lösung, welche durch Schwefelwasserstoffwasser nicht im Mindesten verändert wird. Eine bräunliche Trübung würde auf Kupfer, eine schwärzlich-grüne auf Eisen hinweisen.

Tartarus crudus.

Der rohe Weinstein (Tartarus crudus, Kali bitartaricum crudum) kommt im Handel in Gestalt von harten krystallinischen Krusten von grau-weisser (Tartarus crudus albus) oder grau-röthlicher (Tart. cr. ruber) Farbe oder auch als staubförmiger Abfall (Weinsteinstaub, Weinsteingruss) vor. Beim Er-

hitzen in einem eisernen Schälchen verhält er sich dem reinen Weinstein ähnlich. Die zurückbleibende Kohle ist aber weit reicher an kohlensaurem Kalk, wie man sich leicht überzeugen kann, indem man die mit Wasser ausgelaugte Kohle mit verdünnter Essigsäure auskocht, die Flüssigkeit abfiltrirt und das Filtrat nun mit kohlensaurem Natron übersässigt. In pharmaceutischen Laboratorien wird der rohe Weinstein ausschliesslich zur Darstellung der sogenannten Stahlkugelmasse verwendet. Will man aber zu solchen Zwecken Weinsteingruss benutzen, so muss man sich vorher überzeugen, dass derselbe in der That auch weiter nichts ist als staubförmiger Abfall von Weinsteinkrusten, und nicht, wie sehr häufig, grössere Mengen von Sand beigemengt enthält. Diess geschieht am besten auf die Weise, dass man 100 Grane von dem fein zerriebenen fraglichen rohen Weinsteine in einem passenden Glase mit einer Mischung aus je 100 Granen officinellem Salmiakgeist und Wasser übergiesst, das Glas verkorkt und unter zuweiligem Umschütteln an einen mässig warmen Ort hinstellt. Man lässt dann erkalten und giesst auf ein doppeltes Filter. Je weniger ungelöster Rückstand, desto besser ist der Weinstein. Das Filtrat selbst versetzt man mit 120 Granen concentrirten Essigs und lässt die Mischung durch 24 Stunden stehen. Der während der Zeit entstandene Niederschlag ist saures weinsaures Kali, dessen Gewicht sehr nahe dem Gehalte des rohen Weinsteins an wirklichem Weinsteine entspricht. Prüfung des rohen Weinsteins.

Kali carbonicum crudum.

(Cineres clavellati.)

Weisse, unregelmässige, mehr oder weniger grosse, compacte Stücken, wovon ein kleines Bruchstück auf dem Oehre des Platindraths in der Weingeistflamme gehalten dieser letztern eine violette Färbung ertheilt; an der Luft feucht werdend und in gleichviel Wasser zu einer trüben Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction löslich, welche filtrirt zu der doppelten Menge in 8 Th. Wasser gelöster Weinsäure allmälig zugefügt ein starkes Aufbrausen und einen weissen krystallinischen Niederschlag veranlasst. Charakteristische Kennzeichen.

Quantitative Prüfung: man wägt in einem Becherglase 216 Grane (216 Decigrmm.) officinelle reine Salpetersäure von 1,180 specif. Gewicht bei + 15° C. ab, verdünnt dieselbe mit ungefähr der doppelten Menge (40 C. C.) Wasser und fügt nun von einer abgewogenen Menge der Lösung Verhalten gegen Reagentien.

Alkalimetr. Prüfung der Pottasche.

der fraglichen Pottasche in der doppelten Gewichtsmenge Wassers in kleinen Portionen und unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange zu, bis blaues Lackmuspapier mit dem Rührstabe berührt nicht mehr geröthet wird. Man wägt hierauf, welche Gewichtsmenge von der Pottasche zu diesem Zwecke erforderlich gewesen, und berechnet als deren Gehalt an reinem kohlensauren Kali 69 Grane (oder 69 Decigrmm.), denn soviel kohlensaures Kali ist in der That nothwendig, um 216 Gewichtstheile der erwähnten Salpetersäure zu neutralisiren.

In Ermangelung von Salpetersäure von der genannten Dichte (in ausserpreussischen Apotheken) kann auch eine Auflösung von 63 Granen (63 Decigrmm.) rein krystallisirter Kleesäure in der 6—8fachen Menge heissen Wassers zu gleichem Zwecke benutzt werden. Die Auflösung muss aber heiss sein, um die anfängliche Ausscheidung von saurem kleesauren Kali zu hindern oder doch zu vermindern.

Prüfung der Pottasche auf Natron.

Anm. Vorstehende Berechnung ist übrigens nur dann richtig, wenn die Säure neutralisirende Wirksamkeit der fraglichen Pottasche ausschliesslich durch kohlensaures Kali bedingt wird. Sie ist nicht mehr richtig, wenn die Pottasche, wie es gegenwärtig so häufig der Fall ist, kohlensaures Natron in erheblicher Menge enthielt. Wenn dieser Gehalt nicht unter 5 pCt. beträgt, so kann es am schnellsten mittelst der Löthrohrflamme erkannt werden, doch ist hierzu immerhin eine Geübtheit in der Handhabung dieses Instrumentes erforderlich. Ist aber solche nicht vorhanden, oder handelt es sich nicht bloss um eine qualitative, sondern auch um eine quantitative Feststellung des Gehalts an kohlensaurem Natron, so kann man, wie nachstehend sub 1, 2 oder 3 angegeben, verfahren.

1. Man übergiesst in einem Becherglase 10 Grane (oder 10 Decigramme) von der Pottasche mit destillirtem Wasser, lässt zergehen, filtrirt, süsst das Filter aus, fügt zu dem Filtrate allmälig von einer gewogenen Menge concentrirten Essigs (von 1,04 oder auch 1,038 specif. Gewicht) hinzu, bis eine schwache saure Reaction vorwaltet, und lässt dann in dem Becherglase bei gelinder Wärme fast eintrocknen. Man nimmt den Rückstand zu wiederholtem Male mit höchstrectificirtem Weingeist auf, lässt die weingeistigen Filtrate, nachdem etwas destillirtes Wasser zugefügt worden, verdunsten, fügt eine der verbrauchten Essigsäuremenge äquivalente Menge officineller Chlorwasserstoffsäure hinzu (auf 4 concent. Essig von der angegebenen Stärke 3 Salzsäure von 1,12), lässt abermals verdunsten, nimmt den Rückstand mit rectificirtem Weingeiste auf und fällt endlich mit Platinchloridlösung, wovon man so viel zusetzt, dass

die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt erscheint. Man sammelt den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte, spült einige Male mit rectificirtem Weingeist aus, lässt dann trocken werden und wägt. Das Gewicht des Kalium-Platinchlorids ($KCl, PtCl^2 = 244,5$) mit 3,543 getheilt, giebt als Quotienten die entsprechende Menge kohlensauren Kali's. Wird diese nun von der mittelst Salpeter- oder Kleesäure ermittelten Menge abgezogen, so giebt der Rest durch 1,3 getheilt als Quotienten die entsprechende Menge kohlensauren Natrons. — Um aus dem Platinsatz das Platin wieder zu gewinnen, wird dasselbe durch Glühen für sich allein oder besser mit einem kleinen Zusatze von kleesaurem Ammoniak zersetzt und dann durch Wasser das Chlorkalium entfernt. In ähnlicher Weise kann auch das in der vom Kalium-Platinchlorid abfiltrirten Flüssigkeit zurückgebliebene Platin wieder gewonnen und somit auch das Chlornatrium direct bestimmt werden. Prüfung der Pottasche auf Natron.

2. Man verfährt ganz wie im Vorhergehenden, nur dass man eine etwas grössere Menge von der Pottasche in Anwendung nehmen kann. Man erhitzt nach Austreibung der Essigsäure das zurückgebliebene salzsaure Salz etwas stärker, als im Vorhergehenden nothwendig war, um alle freie Salzsäure auszutreiben, bestimmt durch Wägung des tarirten Becherglases das Gewicht der Chlormetalle, nimmt diese dann mit destillirtem Wasser auf, versetzt mit Salpetersäure und bestimmt durch Fällung mit salpetersaurer Silberoxydlösung das Chlor (= C), dessen Gewicht vom Gesammtgewichte der Chlormetalle abgezogen als Rest das Gewicht des Kaliums und Natriums zusammengenommen (= A) giebt. Indirecte Analyse.

Aus diesen Daten nun und mit Hinzuziehung des bekannten Aequiv. des Chlors (35,5), des Kaliums (39,2) und des Natriums (23,2) lässt sich leicht der Theil des Chlors berechnen, welcher an Kalium (c) und welcher an Natrium (c') gebunden war, mithin auch die diesen Chlorantheilen entsprechende Menge von kohlensaurem Kali (k) und kohlensaurem Natron (n). Nämlich

$$\frac{(A \times 35,5) - (C \times 23,2)}{39,2 - 23,2} = c,$$

ferner $C - c = c'$ und $c \times 1,95 = k$; $c' \times 1,5 = n$.

3. Ein drittes Verfahren endlich, welches für die Praxis hinreichend genaue Resultate giebt, gründet sich auf die bedeutendere Löslichkeit des salpetersauren Natrons in rectificirtem Weingeist im Verhältnisse zu der des salpetersauren Kali's. Man neutralisirt 100 Grane (6 Grmm.) von der Pottasche mit concentrirtem Essig, dampft ab, nimmt mit höchst rectificirtem Weingeist auf, setzt Wasser zu, treibt zunächst durch Wärme den Weingeist, darauf durch Salpetersäure die Essigs. (ebensoviel officinelle Salpeters. von 1,18, als man concentrirten Essig von 1,038 angewandt) aus, lässt in einem tarirten Porzellanschälchen voll- Approximat. Analyse.

ständig eintrocknen, bestimmt das Gewicht, zerreibt dann zu feinem Pulver und behandelt dieses zu wiederholten Malen zuerst mit dem 10fachen, darauf mit dem 5fachen Gewichte eines über gepulvertem Kali-Salpeter längere Zeit gestandenen Weingeistes von 0,900 specif. Gewicht. Man sammelt hierauf das Ungelöste in einem tarirten Filter, lässt trocken werden und wägt. Das Zurückgebliebene ist salpetersaures Kali, der Gewichtsverlust ist salpetersaures Natron. Ersteres durch 1,462 getheilt lehrt die entsprechende Menge kohlensauren Kali's, letzteres durch 1,6 getheilt die entsprechende Menge kohlensauren Natrons kennen.

Kali carbonicum depuratum.

Charakteristische Kennzeichen.

Geruchloses, trockenes, weisses, gröblich krystallinisches Pulver, wovon ein wenig auf dem Oehre des Platindraths in der Weingeistflamme gehalten, dieser eine violette Färbung ertheilt; im Wasser leicht zu einer klaren Flüssigkeit löslich, welche stark alkalisch reagirt und in eine Auflösung von doppelt so viel Weinsäure in der achtfachen Menge Wasser allmälig gegossen, ein starkes Aufbrausen und einen weissen krystallinischen Niederschlag veranlasst.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man übergiesst in einem Reagircylinder etwa 1 Drachme (4 Grmm.) mit eben so viel (4 C. C.) destillirten Wassers und schüttelt eine Zeit lang wohl um — es muss eine klare Lösung liefern, gegenfalls enthält es fremde, minder lösliche Salze in grösserer als zulässiger Menge.

b. Salpetersäure: die vorstehende Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Salpetersäure bis zum geringen Vorwalten versetzt — es darf keine Trübung (Kieselsäure) eintreten, auch solche bei nachherigem Zusatze von Aetzammoniak (Thonerde) nicht stattfinden.

Kali carbonicum purum.

$$KO\,CO^2 + x \text{ Wasser}$$
$$47{,}2 + 22 = 69{,}2.$$

Kennzeichen: wie im Vorhergehenden.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man übergiesst in einem Reagircylinder etwa 1 Drachme (4 Grmm.) mit gleich viel oder etwas mehr (4—6 C. C.) reinen Wassers und erwärmt — die Lösung muss vollkommen klar sein, auch beim Erkalten nichts Krystallinisches (zweifach-kohlensaures Salz) absetzen.

b. Salpetersäure: die vorerwähnte Lösung wird in einem Platin- oder Porzellanschälchen mit reiner Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, darauf bis zur Trockene verdunstet und der Rückstand von Neuem mit reinem Wasser aufgenommen — die Lösung muss vollkommen klar sein; ein weisser Rückstand würde auf Kieselsäure hinweisen.

c. Salpetersaures Silberoxyd: zu einem kleinen Theile der vorerwähnten Lösung des salpetersauren Salzes wird etwas verdünnte Salpetersäure und darauf aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd zugesetzt — es darf keine (bei völliger Abwesenheit von Chlormetallen) oder nur eine sehr geringe Opalisirung (bei vorhandenen geringen Spuren von Chlorkalium, Ph. Bor. Ed. VII.) eintreten.

Wenn man die Lösung des kohlensauren Kali's nach dem Zusatze von verdünnter Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction unmittelbar mit Silberlösung prüft, so tritt zuweilen eine weisse Trübung ein, welche allmälig schwärzlich wird. Dies deutet auf einen Gehalt an unterschwefeligsaurem Kali.

d. Salpetersaurer Baryt oder Chlorbaryum: zu einer zweiten kleinen Probe von der salpetersauren Lösung werden zunächst etwas verdünnte Salpetersäure und darauf einige Tropfen von der Lösung des Baryumsalzes zugefügt — es darf keine Trübung (Schwefelsäure) eintreten.

e. Schwefelwasserstoff: der Rest der Lösung endlich wird mit dem 6—8fachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt — es darf sogleich weder Färbung noch Fällung eintreten, und erst nach längerer Zeit eine schwache weissliche Trübung sich zeigen.

f. Indigolösung: man übergiesst in einem Kölbchen eine Drachme von dem Präparate mit wenig Wasser, darauf allmälig mit verdünnter reiner Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, fügt dann mittelst eines Glasstabes gerade nur so viel schwefelsaure Indigolösung hinzu, als erforderlich, um der Mischung eine wahrnehmbar bläuliche Färbung zu ertheilen, und nachträglich noch etwas reine concentrirte Schwefelsäure und schüttelt — es darf weder bald, noch bei gelindem Erwärmen eine Entfärbung eintreten. Das Gegentheil würde die Anwesenheit von Salpetersäure andeuten.

Anm. Das mit Anwendung von Weinsäure und Kalisalpeter gewonnene Präparat (Ph. Bor. Ed. VI.) wird nur in beschränktem Maasse den vorstehenden Anforderungen entsprechen, besonders was Chlor- und Salpetersäuregehalt betrifft. Reiner ist das aus zweifach-kohlensaurem Kali bereitete Präparat (Ph. Bor. Ed. VII.). Zu analytischen Zwecken ist es aber immer vorzuziehen, kohlensaures Natron anzuwenden; zu arzneilichen Zwecken genügt aber vollkommen das aus natronfreier Pottasche durch Krystallisation, Wiederauflösen in destillirtem Wasser und Eindampfen dargestellte Salz (vgl. Chem. Apothekerbuch S. 399).

Liquor Kali carbonici.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali in der doppelten Menge Wasser ist unter dem Namen Kali carbonicum solutum (Liquor Kali carbonici, Ph. Bor. Ed. VI.) officinell. Es ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, Curcumapapier bräunend, beim Eintröpfeln in mit der achtfachen Menge Wasser bereitete Weinsäurelösung ein starkes Aufbrausen veranlassend und einen weissen, krystallinischen Niederschlag liefernd, und in einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine weisse Trübung veranlassend, welche durch Salpetersäure vollständig oder doch fast vollständig verschwindet.

Das specif. Gewicht ist 1,330—1,334, das Aequivalent = 207,6.

Das Verhalten gegen Reagentien ist dem von Kali carbonicum purum gleich.

Kali chloricum.

$KO\,ClO^5$

$47{,}2 + 75{,}5 = 122{,}7.$

Charakteristische Kennzeichen.

Trockene, farblose, glänzende, durchsichtige, schuppige, blätterige oder tafelförmige Krystalle, auf glühender Kohle unter Funkensprühen verpuffend und einen neutralen salzigen Rückstand zurücklassend. In einem Reagircylinder mit der zehnfachen Menge destillirten Wassers übergossen und erwärmt, wird es zu einer klaren neutralen Flüssigkeit gelöst, wovon ein wenig in einem Reagircylinder mit officineller Chlorwasserstoffsäure übergossen und erwärmt sich alsbald tief grünlichgelb färbt und ähnlich gefärbte Dämpfe von chlorähnlichem Geruche ausgiebt. Ein anderer Theil mit einigen Tropfen aufgelöster Weinsäure versetzt giebt nach kurzer Zeit einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: man erhitzt eine kleine Probe von dem Salze im Platinlöffel oder Platinschälchen über der Weingeistlampe unter allmäliger Steigerung der Hitze bis zum starken Glühen, worin man den Rückstand eine kurze Weile erhält, löst letzteren nach dem Erkalten in Wasser auf und prüft die Lösung mit Curcumapapier — sie muss sich neutral verhalten. Eine alkalische Reaction würde auf beigemengten Salpeter hinweisen.

b. Salpetersaures Silberoxyd: man löst eine kleine Probe in reinem Wasser auf und setzt dazu einen Tropfen Silberlösung — es darf keine Trübung eintreten.

Kali hydricum fusum.

(Kali causticum in baculis s. Lapis causticus Chirurgorum.)

Charakteristische Kennzeichen.

Weisse Stängelchen von der Dicke einer Schreibfeder, an der Luft feucht werdend; in Wasser sehr löslich unter Erwärmung zu einer Flüssigkeit, welche vielem Wasser die Eigenschaft, Curcumapapier zu bräunen,

ertheilt, Silberoxydlösung braun fällt, und einer Auflösung von Weinsäure in 8 Theilen Wasser in einer zur Neutralisation der Säure nicht ausreichenden Menge zugesetzt nur geringes Aufbrausen, aber einen reichlichen weissen krystallinischen Niederschlag hervorruft.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: ein Bruchstück von einer Stange in einem Reagircylinder mit dem doppelten Gewichte Wasser übergossen, muss beim Umschütteln ohne erheblichen Rückstand sich lösen und die Lösung beim Zusatze des vierfachen Volums stärksten Weingeistes einen nur geringen krystallinischen oder flüssigen Niederschlag liefern, gegenfalls enthält das Präparat grössere Mengen fremder Salze (im ersten Falle: kohlensauren Kalk, schwefelsaures, salzsaures und salpetersaures Kali, im zweiten Falle: kohlensaures Kali) als zulässig.

b. Schwefelwasserstoff: man löst etwa 20—30 Grane (1—2 Grmm.) in der 6—8fachen Menge Wasser auf, filtrirt, theilt das Filtrat in zwei Theile, versetzt den einen Theil mit Chlorwasserstoffsäure in geringem Ueberschusse und fügt dann zu beiden Portionen die mehrfache Menge guten Schwefelwasserstoffwassers — in keiner Probe darf eine Trübung eintreten, gegenfalls ist das Präparat durch Schwermetalle verunreinigt.

Kali hydricum siccum unterscheidet sich von dem Vorhergehenden nur durch die Form und einen grösseren Wassergehalt. Es ist ein weisses, krümeliges, höchst hygroskopisches Pulver, im Uebrigen sich gleich verhaltend.

Liquor Kali caustici.

Kali hydricum solutum (Liquor Kali hydrici s. caustici Ph. Bor. Ed. VI.) ist eine Auflösung von Kalihydrat in der doppelten Menge Wassers. Es ist eine klare, farblose oder wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche gegen Silberlösung und Weinsäurelösung, gegen Weingeist und Schwefelwasserstoffwasser wie im Vorhergehenden angegeben sich verhält.

Das specif. Gewicht ist = 1,330—1,334, das Aequivalent sehr nahe = 168,6.

Kali hydricum purum.

KO HO
47,2 + 9 = 56,2.

Weisse, opake oder durchscheinende harte Massen, in Wasser unter Erwärmung leicht und vollständig löslich zu einer klaren Flüssigkeit, welche gegen Reagenspapier, Silberoxyd- und Weinsäurelösung wie das Vorhergehende sich verhält. Charakteristische Kennzeichen.

a. Salpetersäure: man löst 20—30 Grane (1—2 Grmm.) in Wasser auf, versetzt mit reiner officineller Salpetersäure bis zum schwachen Vorwalten der Säure, dampft im Platinschälchen bis zur Trockne ab und nimmt den Rückstand wieder mit reinem Wasser auf — die Lösung muss klar und ohne allen weissen Rückstand (Kieselsäure) vor sich gehen. Verhalten gegen Reagentien.

b. Silberlösung, salpetersaurer Baryt, Aetzammoniak, Schwefelwasserstoffwasser: man theilt die im Vorhergehenden erwähnte klar gebliebene oder klar filtrirte salpetersaure Lösung in zwei kleinere und zwei grössere Portionen und prüft die ersteren mit Silberlösung auf Chlorverbindungen und mit Barytsalzlösung auf Schwefelsäuresalze, die letzteren mit Aetzammoniak auf Thonerde, mit Schwefelwasserstoffwasser auf Metalle. In keinem Falle darf eine Reaction eintreten.

c. Schwefelsaures Eisenoxydul: man löst etwas von dem Präparate in gleichviel Wasser, neutralisirt mit verdünnter Schwefelsäure, versetzt die Flüssigkeit in einem Kelchglase mit gleichviel von einer kalt gesättigten Eisenvitriollösung und fügt dann behutsam nahe ein gleiches Volum reiner concentrirter Schwefelsäure hinzu, indem man letztere langsam an den Wandungen des geneigt gehaltenen Kelchglases herabfliessen lässt — es darf an der Scheidegrenze beider Flüssigkeitsschichten keine dunkelfarbige Zone sich zeigen, welche auf Salpetersäure hinweisen würde.

Anm. Man unterscheidet Kali causticum purum alcohole depuratum (Potasse à l'alcool), welches selten vollkommen frei von Chlorkalium sein wird, und Kali causticum Baryta paratum, welches aus schwefelsaurem Kali mittelst Aetzbaryts bereitet ist. Letzteres ist frei von Chlor.

Kali hypermanganicum.

$KO\,Mn^2O^7 = 158{,}4$.

Metallglänzende, dunkelpurpurfarbene, nadelförmige Krystalle von so dunkler Färbung, dass sie fast schwarz erscheinen, und wovon eine sehr kleine Menge in einem Reagircylinder Charakteristische Kennzeichen.

mit Wasser übergossen rasch zu einer prachtvoll carmoisinrothen Flüssigkeit gelöst wird, welche durch desoxydirende Mittel (schwefelige Säuren, Eisenoxydulsalze u. s. w.) rasch entfärbt wird, besonders nach vorgängigem Zusatze von etwas verdünnter Schwefel- oder Salzsäure.

Die preussische Pharmakopöe hat eine sehr verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali (1 Decigrmm. in 1000 C. C.) unter den Reagentien aufgenommen und erwähnt deren Anwendung bei der Chlorprüfung. Hier ist aber die Anwendung dieses Reagens nicht am rechten Orte und wird durch eine Lösung von rothem Blutlaugensalz viel zweckmässiger vertreten. Dagegen ist es ein treffliches Mittel für die Prüfung von Quellwasser und anderem Wasser auf organische Gemengtheile, von Salpetersäure auf salpeterige Säure und Stickoxyd, von Essigsäure auf kleine Spuren von Empyreuma, natürlich bei Abwesenheit von schwefeliger Säure, u. s. w.

Kali nitricum.

$$KO\,NO^5$$
$$47{,}2 + 54 = 101{,}2.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Trockene, farblose, grössere oder kleinere prismatische Krystalle oder sehr weisses Pulver, auf glühender Kohle unter Funkensprühen verpuffend und einen stark alkalischen Rückstand zurücklassend. In Wasser in reichlicher Menge zu einer neutralen Flüssigkeit löslich, wovon eine kleine Probe mit officineller Salzsäure übergossen und gelind erwärmt weder Färbung noch Gasentwickelung hervorruft. Werden einige Tropfen von der Lösung mit concentrirter Eisenvitriollösung und darauf mit reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt, so entsteht alsbald an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten eine dunkelfarbige Zone. Wird zu einer andern grösseren Probe von der Lösung von einer kalt gesättigten Lösung von saurem weinsauren Natron zugefügt, so entsteht nach kurzer Weile ein krystallinischer weisser Niederschlag.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Salpetersaures Silberoxyd und schwefelsaurer Baryt: man löst etwa 1 Drachme (4 Grmm.) von dem Salze in der achtfachen Menge Wasser auf, giesst von der Lösung eine geringe Menge in zwei Reagircylinder

ab, fügt zu beiden Portionen zunächst einige Tropfen reine Salpetersäure und darauf zu der einen einige Tropfen Silberoxydlösung, zu der andern einige Tropfen von der Barytsalzlösung — in keinem Falle darf eine Trübung eintreten oder höchstens nur eine wenig erhebliche, wenn eine absolute Abwesenheit jeder Spur von Salzsäure- und Schwefelsäuresalzen nicht gefordert ist. (Ph. Bor. Ed. VII.)

b. Kohlensaures Natron und Schwefelwasserstoff: man vertheilt den übrigen grösseren Theil von der wässerigen Lösung in zwei Kelchgläser, versetzt die eine Probe mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, die andere mit gutem Schwefelwasserstoffwasser — es darf keinerlei Trübung stattfinden.

Kali nitropicricum.

$$KO, C^{12}H^{2}(NO^{4})^{3}O$$
$$47{,}2 + 220 = 267{,}2.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Gelbes, mehr oder weniger feines, krystallinisches Pulver, beim Erhitzen auf Platinblech mit grosser Heftigkeit und mit violettem Lichte verpuffend unter Hinterlassung eines kohligen Fleckens, welcher bei weiterem Erhitzen leicht verschwindet und nur einen sehr geringen alkalisch reagirenden Rückstand zurücklässt. In Wasser sehr wenig, in Weingeist noch weniger löslich. Die Lösung ist gelb und schmeckt stark bitter.

Kali stibicum.

(Antimonium diaphoreticum ablutum.)

$$KO\,2SbO^{5}\,6HO \text{ (Guibourt).}$$

Charakteristische Kennzeichen.

Geruchloses, weisses Pulver mit einem Stich ins Gelbliche, wird beim Erhitzen auf der Kohle mittelst des Löthrohrs blassgelb, schmilzt schwierig, giebt weisse Dämpfe und endlich Metallkugeln, welche während des Glühens ebenfalls einen weissen Rauch ausstossen und nach dem Erkalten sich spröde zeigen. Mit einem Zusatze von kohlensaurem Natron geht die letztere Reduction noch viel leichter vor sich. Mit Wasser nachhaltend gekocht, wird es endlich zu einer weisslich-trüben Flüssigkeit theilweis gelöst, welche nach wiederholter Filtration ein opali-

sirendes Filtrat liefert, das mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt gelb wird und darauf beim Zusatze von Chlorwasserstoffsäure einen reichlichen orangerothen Niederschlag fallen lässt. Von officineller Salzsäure, wässeriger Weinsäurelösung und verdünnter Kalilauge wird es selbst in der Wärme nur schwierig und unvollständig aufgenommen. Die sauren Flüssigkeiten geben mit Schwefelwasserstoffwasser unmittelbar einen orangerothen Niederschlag, die alkalische Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffwasser sichtbar nicht verändert, bei nachträglichem Zusatze von Salzsäure entsteht ein orangerother Niederschlag.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Salpetersaures Silberoxyd: man übergiesst in einem Reagircylinder etwa 10—12 Grane (6—8 Decigrmm.) von dem Präparate mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, schüttelt und erwärmt gelinde — die weisse oder gelblich-weisse Farbe muss unverändert bleiben und nicht grau oder schwärzlich werden, was auf einen Gehalt an antimoniger Säure hinweisen würde.

b. Schwefelsaures Eisenoxydul: man kocht etwas von dem Präparate mit Wasser aus, macht dann mit verdünnter Schwefelsäure sauer, wobei kein nach salpetriger Säure riechendes Gas auftreten darf, filtrirt, versetzt das Filtrat mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und darauf behutsam mit reiner concentrirter Schwefelsäure — es darf hierbei zu keinem Zeitpunkte weder Bräunung noch Röthung eintreten. Gegenfalls ist das Präparat nicht hinreichend ausgewaschen und enthält noch salpetrig- und salpetersaures Alkali.

c. Schwarzer Fluss: man vermischt eine kleine Portion von dem Präparat mit ein wenig frisch verkohltem Weinstein (schwarzer Fluss) und erhitzt das Gemisch im eisernen Löffelchen — es darf hierbei kein knoblauchartiger Geruch sich wahrnehmen lassen. Gegenfalls ist das Präparat arsenhaltig.

Bereitung.

Anm. Reines antimonsaures Kali behufs Verwendung als Arzneimittel bereitet man am besten auf die Art, dass man ein inniges Gemenge aus gleichen Gewichtstheilen antimoniger Säure und salpetersaurem Kali in einem bedeckten irdenen Tiegel bis zum Glühen erhitzt und dabei so lange erhält, bis beim Aufnehmen des Tiegeldeckels gelbe Dämpfe sich nicht mehr wahrnehmen lassen und eine aus der Mitte herausgenommene kleine Probe in einem Kelchglase in etwas Wasser eingetragen beim Hinzufügen von ammoniakalischer Silberoxydlösung keine graue Färbung zeigt. Man nimmt dann die teigige Masse heraus, trägt sie behutsam in ein destillirtes Wasser enthaltendes Porzellangefäss ein, befördert durch Umrühren mit einem Spatel das Zerfallen, lässt dann absetzen, giesst die überstehende opalisirende Flüssigkeit ab, giesst von Neuem Wasser auf und so fort, bis alles überschüssige salpetersaure Salz aus-

gewaschen ist. Der Rückstand wird dann in demselben Gefässe trocken werden gelassen.

Eine als Reagens auf Natronsalz anwendbare wässerige Lösung von antimonsaurem Kali (metantimonsaurem Kali) stellt man am besten folgendermaassen dar: man verdünnt 1 Th. officinelle Aetzkalilösung (Kali hydricum solutum) mit 4 Th. Wasser, erwärmt und trägt allmälig Goldschwefel (Antimonsulfid) ein so lange es unter Entfärbung aufgenommen wird. Zu dieser Lösung, welche nun sauerstoffantimonsaures Kali und schwefelantimonsaures Schwefelkalium enthält, fügt man auf 2 Th. verbrauchten Goldschwefels $2^1/_2$ Th. blaues Kupferoxydhydrat und digerirt eine Zeitlang unter öfterem Umschütteln in gelinder Wärme. Man filtrirt hierauf ein wenig ab und prüft das Filtrat mit Bleizuckerlösung — ist die hierbei entstehende Trübung nicht rein weiss, so muss der schwarzen Mischung noch etwas Kupferoxydhydrat zugefügt und die Digestion fortgesetzt werden. Ist aber dieses Resultat erreicht, so wird das Ganze filtrirt und das Filtrat ist nun das gewünschte Reagens. Metantimonsaures Kali als Reagens.

Kali sulfuricum.

$KO\,SO^3$

$47{,}2 + 40 = 87{,}2.$

Trockene, weisse, kurze, prismatische, sechsflächig zugespitzte, einzelne oder in Stücken und Krusten zusammenhängende Krystalle oder sehr weisses schweres Pulver; in letzterem Zustande mit 10—12 Theilen Wasses übergossen und erwärmt sich vollständig lösend zu einer neutralen Flüssigkeit, worin eine Auflösung von gleich viel Weinsäure nach kurzer Zeit einen krystallinischen Niederschlag hervorbringt, und nach vorgängiger grosser Verdünnung Chlorbaryumlösung eine weisse Trübung hervorruft, welche durch Salzsäure nicht verschwindet. Charakteristische Kennzeichen.

a. Löthrohr: man erhitzt etwas von dem Pulver auf dem Oehre des Platindrathes in der Löthrohrflamme — diese darf nur violett, aber nicht gelb gefärbt erscheinen, welche letztere Färbung die Gegenwart von Natronsalz zu erkennen geben würde. Verhalten gegen Reagentien.

b. Schwefelwasserstoff: die wässerige Lösung darf beim Vermischen mit gutem Schwefelwasserstoffwasser

weder vor, noch nach dem Zusatze von etwas reiner Chlorwasserstoffsäure irgend welche Trübung erleiden.

Kali tartaricum.

$$2KO, \overline{T}$$
$$94{,}4 + 132 = 226{,}4.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisse, durchsichtige, gewöhnlich etwas feucht erscheinende, prismatische Krystalle oder Bruchstücke von solchen, oder weisses Pulver; in einem Reagircylinder oder Porzellanschälchen erhitzt sich schwärzend, empyreumatische Dämpfe entwickelnd und einen alkalisch reagirenden kohligen Rückstand zurücklassend; in Wasser reichlich löslich zu einer Flüssigkeit von schwach alkalischer Reaction, worin verdünnte Essigsäure einen krystallinischen Niederschlag (Weinstein) veranlasst.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man übergiesst in einem Reagircylinder etwa 1 Drachme (4 Grmm.) mit höchstens der anderthalbfachen (6 C. C.) Menge Wasser, erwärmt und lässt erkalten — die Lösung muss vollständig vor sich gehen, auch beim Erkalten nichts Krystallinisches absetzen. Gegenfalls enthält das Präparat fremde, weniger lösliche Salze (z. B. Seignettesalz).

b. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt: man giesst zwei Reagircylinder je zu $^2/_3$ mit destillirtem Wasser voll, fügt einige Tropfen reiner Salpetersäure, darauf einige Tropfen je von den aufgelösten Reagentien und endlich von der vorhergehenden wässerigen Lösung des Präparats hinzu — in keinem Falle darf eine erhebliche weisse Trübung entstehen, höchstens nur eine schwache Opalisirung.

c. Schwefelwasserstoff: man vermischt den übrigen Theil von der wässerigen Lösung mit der 6—8fachen Menge guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf weder Färbung noch Fällung eintreten.

Kali tartaricum boraxatum.

$$NaO\,2KO\,2BO^3\,2\overline{T}\,^{1)}$$
$$31{,}2 + 94{,}4 + 70 + 264 = 459{,}6.$$

Weisses, sandig anzufühlendes, etwas schweres Pulver, geruchlos, von säuerlichem Geschmack, leicht feucht werdend, auf einem flachen Porzellanschälchen erhitzt, sich aufblähend, dann unter Entwickelung empyreumatischer Dämpfe verkohlend und einen kohligen Rückstand zurücklassend, welcher feuchtes Curcumapapier bräunt; nach vorgängigem Anrühren mit etwas mässig verdünnter Schwefelsäure der Flamme darüber abbrennenden Weingeistes eine grüne Färbung ertheilend. Charakteristische Kennzeichen.

a. Wasser: man übergiesst in einem Kölbchen einige Drachmen (10 Grmm.) von dem Präparate mit der doppelten Menge (20 C. C.) destillirten Wassers und schüttelt tüchtig um — es muss vollständig zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit von saurer Reaction gelöst werden. Eine unvollständige Lösung oder Trübung würde auf überschüssigen Weinstein oder weinsauren Kalk hinweisen. Verhalten gegen Reagentien.

b. Schwefelwasserstoff: man vermischt die vorhergehende Lösung mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf weder eine bräunliche (Kupfer), noch eine grünliche (Eisen) Färbung eintreten.

Anm. 1. Das Präparat der älteren Pharmakopöen, bei dessen Bereitung auf 1 Gewichtsth. Borax 3 Gewichtsth. Weinstein genommen wurden, war reicher an Kali und Weinsäure und konnte als ein aus 1 Aeq. weinsaurem Kali-Natron und 2 Aeq. weinsaurer Kali-Borsäure $[KO\,NaO,\overline{T} + 2(KO,BO^3\overline{T})]$ bestehendes zweifaches Doppelsalz aufgefasst werden, in welchem das erste Glied den normalen Weinsäuresalzen, das zweite den Salzen der Brechweinsteingruppe entsprach. Der neue Boraxweinstein dürfte wohl ein Gemenge dieses Doppelsalzes mit Borax sein. Der alte Tartarus boraxatus ertheilt der Flamme darüber abgebrannten Weingeistes schon an und für sich, also ohne Zusatz von Schwefelsäure, eine grüne Färbung.

Kalium bromatum.

$$KBr$$
$$39{,}2 + 80 = 119{,}2.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisse würfelige Krystalle oder Bruchstücke von solchen, gewöhnlich etwas feucht erscheinend. In einem Reagircylinder mit dem doppelten Gewichte Wasser übergossen und gelind erwärmt, wird es leicht gelöst zu einer neutralen Flüssigkeit, wovon ein wenig vielem Wasser die Eigenschaft ertheilt, mit Silberlösung einen weissen Niederschlag zu geben, welcher durch Salpetersäure nicht gelöst wird, wohl aber durch viel Aetzammoniak (Unterschied vom Iodsilberniederschlag). Ein anderer Theil von der farblosen wässerigen Lösung nimmt beim Hinzufügen von Chlorwasser eine gelbe Farbe an (Unterschied von Chlorkalium), welche beim Zusatze von etwas Chloroform und Schütteln an dieses übergeht, während die darüber stehende wässerige Flüssigkeit farblos erscheint (charakteristisch für Bromalkalimetalle). Wird etwas von der wässerigen Lösung mit etwas von einer kaltgesättigten Lösung von saurem weinsauren Natron vermischt, so entsteht nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag.

Prüfung.

Die Reinheit, d. h. das Unvermischtsein des Bromkaliums mit fremden Salzen, kann am schnellsten mittelst einer Lösung von geschmolzenem salpetersauren Silberoxyd von bekanntem Gehalt ermittelt werden, so z. B. mittelst der S. 19 zur quantitativen Prüfung der medicinischen Blausäure vorgeschriebenen Höllensteinlösung, worin in 100 Gewichtstheilen 6,3 Gewichtsth. Silbersalz enthalten sind. Man zerreibt zu diesem Behufe etwa 100 Grane (6 Grmm.) von dem fraglichen Bromkalium zu Pulver, wägt von diesem Pulver in einem Kölbchen genau 10 Grane (oder 10 Decigrmm.) ab, löst in der 50fachen (50 C. C.) Menge Wasser auf, setzt etwas reine Salpetersäure hinzu und darauf unter jedesmaligem Umschütteln von der erwähnten Silberlösung so lange, als noch bei jedesmaligem Zusatze eine Trübung entsteht, und wägt endlich, wieviel Gewichtstheile (Grane oder Decigrmm.) von der Silberlösung verbraucht worden. Wenn das Bromkalium rein war, so wird die verbrauchte Menge von der Silberlösung sehr nahe 226 Gewichtstheile betragen. Beträgt sie erheblich mehr, so enthält es Chlorkalium eingemengt; erheblich weniger deutet auf anderweitige fremde Salze, welche bei vorhandener freier Salpetersäure die Silberlösung nicht fällen.[1]) — Man kann auch, ohne auf das Gewicht der Silberlösung zu achten, den Niederschlag (Bromsilber) sammeln, aussüssen, trocknen und wägen. 10 Gewichtstheile Bromkalium liefern 15,77 Gewichtstheile Bromsilber, 10 Gewichtsth. Chlorkalium dagegen 19,21 Gewichtsth. Chlorsilber.

Durch eine Beimischung von Chlorkalium (und noch mehr von Chlornatrium) zum Bromkalium muss daher das Gewicht des Silberniederschlags vermehrt, durch Salze anderer Art, welche bei vorhandener freier Salpetersäure durch Silberlösung nicht gefällt werden (z. B. Schwefel- und Salpetersäuresalze), aber vermindert werden.[2])

Anm. 1. Das Aequiv. der erwähnten Silberlösung ist = 2698,4 (denn 6,3 : 100,0 = 170,0 : 2698,4), folglich 119,2 : 2698,2 = 10 : 226.

Anm. 2. Das Aequiv. des Bromkaliums ist = 119,2, das des Bromsilbers = 188, folglich 119,2 : 188 = 10 : 15,77. Das Aequiv. des Chlorkaliums ist = 74,7, das des Chlorsilbers = 143,5, folglich 74,7 : 143,5 = 10 : 19,21. — Der Betrag des Uebergewichts mit 2,9 multiplicirt giebt, die Abwesenheit anderer Salze vorausgesetzt, als Product die Quantität vorhandenen Chlorkaliums. Trifft aber diese Voraussetzung nicht zu und will man die absolute Menge vorhandenen Broms kennen lernen, so muss man sich zunächst überzeugen, ob der Silberniederschlag aus Bromsilber allein, oder aus einem Gemenge von Bromsilber und Chlorsilber besteht. Zu diesem Behufe wägt man zwei gleiche Portionen von dem Salze ab, löst einzeln in Wasser auf, versetzt mit Salpetersäure und fällt mit Silberlösung. Beide Niederschläge werden gesammelt und ausgesüsst, der eine dann getrocknet und gewogen. Der andere wird mittelst der Spritzflasche in das Becherglas zurückgebracht und mit einer Lösung von Bromkalium digerirt, dann abermals gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Ist das Gewicht gleich dem des ersten Niederschlages, so ist es nur Bromsilber gewesen, dessen Gewicht mit 0,634 multiplicirt die entsprechende Menge Bromkalium kennen lehrt. Beträgt aber das Gewicht des letztern Niederschlages mehr, so bestand derselbe ursprünglich aus Bromsilber und Chlorsilber, dessen Chlorgehalt nun durch Brom ersetzt ist, wodurch die Gewichtszunahme bedingt wird. Der absolute Bromgehalt des ursprünglichen Niederschlags wird aber gefunden, indem man zunächst die dem reinen Bromsilber entsprechende Menge Chlorsilbers berechnet ($x\ AgBr \times 0{,}7633 = x\ AgCl$) und nun den Unterschied in den Gewichten des Chlorbromsilbers und des, dem daraus durch Behandlung mit Bromkaliumlösung erhaltenen Bromsilber entsprechenden Chlorsilbers mit 1,795 multiplicirt (Wittstein in Vierteljahresschrift XIII. S. 239). Die also gefundene Brommenge mit 1,4875 multiplicirt giebt die entsprechende Menge Bromkaliums. Quantitative Prüfung.

Kalium chloratum.

(Kali muriaticum. Sal digestivus Sylvii.)

$KCl = 74,7$.

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, würfelige, luftbeständige Krystalle von bittersalzigem Geschmack, die Weingeistflamme violett färbend, in Wasser reichlich löslich zu einer neutralen Flüssigkeit, worin aufgelöste Weinsäure einen krystallinischen Niederschlag, und bei grösster Verdünnung Silberlösung einen käsigweissen Niederschlag veranlasst, welcher in Salmiakgeist, nicht aber in Salpetersäure löslich ist. Chlorwasser lässt die Lösung ungefärbt, Aetzkalilösung entwickelt damit keinen ammoniakalischen Geruch. Das Chlorkalium veranlasst bei seinem Auflösen in 4 Theilen Wasser eine Temperaturerniedrigung um mehr als 11° C., daher es vor allen andern Salzen zur Bereitung von erkältenden Mischungen und Umschlägen geeignet ist.

Kalium cyanatum crudum.

(Ein Gemenge aus Cyankalium, cyansaurem und kohlensaurem Alkali in wechselnden Verhältnissen.)

Charakteristische Kennzeichen.

Weisse, harte Massen von unregelmässiger Form, oder auch weisse Stängelchen von der Dicke eines Federkiels, bei nicht gutem Verschlusse leicht feucht werdend und dann mehr oder weniger stark nach Blausäure riechend. In Wasser reichlich löslich zu einer farblosen Flüssigkeit von alkalischer Reaction und starkem Geruche nach Blausäure, welche durch Weingeist gefällt wird und bei nachherigem Zusatze von Salzsäure aufbraust. Das saure Gemisch erleidet bei nachherigem Zusatze einiger Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung keine oder eine nur unbedeutende Bläuung, von einem geringen Rückhalt an unzersetztem Blutlaugensalz herrührend. Wird aber etwas von der wässerigen Lösung des Salzes mit Wasser verdünnt, darauf officinelle Eisenchlorürlösung und dann Salzsäure bis zur sauren Reaction zugefügt, so entsteht eine reichliche Menge Berlinerblau.

Die quantitative Prüfung, d. h. die Feststellung des Gehalts an Cyankalium, des rohen nach v. Liebig's Methode bereiteten Cyankaliums kann in ähnlicher Weise wie die quantitative Blausäureprüfung (S. 19) ausgeführt werden. Man löst 10 Grane (oder 5 Decigrmm.) von dem Präparate in der 100fachen Menge (50 C. C.) Wasser auf und setzt von der titrirten Höllensteinlösung (6,3 Silbersalz in 100 enthaltend) zu, bis eine dauernde Trübung eintritt. 100 Gewichtstheile von der Silberlösung entsprechen 4,83 Gewichtstheilen Cyankalium. — Anstatt der

Silberlösung kann auch eine titrirte Iodlösung benutzt werden. 3,9 Gewichtstheile Iod entsprechen 1 Gewichtstheile Cyankalium.

Kalium cyanatum purum.

K Cy

39,2 + 26 = 65,2.

Charakteristische Kennzeichen.

Durch Einleiten von Cyanwasserstoffgas in eine Lösung von Kalihydrat in stärkstem Weingeist gewonnen. Ein weisses, krümeliges Salzpulver, in Wasser sehr löslich. Die Lösung verhält sich im Allgemeinen wie im Vorhergehenden angegeben, wird aber beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum höchstrectificirten Weingeistes nicht getrübt, braust auch beim Zusatze von Chlorwasserstoffsäure zu der weingeistigen Mischung nicht auf, obwohl dabei allmälig ein weisser Niederschlag von Chlorkalium entsteht.

Kalium iodatum.

KI

39,2 + 127 = 166,2.

Charakteristische Kennzeichen.

Weisse, glänzende, durchscheinende oder auch porzellanartig matte würfelige Krystalle, gewöhnlich etwas feucht erscheinend, oder weisse Stängelchen von der Dicke eines Federkiels (Kalium iodatum fusum). Ein Körnchen davon in einem engen Reagircylinder mit etwas saurem schwefelsauren Kali über der Weingeistlampe erhitzt, entwickelt sofort violette Dämpfe; oder mit wenig Chlorwasser übergossen und dann mit Chloroform geschüttelt, ertheilt diesem eine prächtige carmoisinrothe Farbe, welche besonders nach weiterem Zusatze von Wasser sehr deutlich hervortritt.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser und b. Weingeist: man zerreibt eine grössere Menge (etwa 1 Unze oder 30 Grmm.) von den Krystallen in einem Mörser zu grobem Pulver, nimmt von diesem 10 Grane oder 10 Decigrmm. (bei dem geschmolzenen Präparate ist natürlicher Weise eine solche vorgängige Vermengung nicht nothwendig und man kann unmittelbar dasselbe zur Prüfung verwenden), übergiesst sie in einem Probircylinder mit etwa 10 Tropfen

(1 C. C.) reinen Wassers und schüttelt — es muss eine vollständige Auflösung stattfinden und diese auch beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum höchst rectificirten Weingeistes nicht getrübt werden. Gegenfalls enthält das Präparat irgend welche fremde, in Wasser oder Weingeist weniger lösliche Einmengungen (schwefelsaures, kohlensaures, salpetersaures, iodsaures Kali u. a.).

Behufs näherer Prüfung kann man den durch Weingeist bewirkten Niederschlag in einem kleinen Filter sammeln, mit Weingeist aussüssen, dann mit etwas heissem Wasser aufnehmen und diese Lösung nun geeigneter weiterer Prüfung unterwerfen.

Die specielle Prüfung auf iodsaures Kali geschieht folgendermaassen: man tröpfelt in einen Reagircylinder 1—2 Tropfen von der zuletzt erwähnten wässerigen Lösung, fügt etwas dünnen Stärkekleister und darauf 1—2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu, schüttelt und lässt nun Schwefelwasserstoffwasser tropfenweis zutreten — eine stattfindende blaue Färbung giebt die Gegenwart von Iodsäure zu erkennen.

Qualitative Prüfung.

c. Salpetersaures Silberoxyd: man löst 10 Grane oder 10 Decigrmm. des gemengten und trockenen Salzes in 1 Unze (30 C. C.) reinen Wassers auf, macht mit etwas verdünnter reiner Salpetersäure sauer und fällt mit Höllensteinlösung. Man sammelt den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte, süsst mit Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet dann bei der Temperatur des kochenden Wassers und wägt, wobei man das äussere Filter als Tara benutzt. Das Gewicht des Niederschlages muss sehr nahe 14,15 Grane oder 141,5 Centigrmm. betragen (denn KI = 166 : AgI = 235 = 10 : 14,15). Erheblich mehr deutet auf beigemengtes Brom- oder Chlorkalium, erheblich weniger auf Beimengung von Salzen, welche bei Gegenwart freier Salpetersäure Höllensteinlösung nicht fällen. — Hat man eine titrirte Lösung von salpeterfreiem Höllenstein vorräthig, so z. B. die S. 19 erwähnte Lösung, worin in 100 Gewichtsth. $6\frac{1}{3}$ Gewichtsth. oder in 100 Zehntel C. C. $6\frac{1}{3}$ Grane Höllenstein enthalten sind,

so kann man in viel kürzerer Zeit zu gleichem Resultate gelangen, indem man nicht das Gewicht des Niederschlages, sondern die zur vollständigen Ausfällung erforderliche Menge der Höllensteinlösung feststellt. 10 Grane reines Iodkalium, wie oben angegeben in Wasser gelöst und mit verdünnter reiner Salpetersäure angesäuert, erfordern zur Ausfällung $10\frac{1}{4}$ Gr. Höllenstein oder $162\frac{1}{2}$ Grane oder $162\frac{1}{2}$ Zehntel C. C. von der genannten Höllensteinlösung (denn $KI = 166 : AgONO^5 = 170$ oder $2700 = 10 : 10{,}24$ oder $162{,}54$). Erheblich mehr oder weniger führt zu gleichem Schlusse wie oben.

Quantitative Prüfung

Hat sich auf die eine oder die andere Weise ein Verfälschtsein des Iodkaliums ergeben, und man wünscht den Betrag desselben festzustellen, so kann dies auf die Art geschehen, dass man den von einer gewogenen Menge des fraglichen Salzes in der mit verdünnter Salpetersäure angesäuerten Lösung erhaltenen Silberniederschlag nachträglich eine kurze Weile mit Salmiakgeist digerirt, sodann in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte sammelt, mit verdünntem Salmiakgeist aussüsst, bei der Temperatur des kochenden Wassers trocknet und wägt. Das gefundene Gewicht mit 0,707 multiplicirt giebt als Product die entsprechende Menge Iodkalium. Das ammoniakalische Filtrat erleidet, wenn weder Bromkalium noch Chlorkalium vorhanden war, bei nachherigem Ansäuern mit Salpetersäure nur eine unbedeutende Trübung (insofern als Iodsilber in Ammoniak nicht ganz unlöslich ist), gegenfalls aber eine mehr oder weniger erhebliche Fällung von Chlor- oder Bromsilber, welche in die ammoniakalische Flüssigkeit übergegangen waren. Chlorsilber erleidet beim Schütteln mit Chlorwasser keine Veränderung, Bromsilber giebt unter gleichen Umständen eine durch freies Brom gelb gefärbte Flüssigkeit.

Specielle Prüfung auf Chlor und Brom.

Man kann übrigens Iodkalium auch unmittelbar auf etwaigen Gehalt an Chlorkalium und Bromkalium in der Art prüfen, dass man in einem Reagircylinder etwa 1 Gran (oder Decigrmm.) von dem gepulverten Salz in ungefähr 1 Drachme (6 C. C.) reinen Wassers auflöst, dann dazu eben so viel in Wasser gelöstes salpetersaures Silberoxyd und darauf etwa 20 Tropfen reinen Salmiakgeistes zusetzt, das Gemisch schüttelt, filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Salpetersäure sauer macht — es darf keine Trübung und höchstens nur eine schwache Opalisirung eintreten.

Um Iodkalium speciell auf Bromkalium zu prüfen, soll man nach Personne auch folgendermaassen verfahren. Man versetzt die Lösung mit aufgelöstem schwefelsauren Kupferoxyd und fügt dann schwefelige Säure bis zum starken Vorwalten des Geruchs hinzu. Das Iod wird hierdurch als Kupferiodür (Cu^2I) abgeschieden. Man filtrirt, verjagt durch Aufkochen alle übrige schwefelige Säure, lässt erkalten, fügt etwas Chlorwasser, dann Aether hinzu und schüttelt. Das hierdurch frei gewordene Brom wird vom Aether aufgenommen, welcher nun gelb gefärbt erscheint.

Prüfung auf Natronsalp.

d. Schwefelsaures Silberoxyd: man wägt in einem Porzellanschälchen 5 Grane (3 Decigrmm.) von dem zerriebenen Salze, dann ebensoviel schwefelsaures Silberoxyd ab, zerreibt mit etwas Wasser wohl untereinander, filtrirt, versetzt das Filtrat zunächst mit concentrirter Eisenvitriollösung und darauf behutsam mit concentrirter Schwefelsäure — es darf an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine farbige Zone sich zeigen, welche auf die Gegenwart von Salpetersäuresalzen (und zwar speciell salpetersaures Natron, wenn die concentrirte wässerige Lösung durch Weingeist nicht getrübt wurde) in dem Präparate hinweisen würde.

Mit dieser Prüfung kann gleichzeitig auch eine quantitative Prüfung überhaupt und eine qualitative Prüfung auf Chlor- und Bromkalium insbesondere verbunden werden. Zu diesem Behufe wird der Silberniederschlag in einem doppelten Filter, von je gleichem Gewichte, sorgfältig gesammelt, zunächst mit salpetersäurehaltigem, darauf mit reinem Wasser, endlich mit erwärmtem verdünnten Salmiakgeist wiederholt ausgesüsst und letztere Aussüssflüssigkeit für sich aufgefangen. Der im Filter zurückgebliebene Silberniederschlag wird nun getrocknet und gewogen. Das Gewicht mit 0,707 multiplicirt giebt als Product die entsprechende Menge Iodkalium. 3 Decigrmm. reines Iodkalium würden also sehr nahe 4,24 Decigrmm. (oder 5 Grane = 7,07 Gr.) Iodsilber liefern, welche mit 0,707 multiplicirt als Product sehr nahe 3 (oder $7.07 \times 0{,}707 = 5$) geben. Stimmt dieses nicht zu, so macht man das ammoniakalische Filtrat mit Salpetersäure sauer — entsteht hierbei nicht bloss eine schwache Opalisirung (davon herrührend, dass Iodsilber in Ammoniak nicht absolut unlöslich ist), sondern ein mehr oder weniger reichlicher weisser käsiger Niederschlag, so kann solcher nur Chlor- oder Bromsilber sein. Man sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst ihn mit Wasser aus, bringt ihn dann in einen Reagir-

cylinder, übergiesst mit Chlorwasser und schüttelt. War der Niederschlag Chlorsilber, so bleibt die Flüssigkeit unverändert; war er Bromsilber, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und ertheilt auch damit geschütteltem Chloroform eine gelbe Farbe.

Prüfung nach Marozeau.

Anm. Eine andere von Marozeau angegebene allgemeine Prüfungsweise des Iodkaliums auf fremde Salze überhaupt ist folgende: man löst in einem passenden Kölbchen 5 Grane (oder 5 Decigrmm.) von dem vollkommen trockenen fein zerriebenen Salz in 3 Unzen (oder 150 C. C.) Wasser auf und setzt dazu unter fortdauerndem Schütteln eine Auflösung von 2 Granen (oder 2 Decigrmm.) Quecksilberchlorid in 2 Unzen (oder 100 C. C.) Wasser allmälig zu — die anfangs entstehende röthlich-gelbe Trübung muss bis zuletzt beim Umschütteln vollständig verschwinden. Verschwindet zu irgend einem Zeitpunkte, noch bevor alle Quecksilberchloridlösung zugesetzt worden, auch nach längerem Schütteln die Trübung nicht vollständig, so ist dem Iodkalium ein fremdes Salz beigemengt, und zwar um so mehr davon, je früher die dauernde Trübung eintritt. — Diese Prüfung beruht darauf, dass beim Eingiessen von aufgelöstem Quecksilberchlorid in aufgelöstes Iodkalium in den angegebenen Verhältnissen Chlorkalium und Quecksilberiodid entstehen, welches letztere von dem unzersetzt gebliebenen Iodkalium aufgelöst erhalten wird und zwar durch Bildung eines in dieser Verdünnung noch löslichen Kalium-Quecksilberiodids, nämlich:

$$\overbrace{2KI}^{332,4} + \overbrace{HgCl}^{135,5} = KCl + HgI, KI.$$

Beträgt nun die Menge des Iodkaliums weniger, als den obigen Verhältnissen entspricht, was z. B. der Fall ist, wenn in den in Anwendung genommenen 5 Gewichtstheilen etwas von einem andern Satz sich befindet, so kann nicht alles Quecksilberiodid aufgelöst erhalten werden, und es sondert sich eine entsprechende Menge als rothes Pulver ab, vorausgesetzt nämlich, dass beide Lösungen in dem angegebenen Grade der Verdünnung bereitet seien, da in der concentriteren Lösung allerdings eine iodquecksilberreichere Verbindung existiren kann.

Kalium sulfuratum.

(Hepar Sulfuris kalinum purum.)

Charakteristische Kennzeichen.

Blassgelbes, grobes Pulver, stark hygroskopisch, nach Schwefelwasserstoff riechend, in 3—4 Theilen Wasser leicht und vollständig löslich zu einer gelben alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche beim Zusatze einer verdünnten Säure reichlich Schwefelwasserstoffgas ausgiebt unter Abscheidung eines

rein weissen Niederschlages. Es enthält ausser Schwefelkalium noch unterschwefeligsaures, schwefeligsaures und schwefelsaures Kali, und wohl auch noch unzersetztes kohlensaures Kali. Beim Vermischen der gesättigten wässerigen Lösung mit Weingeist werden diese Sätze abgeschieden.

Kalium sulfuratum crudum.

(Hepar Sulfuris kalinum pro balneo.)

Charakteristische Kennzeichen.

Gelblich-grünes, grobes Pulver, stark hygroskopisch, nach Schwefelwasserstoff riechend, in Wasser nicht vollständig löslich. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist orangegelb gefärbt, entwickelt beim Zusatze einer verdünnten Säure viel Schwefelwasserstoffgas und giebt einen weissen Niederschlag.

Das Zutreffen dieses Verhaltens ist ein hinreichender Beweis für die richtige Beschaffenheit beider Präparate, von denen das erstere für innere oder äussere, das letztere ausschliesslich nur für äussere Anwendung bestimmt ist.

Anm. Der Name Kalium sulfuratum, obwohl von wissenschaftlichem Klange, ist doch nichts weniger als wissenschaftlich richtig, da das Präparat, in der alten hergebrachten Weise dargestellt, zwar Schwefelkalium (d. h. eine unbestimmte Schwefelungsstufe von Kalium) als wesentlichen Gemengtheil, ausserdem aber noch, wie bereits erwähnt, manche andere Gemengtheile (schwefelig-, schwefel- und kohlensaures Kali u. a.), besonders das rohe Präparat, enthält. Der alte allbekannte Name Hepar Sulfuris, keine, weder wahre noch falsche, theoretische Deutung zulassend, dürfte daher sicherlich den Vorzug verdienen.

Kreosotum.

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose oder gelblich oder röthlich gefärbte ölige Flüssigkeit von starkem, eigenthümlichem Geruche, in Wasser untersinkend, in gegen 100 Theilen desselben grösstentheils löslich zu einer Flüssigkeit, welche blaues und rothes Lackmuspapier zunächst unverändert lässt; in verdünnter Kalilauge vollständig löslich.

Anm. Die Kreosote des Handels sind keine homogenen Produkte und auch je nach ihrem Ursprunge, aus Buchenholztheer oder aus Steinkohlentheer, in ihren besonderen Eigen-

thümlichkeiten (specif. Gewicht, Siedpunkt, chemischen Reactionen) nicht übereinstimmend. Das Buchenholztheerkreosot, das ursprüngliche Kreosot von Reichenbach, im Wesentlichen aus einer einer Aethersäure ähnlichen Verbindung (wahrscheinlich und übereinstimmend mit dem Verhalten gegen eine weingeistige Kalilösung: saures guajacylsaures Xylyloxyd: $C^{14}H^{11}O, HO\,2C^{16}H^{9}O^{3} = C^{50}H^{30}O^{8}$) bestehend, hat ein spec. Gew. = 1,04 bei 11,5° C., siedet bei 203° und erstarrt noch nicht bei — 27°, ist mit starkem Salmiakgeist auch in der Wärme nicht mischbar, giebt in wässeriger Lösung beim Zusatze einiger Tropfen aufgelösten schwefelsauren Eisenoxyds eine trübe gelbliche oder grünlich-gelbe Mischung. Giebt mit Salpetersäure keine oder doch nur wenig Picrinsäure. Das Steinkohlentheerkreosot besteht im Wesentlichen aus Phenol (Phenylsäure, Carbolsäure) = $C^{12}H^{6}O^{2}$, hat ein specif. Gew. = 1,06—1,07, siedet zwischen 188 und 190°, erstarrt zuweilen schon über 0°, ist mit starkem erwärmten Salmiakgeist mischbar; die wässerige Lösung giebt mit aufgelöstem schwefelsauren Eisenoxyd eine klare bläulich-violette Flüssigkeit. Giebt mit Salpetersäure sehr viel Picrinsäure.

Liquor hollandicus.

(Aethylenchlorid. Chlorelayl.)

$C^{4}H^{4}, Cl^{2} = 99.$

Klare, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem ätherischen Geruche, entzündlich und mit grüner, sehr rauchender Flamme verbrennend, dabei Salzsäuredämpfe ausstossend; mit Wasser nicht mischbar, darin untersinkend, ohne an Volum merklich abzunehmen und ohne demselben eine saure Reaction zu ertheilen; wird durch eine weingeistige Kalilösung bei gelinder Erwärmung zersetzt unter Ausscheidung von Chlorkalium und rascher Entwickelung von gasförmigem gechlorten Aethylen ($C^{4}\begin{smallmatrix}H^{3}\\Cl\end{smallmatrix}$). Dieses letztere Verhalten unterscheidet das Aethylenchlorid ganz besonders von andern ähnlichen Körpern, so vom Chloroform und dem Aran'schen Aether oder gechlortem Aethylchlorür, welches wohl zuweilen dafür ausgegeben wird. Charakteristische Kennzeichen.

Specifisches Gewicht = 1,28. Siedp. = 85° C.

Lithium oxydatum carbonicum.

LiO, CO^{2}

$7 + 8 + 22 = 37.$

Lockeres, weisses, geruchloses Pulver; wird etwas davon auf das vorher mit etwas verdünnter Salzsäure benetzte Oehr Charakteristische Kennzeichen.

des Platindraths gebracht und letzteres dann in die Flamme einer Weingeistlampe gehalten, so erscheint die Flamme prachtvoll carmoisinroth gefärbt. In einem Reagircylinder mit der 100fachen Menge Wasser übergossen und erwärmt muss es vollständig gelöst werden zu einer Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt und beim Zusatze von Salzsäure Gasblasen entweichen lässt. Wird die salzsaure Flüssigkeit durch Verdunsten stark concentrirt und darauf mit höchst rectificirtem Weingeist versetzt, so erfolgt keine Trübung, da das salzsaure Lithion in Weingeist sehr löslich ist, was mit den übrigen salzsauren Alkalien nicht in dem Maasse der Fall ist. Wird die weingeistige Flüssigkeit in ein Porzellanschälchen ausgegossen und entzündet, so erscheint die Flamme schön purpurroth gefärbt, welche Färbung besonders gegen das Ende und beim Umrühren sehr intensiv hervortritt. — Wird der Rückstand nach dem Verlöschen und Erkalten des Schälchens in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung, wenn nöthig, filtrirt und das Filtrat mit etwas aufgelöstem phosphorsauren Natron versetzt, so zeigt sich sogleich keine Trübung, wohl aber beim Zusatze von Salmiakgeist. Der Niederschlag ($3LiO,PO^5$) ist griesig-krystallinisch, in Salzsäure leicht löslich; diese Lösung erfährt durch Schwefelwasserstoffwasser keine Reaction.

Prüfung auf Reinheit.

Diese Verhältnisse reichen zur Erkennung des kohlensauren Lithions und zur Feststellung seiner Reinheit aus. Es wird in der Medicin zuweilen als harnsäurehaltige Concretionen lösendes Mittel benutzt.

Magnesia hydrico-carbonica.

(Magnesia alba.)

$$5MgO\,4CO^2 + 5—7\ HO$$
$$100 + 88 + 45—63 = 233—251.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Sehr leichte, blendend weisse, leicht zerreibliche, lockere Massen, oder sehr leichtes weisses Pulver, in Wasser unlöslich, leicht löslich aber bei allmäligem Zusatze von verdünnter Schwefelsäure unter starkem Aufbrausen zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nicht durch kohlensaures Ammoniak allein, wohl aber bei nachherigem Zusatze von wenig Phosphorsäure gefällt wird.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Schwefelsäure: man giesst etwas verdünnte reine Schwefelsäure in einen Reagircylinder, erwärmt gelind und fügt dann in kleinen Portionen von dem Pulver

hinzu, so lange als es noch unter Aufbrausen gelöst wird — die ersten Portionen müssen ohne allen Rückstand verschwinden, gegenfalls sind in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Stoffe vorhanden; die zuletzt gewonnene trübe Mischung (wegen des in Ueberschuss eingetragenen Pulvers) darf Lackmuspapier nicht röthen. Prüfung auf Reinheit.

b. Schwefelwasserstoff: zu der vorstehenden, überschüssiges Pulver enthaltenden schwefelsauren Mischung wird nachträglich verdünnte Schwefelsäure tropfenweise bis zur Auflösung zugefügt und das Ganze hierauf mit gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt — es darf weder Trübung noch Färbung eintreten, welche auf metallische Verunreinigungen hinweisen würde.

c. Aetzammoniak: zu der so eben erwähnten klar gebliebenen oder klar filtrirten schwefelwasserstoffhaltigen Mischung wird zunächst Aetzammoniak zugefügt — eine grünliche Trübung würde auf Eisengehalt, eine blassröthliche auf Mangangehalt, eine weisse, welche durch Zusatz von etwas Salmiaklösung nicht verschwindet, auf Zinkgehalt hinweisen.

d. Oxalsaures Ammoniak: die im Vorhergehenden beim Zusatz von Aetzammoniak klar gebliebene oder nachträglich klar filtrirte Mischung wird mit etwas aufgelöstem oxalsauren Ammoniak versetzt — die Klarheit darf nicht beeinträchtigt werden, oder, wenn eine Trübung eintritt, so muss diese beim Zusatze von Salmiaklösung sofort wieder verschwinden, gegenfalls ist das Präparat kalkhaltig.

Unter dem Namen Aqua Magnesiae carbonicae war in der 6. Ausgabe der preuss. Pharmakopöe eine Auflösung von kohlensaurer Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser aufgenommen. — Man bereitet dieses Präparat am zweckmässigsten, indem man Magnesia alba mit Wasser anrührt, die Mischung dann mit mehr Wasser verdünnt, Kohlensäuregas langsam längere Zeit einströmen lässt, die Mischung klar filtrirt und in das klare Filtrat dann nochmals Kohlensäuregas einströmen lässt. Aqua Magnesiae.

Es ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche schwach alkalisch reagirt und beim Erwärmen unter Entweichen von Gasblasen sich trübt. Kohlensaures Ammoniak ruft keine Trübung hervor, eine solche entsteht auch nicht, wenn zu der

mit kohlensaurem Ammoniak versetzten Mischung etwas aufgelöste Kleesäure, wohl aber, wenn ein wenig Phosphorsäure zugesetzt wird, doch so, dass das Ammoniak vorwaltend bleibt.

Quantitative und qualitative Prüfung.

Um den Magnesiagehalt quantitativ festzustellen, wägt man eine bestimmte Menge, etwa 500 Grane oder 40 Gramme von dem Wasser ab, lässt nach und nach in einem tarirten Platin- oder Silberschälchen verdunsten und steigert zuletzt die Hitze bis nahe zum Glühen des Schälchens. Die Gewichtszunahme des letztern giebt nun die Quantität reiner Magnesia an, welche im Zustande von zweifach-kohlensaurem Salze in der zum Versuche verbrauchten Menge des Wassers enthalten war, vorausgesetzt nämlich, dass anderweitige feuerbeständige Stoffe nicht vorhanden sind. Um diess zu ermitteln, nimmt man den Rückstand mit etwas heissem destillirten Wasser auf, filtrirt und prüft das Filtrat portionweise mit

a. Kalkwasser: es darf keine Trübung eintreten, das Gegentheil würde auf kohlensaures Alkali hinweisen;

b. salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Baryt, in beiden Fällen nach vorgängigem Zusatze von etwas reiner Salpetersäure: es darf durch keines der beiden Reagentien eine erhebliche Trübung eintreten (salzsaure und schwefelsaure Salze).

Um unbeschadet der Anwesenheit der vorerwähnten Salze die quantitative Bestimmung der Magnesia auszuführen, wägt man in einem Becherglase eine bestimmte Menge von dem Magnesiawasser ab, versetzt mit Phosphorsäure bis zur sauren Reaction, lässt bis auf die Hälfte oder den vierten Theil verdunsten und setzt dann Aetzammoniak in Ueberschuss hinzu. Man lässt die Mischung längere Zeit stehen, sammelt hierauf den entstandenen Niederschlag (wasserhaltige phosphorsaure Ammoniak-Magnesia) in einem Filter, süsst mit verdünntem Salmiakgeist aus, trocknet und glüht. Der Glührückstand ist pyrophosphorsaure Magnesia ($2MgO, bPO^5$), deren Gewicht durch 2,8 getheilt als Quotienten die dieser Gewichtsmenge entsprechende Menge Magnesia giebt.

Magnesia sulfurica.

$$MgO\,SO^3,HO + 6HO$$
$$20 + 40 + 9 + 54 = 123.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Vollkommen farblose, kleine spiessige oder grössere prismatische Krystalle, in Wasser zu einer vollkommen neutralen Flüssigkeit leicht löslich, wovon ein wenig nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak unmittelbar keine

Trübung erleidet, wohl aber bei nachherigem Zusatze einiger Tropfen Phosphorsäure, so dass das Gemisch noch alkalisch bleibt. Ein Tropfen von der Lösung mit vielem Wasser verdünnt, ertheilt diesem die Eigenschaft, durch die Auflösung eines Baryumsalzes reichlich weiss getrübt zu werden.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Man löst etwa 1 Drachme oder mehr von dem Salze in der 6 — 8 fachen Menge destillirten Wassers und fügt ein gleiches Volum guten Schwefelwasserstoffwassers hinzu — es darf weder bald, noch bei nachherigem Zusatze von etwas aufgelöstem kohlensauren Ammoniak irgend eine Trübung eintreten.

b. Kohlensaurer Baryt: man kocht in einem Porzellanpfännchen etwa 16 Grane (1 Grmm.) von dem Salze mit der dreifachen Menge kohlensauren Baryts und 3 Unzen (100 C. C.) Wasser bis auf die Hälfte ein und filtrirt — es darf während des Kochens kein ammoniakalischer Geruch sich entwickeln, das Filtrat auch Curcumapapier nicht bräunen. Gegenfalls enthielt das Salz schwefelsaures Alkali.

Magnesia tartarica.

$$2MgO,\overline{T} + 8HO$$
$$40 + 132 + 72 = 244.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses Pulver, in Wasser wenig, in concentrirtem Essig reichlich löslich; die Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, durch Kleesäurelösung nicht gefällt, bringt in essigsaurer Kaliflüssigkeit einen krystallinischen Niederschlag hervor. Wird etwas von dem weissen Pulver auf einem Platinblech oder in einem kleinen Porzellantiegel erhitzt, so schwärzt es sich, verglimmt dann unter Verbreitung des eigenthümlichen Geruches nach verbrennender Weinsäure und hinterlässt einen Rückstand, welcher mit Wasser in Berührung diesem keine alkalische Reaction ertheilt, und mit verdünnter Salzsäure aufgenommen eine Flüssigkeit giebt, die bei der Uebersättigung mit kohlensaurem Ammoniak keine Trübung erleidet, und ebenso auch nicht bei nachherigem Zusatze von oxalsaurem Ammoniak, wohl aber durch phosphorsauren Ammoniak.

Anm. Die citronsaure Magnesia (Magnesia citrica) verhält sich sehr ähnlich, unterscheidet sich aber wesentlich

dadurch, dass die Lösung in verdünnter Essigsäure in essigsaurer Kaliflüssigkeit keinen Niederschlag veranlasst.

Magnesia usta.

$MgO = 20.$

Charakteristische Kennzeichen.

Sehr leichtes, weisses Pulver; in verdünnter Schwefelsäure nach vorgängigem Zerrühren mit etwas Wasser ohne Aufbrausen vollständig löslich, im Uebrigen aber wie Magnesia hydrico-carbonica sich verhaltend.

Anm. Anderweitige Magnesiasalze ausser den angeführten, welche zu Heilzwecken empfohlen und käuflich acquirirt werden, erkennt man als solche, wenn sie in Wasser löslich sind, in derselben Weise wie schwefelsaure Magnesia. Werden aber dieselben von Wasser nicht aufgenommen (z. B. phosphorsaure Magnesia), so kocht man etwas davon eine kurze Weile mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, filtrirt, süsst den Inhalt des Filters wiederholt mit destillirtem Wasser aus, nimmt dann mit erwärmter verdünnter Schwefelsäure auf und prüft die Lösung auf Magnesia wie oben angegeben. Die Säure, womit die Magnesia ursprünglich verbunden war, ist an das Natron übergegangen und muss somit in dem alkalischen Filtrat aufgesucht werden.

Manganum oxydatum nativum.

Charakteristische Kennzeichen.

Schwarze, schwere, krystallinische oder derbe Massen, oder schweres, schwarzes Pulver, wovon eine sehr kleine Probe auf Platin- oder Silberblech oder in einem dünnen Porzellanschälchen mit einigen Tropfen concentrirter Aetzkalilösung übergossen und über der Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt einen dunkelgrünlichblauen Rückstand liefert. Wird etwas von dem Pulver in einem Reagircylinder mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und erwärmt, so entwickelt sich Chlor, welches am Geruch erkennbar, und die Lösung wird allmälig fast farblos. Es soll zuweilen gemahlener Braunstein in dem Handel vorkommen, dem betrügerischer Weise Pulver von kohligen Materialien beigemengt ist. Solche Verfälschung kann besonders dann sehr nachtheilig, sogar sehr gefährlich werden, wenn derartiges Braunsteinpulver zur Sauerstoffbereitung, sei es durch Erhitzen für sich allein oder mit Schwefelsäure oder mit chlorsaurem Kali benutzt wird. Bei der Behandlung solchen Braunsteinpulvers mit Salzsäure in Uebermaass erscheint der ungelöste Rückstand schwarz. Will man die lästige Chlorentwickelung vermeiden und doch zu gleichem Resultate gelangen, so

verfährt man folgendermaassen: Man wägt in einem Becherglase zunächst 150 Grane (9 Grmm.) Wasser, sodann 50 Grane (3 Grmm.) englische Schwefelsäure ab, löst in der noch warmen Mischung 60 Grane (3½ Grmm.) krystallisirte rohe Kleesäure auf und trägt dann allmälig 40 Grane (2,5 Grmm.) von dem Braunsteinpulver ein. Unter Aufbrausen geht das Mangan als schwefelsaures Manganoxydul in Lösung und es bleibt ein schwarzer Rückstand, ein Gemenge aus kohligen, quarzigen und erdigen Beimengungen, zurück, dessen Betrag erforderlichen Falls leicht bestimmt werden kann. Zu diesem Behufe verdünnt man mit Wasser, sammelt das Ungelöste in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte, süsst aus, bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt, trocknet und wägt. Qualitative Prüfung.

Anm. 1. Der Braunstein in seiner reinsten Form ist Manganhyperoxyd ($MnO^2 = 43,6$); diess ist aber mit dem Braunstein des Handels niemals der Fall. Letzterer ist immer nur ein Gemenge aus wirklichem Manganhyperoxyd mit anderen minder sauerstoffreichen Manganerzen und anderweitigen mineralischen, mehrentheils quarzigen Einmengungen, welche bei dem gemahlenen Braunsteine des Handels zuweilen 40—50 pCt. ausmachen. Der chemische, sowie auch der technische Werth solchen Braunsteins ist aber um so grösser, je näher derselbe in Betreff des Sauerstoffgehalts dem reinen Manganhyperoxyd steht, daher auch gewöhnlich dieser Werth durch Zahlen bezeichnet wird, welche sich auf die Quantität reinen Manganhyperoxyds beziehen, der 100 Gewichtstheile von der Handelswaare entsprechen. Dieses Verhältniss kann aber leicht in ähnlicher Weise, wie S. 87 bei Chlorum solutum angegeben, mittelst Iodkalium und unterschwefeligsaurem Natron ermittelt werden.

Man übergiesst in einem kleinen Kolben von passender Grösse, welcher auch bequem mit einem Kork verschlossen werden kann, 80 Grane (oder 8 Grmm.) Iodkalium mit der 10fachen Menge Wasser, schüttelt, um die Auflösung zu befördern, fügt dann 135 Grane (13½ Grmm.) mit dem 5fachen Gewicht Wasser verdünnte reine concentrirte Schwefelsäure (also Acidum sulfuricum dilutum Ph. Bor.) hinzu (wobei die Mischung ungefärbt bleiben muss, gegenfalls das Iodkalium iodsäurehaltig, daher zu dem Zwecke unbrauchbar ist) und hierauf 10 Grane (1 Grmm.) von dem zum feinsten Pulver zerriebenen Braunstein. Man verschliesst den Kolben und schüttelt, bis nichts Schwarzes mehr am Boden liegt, und fügt dann von einer titrirten Lösung von unterschwefeligsaurem Natron unter Umschütteln so viel hinzu, als erforderlich, um das frei gewordene Iod wieder zu entfernen, somit die rothbraune Flüssigkeit zu entfärben. Die verbrauchte Menge krystallisirten unterschwefeligsauren Natrons durch 5,688 getheilt, giebt als Quotienten Quantitative Prüfung.

die entsprechende Menge Manganhyperoxyds. Der Vorgang lässt sich durch nachstehende Gleichungen ausdrücken:

a. $MnO^2(43,6) + 2KI(332) + 2HOSO^3 + Aq. = MnOSO^3 + KOSO^3 + KI^2 + Aq.$

b. $KI^2 + 2(NaOS^2O^25HO) = 248 + Aq. = KI + NaI + NaOS^4O^5 + Aq.$

folglich 43,6 : 248 = 1 : 5,688.

Eisenoxydgehalt des Braunsteins benachtheiligt nicht die Genauigkeit des Resultats, da Eisenoxyd von so verdünnter Schwefelsäure auch bei Gegenwart von Iodkalium nicht aufgenommen wird.

Anderweit. Mangan-Präparate.

Anm. 2. Manche Manganoxydulsalze, so Manganum aceticum, Manganum carbonicum und das dem Manganoxydul entsprechende Manganchlorür, Manganum chloratum s. muriaticum, u. a. werden zuweilen arzneilich benutzt. Man erkennt Manganpräparate als solche, bei Abwesenheit organischer Bestandtheile, am schnellsten, wenn man die kleinste Quantität davon auf einem Silber- oder Platinblech oder in einem dünnen Porzellanschälchen mit einigen Tropfen concentrirter Aetzkalilösung übergiesst und darauf allmälig bis zum Glühen erhitzt — man erhält einen tief grünlichblauen Rückstand. Ist das betreffende Salz ein organischsaures, so erhitzt man vorerst eine Messerspitze voll reinen Salpeters auf dem Metallbleche bis zum Schmelzen und fügt dann ein Minimum von dem Präparate hinzu nachdem die organische Substanz verbrannt ist, kommt die vorerwähnte Reaction ebenso deutlich zum Vorschein. — Die Lösung der Manganpräparate in Wasser oder in verdünnter Salzsäure, wenn sie vom Wasser nicht aufgenommen werden, ist farblos oder sehr schwach blassröthlich gefärbt, wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, ebenso auch nicht, bei vollständiger Abwesenheit von Eisengehalt, durch Gerbsäurelösung. Wird etwas von der Lösung zunächst mit Salmiaklösung, darauf mit Aetzammoniak versetzt und nun ein wenig Schwefelammonium zugefügt, so entsteht ein blassröthlicher Niederschlag von hydratischem Schwefelmangan, welcher jedoch bei der geringsten Menge vorhandenen Eisens missfarbig erscheint. Auch darf die nach einiger Zeit vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch aufgelöstes phosphorsaures Natron nicht getrübt werden (Magnesia). Wird etwas von der Mangansalzlösung mit Aetzkalilösung in Ueberschuss versetzt, erwärmt und abfiltrirt, so darf das Filtrat durch nunmehrigen Zusatz von Schwefelammonium nicht mehr getrübt werden — eine weisse Trübung würde auf Zinkgehalt hinweisen.

Morphinum.

$$C^{34}H^{19}NO^{6}2HO = \overset{+}{M}o\,2HO$$
$$285 + 18 = 303.$$

Kleine, weisse, spiessige Krystalle, oder krystallinisches Pulver, für sich auf Platinblech erwärmt, zersetzt es sich, stöst entzündliche Dämpfe aus und verbrennt bei fortgesetztem Glühen ohne allen Rückstand. Mit reiner officineller Salpetersäure übergossen färbt es sich allmälig dunkelhyacynthroth; zerrieben und mit etwas von einer verdünnten Eisenchloridlösung, zu welcher ein Tropfen Salzsäure zugesetzt worden, übergossen, färbt es sich blau oder, bei überschüssigem Reagens, blaugrün. In Wasser, Aether, Amylalkohol und Chloroform kaum löslich, löslich in heissem Weingeist, besonders aber sehr reichlich löslich in Wasser, dem ein wenig verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt worden. Diese letztere Lösung schmeckt bitter, wird durch Auflösungen von Kalium-Quecksilberiodid reichlich weiss, von Iod in Iodkaliumlösung kermesbraun gefällt, nicht aber durch Gerbsäurelösung, ausser bei nachträglichem Zusatze von aufgelöstem essigsauren Natron. Officinelle Salpetersäure ruft allmälig, schneller beim Erwärmen eine gelbrothe Färbung hervor, welche beim Zusatze von Zinnchlorürlösung verschwindet (Unterschied von Brucin); wenig Eisenchloridlösung veranlasst eine blaue Färbung, unter Reduction des Eisenchlorids zu Eisenchlorür; Iodsäure, in der Form von aufgelöstem iodsauren Kali zugesetzt, wird zu Iod reducirt, welches mit brauner Farbe gelöst bleibt, beim Schütteln mit Chloroform aber an dieses übergeht und es carmoisinroth färbt, während die darüber stehende Flüssigkeit gefärbt bleibt und beim Zusatze von Salmiakgeist noch dunkler wird. Dieselbe mittelst etwas überschüssiger verdünnter Schwefelsäure bewirkte Lösung von Morphin in Wasser entfärbt die Lösung des übermangansauren Kali's (1 : 10000) sehr rasch, wird durch aufgelöstes zweifachkohlensaures Kali nicht getrübt (Unterschied von den Chinaalkaloiden) und ebenso auch nicht durch Aetzkali- oder Aetznatronlösung, wenn dieselbe in wenn auch geringem Uebermaasse zugesetzt wird, gegenfalls ist das Morphin möglicherweise narkotinhaltig, wie denn überhaupt die Löslichkeit in kaustischem fixen Alkali und die so ausserordentlich ausgeprägte reducirende Wirksamkeit das Morphin von allen übrigen officinellen Alkaloiden unterscheiden und es speciell charakterisiren. Charakteristische Kennzeichen.

Anm. Morphin bedingt, wenn nicht ausschliesslich, doch wesentlich die arzneiliche Wirksamkeit des Opiums, der Gehalt dieses letzteren an ersterem zeigt aber in den verschiedenen Opiumsorten sehr bedeutende Schwankungen, nämlich zwischen 3 und 15 pCt. Die preussische Pharmakopöe (Edit. VII.) Opium.

Prüfung des Opiums auf Morphingeh.

schreibt vor, dass das in den Apotheken vorräthig gehaltene Opiumpulver mindestens 10 pCt. Morphin enthalten müsse. Die Ermittelung dieses Verhältnisses kann nun sowohl durch directe Wägung, als auch auf maassanalytischem Wege mittelst einer titrirten Lösung von Kalium-Quecksilberiodid geschehen, und beide Methoden können auch mit einander verbunden werden. Man verfährt zu diesem Behufe folgendermaassen: Man wägt 9 Gramme (sehr nahe 148 Grane) des fraglichen Opiumpulvers ab, zerreibt es in einem Mörser mit Ausguss mit der 10fachen Menge (90 C. C.) warmen destillirten Wassers sorgfältig, lässt eine Zeitlang in gelinder Wärme digeriren und giesst das Ganze auf ein nicht allzugrosses Filter. Nachdem alle Flüssigkeit in ein Becherglas abgeflossen, spült man den Mörser und süsst den Inhalt des Filters zunächst mit ⅓ so viel Wasser, als man ursprünglich angewandt (30 C. C.), aus, und dann noch einmal. Man lässt hierauf das gesammte Filtrat in demselben Bechergläse bis auf die Hälfte verdunsten und fügt dann zu dem noch warmen Rückstande 3 Grmm. (49 Grane) gebrannten Marmor, welchen man vorher mit etwas Wasser sehr fein zerrieben hat. Man digerirt eine Zeitlang unter öfterem Umrühren in gelinder Wärme, giesst dann auf ein Filter und süsst nach Abfluss der Flüssigkeit wiederholt mit etwas warmem Wasser aus, bis das Volum der gesammten Flüssigkeit 150 C. C. beträgt. Von dieser Flüssigkeit giesst man ⅔ in ein Becherglas ab, dessen absolutes Gewicht im leeren Zustande genau bestimmt ist, fügt ein wenig Salmiak (höchstens 1 Grmm.) zu und lässt den Inhalt ohne zu rühren in der Wärme bis auf etwa den dritten Theil verdunsten und dann vollständig erkalten. Das Morphin hat sich währenddem krystallinisch abgeschieden und haftet fest an den Wandungen des Glases, so dass man die Flüssigkeit klar davon abgiessen kann. Sollte letzteres nicht vollständig der Fall sein, so filtrirt man die Flüssigkeit durch ein kleines tarirtes Filter ab. Man süsst das Gefäss wiederholt mit destillirtem Wasser aus und mit diesem das Filter, bis das Abfliessende Silberlösung nicht mehr trübt, lässt dann Glas und Filter trocken werden und bestimmt die Gewichtszunahme beider, welche nun dem Morphingehalt von 6 Grmm. des in Untersuchung genommenen Opiumpulvers entspricht. – Das zurückbehaltene Dritttheil des alkalischen Opiumauszugs wird nach vorgängiger schwacher Ansäuerung mit Salzsäure und abermaliger Theilung in zwei gleiche Portionen zur maassanalytischen Bestimmung verwandt. Als Reagens benutzt man hierzu eine verdünnte Lösung von Kalium-Quecksilberiodid, welche man erhält durch Digestion von 22 Grmm. gefällten Quecksilberiodids mit einer Auflösung von 16 Grmm. Iodkalium in der 10fachen Wassermenge und nachheriges Verdünnen der Flüssigkeit mit destillirtem Wasser bis zu 1000 C. C. Behufs der genauen Titrirung löst man 1 Decigrmm. reines Morphium

in 50 C. C. Wasser mittelst einiger Tropfen Salzsäure auf und setzt nun dazu unter Umschütteln aus einer in $\frac{1}{5}$ C. C. getheilten Bürette so lange von der Lösung des Reagens, als noch eine Trübung entsteht, was man bei einiger Aufmerkamkeit leicht beobachten kann. Nöthigenfalls kann man gegen das Ende einige Tropfen von der trüben Mischung abfiltriren und das Filtrat prüfen. Man wird auf 1 Decigrmm. Morphin sehr nahe 15 C. C. von der Lösung des Reagens bedürfen. Hat man nun auf diese Weise den Titer des Reagens genau festgestellt, so prüft man in gleicher Weise zu zwei wiederholten Malen die vorerwähnten beiden Portionen des Auszuges, welche je $1\frac{1}{2}$ Grmm. des Opiumpulvers entsprechen. Beide Resultate dienen nun einander zur Controle. Sie werden, wie leicht erklärlich, ein etwas höheres Resultat als die directe Wägung ergeben, da dabei einerseits ein Verlust an Morphin nicht stattfindet, andererseits weil die anderweitigen Alkaloide des Opiums, welche, mit Ausnahme des Narkotins, zum Theile auch in die alkalische Lösung übergehen und dann ebenso wie Morphin durch das Reagens gefällt werden, mit als Morphin in Rechnung kommen. Deren Menge ist aber im Verhältnisse zu der des Morphin so klein, dass dadurch ein erheblicher Irrthum nicht wohl stattfindet und man sich füglich auch mit dieser letztern Prüfung begnügen und die Prüfung durch Wägung, welche viel längere Zeit in Anspruch nimmt, unterlassen kann. Es versteht sich von selbst, dass in solchem Falle die Verwendung von 3 Grmm. Opiumpulver auch vollständig ausreicht.

Maassanalyt. Prüfung des Opiums.

Der Quecksilberniederschlag ist Morphin-Quecksilberiodid. Wird derselbe mit etwas verdünnter Schwefelammoniumflüssigkeit übergossen, das Gemisch im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit etwas heissem Wasser aufgenommen und filtrirt, so bleibt das Quecksilber als Schwefelquecksilber zurück, und das Morphin geht als iodwasserstoffsaures Morphin in die Lösung über und kann daraus durch kohlensaures Natron abgeschieden werden. Nur sehr wenig Morphin bleibt beim Schwefelquecksilber zurück; indem man letzteres nachträglich noch mit Wasser, wozu man sehr wenig Salzsäure zugesetzt, heiss behandelt, kann auch dieser geringe Rückstand daraus ausgezogen werden.

Verhalten des Opiums gegen Reagentien.

Im Uebrigen muss ein gutes Opium vom Wasser fast zur Hälfte aufgenommen werden. Die filtrirte Flüssigkeit ist bräunlich gefärbt, röthet Lackmuspapier und bietet in kleinen Antheilen mit den nachbenannten Reagentien geprüft die neben bemerkten Reactionen.

Gallustinctur oder Gerbsäurelösung: reichlicher weisser Niederschlag (wesentlich durch den Narcotingehalt veranlasst);

Kalium-Quecksilberiodidlösung: reichlicher weisser Niederschlag;

Iod in Iodkaliumlösung gelöst: reichlicher kermesbrauner Niederschlag;

Verdünnte Eisenchloridlösung: dunkele weinrothe Färbung, welche besonders nach dem Abfiltriren der gleichzeitig etwas getrübten Flüssigkeit deutlich hervortritt. — Diese letztere Reaction wird durch den Gehalt an Meconsäure veranlasst, die drei ersteren werden durch den Alkaloidgehalt bedingt.

Wird ein bis auf das vierfache Gewicht des verwandten Opiums concentrirter wässeriger Opiumauszug zunächst mit etwas stark verdünnter Schwefelsäure etwas stärker angesäuert, darauf mit einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali versetzt, dann filtrirt und das Filtrat in einem weiten Reagircylinder längere Zeit in siedendheissem Wasser stehen gelassen, so lagert sich krystallinisches Morphium an den Wandungen des Cylinders ab. Man kann dann die Flüssigkeit abgiessen, die Krystalle mit wenigem Wasser, dem 1—2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt werden, aufnehmen und diese Lösung theils mit Salpetersäure, theils mit Eisenchloridflüssigkeit speciell auf Morphin prüfen.

Anderweit. Alkaloiden des Opiums.

Das Narcotin ($NC^{44}H^{23}O^{14}$), die im Opium nach Morphin in grösster Menge vorhandene krystallisirbare Substanz, ist in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten unlöslich, löslich in Weingeist, Aether, Chloroform und verdünnter Säure, ohne jedoch letztere zu neutralisiren. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure erleidet beim Zusatz von Salpetersäure, ebenso von concentrirter Schwefelsäure keine oder in letzterem Falle wegen der stattfindenden Erwärmung nur eine geringe gelbliche oder röthliche Färbung; wird aber der letztern Mischung eine sehr kleine Spur Salpetersäure zugefügt, so tritt sehr bald eine blutrothe Färbung ein. Dieselbe Lösung in verdünnter Schwefelsäure übt auf Eisenoxydsalze und ebenso auf Iodsäurelösung keine reducirende Wirkung aus, wird aber durch Galläpfeltinctur, aufgelöstes ätzendes und kohlensaures Kali, Iodlösung und Kalium-Quecksilberiodidlösung reichlich gefällt. Wird von einer gesättigten Lösung von Narcotin in sehr stark verdünnter Schwefelsäure eine sehr geringe Menge auf Platinblech vorsichtig verdampfen gelassen, der Rückstand darauf allmälig stärker erhitzt, so färbt sich derselbe zunächst citrongelb, dann roth und zuletzt schön grün, und löst sich dann auch mit solcher Farbe in Wasser auf. — Bei der Bereitung des wässerigen Opiumextracts bleibt das Narcotin zum grössten Theile im Rückstand und kann aus solchem leicht gewonnen werden.

Das Narcein ($NC^{46}H^{29}O^{18}$) ist leicht schmelzbar, in Aether nicht löslich, in kaltem Wasser und Weingeist wenig, in heissem Wasser reichlich löslich; diese Lösung wird durch concentrirte Schwefelsäure tiefroth gefärbt.

Das Thebain oder Paramorphin ($NC^{38}H^{21}O^{6}$) ist in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten unlöslich, in Weingeist und Aether ziemlich löslich, ohne reducirende Wirkung auf Eisenoxydsalze und Iodsäure; wird durch concentrirte Schwefelsäure blutroth gefärbt.

Das Papaverin ($NC^{40}H^{21}O^{8}$) ist in Wasser unlöslich, in heissem Weingeist und Aether löslich; färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure blau.

Morphinum aceticum.

$$\overset{+}{M}oHO\bar{A}c$$
$$285 + 9 + 51 = 345.$$

Weisses oder fast weisses Pulver von schwachem Geruche nach Essigsäure, auf Platinblech erhitzt ohne allen Rückstand verbrennend, mit officineller Salpetersäure übergossen mit hyacynthrother Farbe sich lösend. In Wasser allein nicht immer vollständig löslich, wohl aber nach Zusatz weniger Tropfen verdünnter Essigsäure. Diese Lösung schmeckt bitter, wird durch Gallustinctur reichlich getrübt, durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure aber wieder klar, durch Aetzkalilösung in geringem Ueberschusse und ebenso durch aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali nicht gefällt, durch wenig Eisenchloridlösung blau oder grünlich-blau gefärbt. — Diese Verhältnisse bekunden hinreichend die Identität und Reinheit des Präparats. Charakteristische Kennzeichen.

Morphinum hydrochloratum.

(Morphinum muriaticum.)

$$\overset{+}{M}oHCl + 6HO$$
$$285 + 36{,}5 + 54 = 375{,}5.$$

Weisses, aus zarten nadelförmigen Krystallen bestehendes Pulver; beim Erhitzen auf Platinblech vollständig verbrennlich. In heissem Wasser sehr löslich; die concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher durch mehr kaltes Wasser vollständig gelöst wird. Die wässerige Lösung schmeckt bitter, wird durch officinelle Salpetersäure allmälig gelbroth, besonders bei gelindem Erwärmen, durch Eisenchloridlösung gebläuet, durch Aetzkalilösung in geringem Uebermaasse Charakteristische Kennzeichen.

nicht getrübt, und hierbei auch kein Ammoniakgeruch entwickelt, nach vorgängigem Zusatze von etwas freier Salzsäure durch Gerbsäurelösung und durch aufgelöstes zweifachkohlensaures Kali nicht gefällt. Höllensteinlösung ruft in der wässerigen Lösung einen käsigen, weissen Niederschlag hervor, welcher in Aetzammoniak leicht löslich ist; wird diese letztere Lösung erhitzt, so scheidet sich metallisches Silber aus.

Natrium chloratum.

(Sal communis.)

$$NaCl$$
$$23{,}2 + 35{,}5 = 58{,}7.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Kleine oder grössere weisse würfelige Krystalle, oder weisses krystallinisches Pulver; auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, heftig verknisternd und die Flamme gelb färbend; in 3 Th. Wasser leicht und vollständig löslich zu einer neutralen Flüssigkeit, welche durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron nicht getrübt wird und worin auch eine kaltgesättigte Lösung von saurem weinsauren Natron keinen Niederschlag veranlasst. Wird aber ein Tropfen von der Lösung mit Wasser verdünnt und dazu ein wenig aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd zugefügt, so entsteht sofort eine weisse Trübung und ein käsiger weisser Niederschlag, welcher durch Salpetersäure nicht verschwindei, wohl aber durch Aetzammoniak.

Die wässerige Lösung darf im Uebrigen durch Schwefelwasserstoffwasser weder irgendwie getrübt noch gefällt werden, auch durch Chlorwasser keine gelbe Färbung (Brom) erleiden. Das Kochsalz des Handels giebt mehrentheils beim Vermischen der klar filtrirten Lösung mit kohlensaurem Natron entweder bald oder beim Erwärmen eine weisse Trübung, von einer geringen Menge Kalk und Magnesiasalzes herrührend. Die farblosen klaren Steinsalzkrystalle (Sal Gemmae) sind sehr reines Chlornatrium.

Natrium iodatum.

$$NaI \qquad \text{oder} \qquad NaI\,4HO$$
$$23{,}2 + 127 = 150{,}2. \qquad 150{,}2 + 36 = 186{,}2.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses krümeliges Salzpulver, wenn durch Eintrocknen gewonnen, oder wasserfreie würfelige Krystalle, wenn zwischen + 40 und 50° krystallisirt, oder wasserhelle, der Länge nach

gestreifte schiefe rhombische Säulen oder Bruchstücke von solchen, wenn bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt; an der Luft leicht feucht werdend und zerfliessend, in Wasser und Weingeist reichlich löslich. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch, wird durch aufgelöstes kohlensaures Natron nicht getrübt, ebenso auch nicht durch eine kalt gesättigte Lösung von saurem weinsauren Natron. Fügt man in einem Reagircylinder zu einem Tropfen von der Lösung zunächst ein wenig Chlorwasser, darauf Chloroform und dann Wasser, schüttelt und lässt dann absetzen, so sammelt sich am Boden das Chloroform an und erscheint durch aufgenommenes Iod prachtvoll carmoisinroth gefärbt.

Die nähere Prüfung kann erforderlichen Falls ganz ähnlich wie beim Iodkalium mittelst Weingeistes und schwefelsauren Silberoxyds ausgeführt werden. Von letzterem Reagens müssen aber auf 10 Decigramme des fraglichen trockenen Salzes nicht gleichviel wie beim Iodkalium, sondern mindestens 12 Decigramme genommen werden.

Natro-Kali tartaricum.

(Sal Seignetti.)

$$NaO\,KO\,\overline{T} + 8HO$$
$$31{,}2 + 47{,}2 + 132 + 72 = 282{,}4.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, mehr oder weniger grosse, wasserklare Krystalle, Krystalldrusen oder Bruchstücke von solchen, oder sehr weisses Pulver; auf Platinblech oder in einem kleinen Porzellantiegel erhitzt, zunächst schmelzend, dann unter Entwickelung empyreumatischer Dämpfe verkohlend und einen kohligen alkalischen Rückstand zurücklassend, wovon eine kleine Menge auf dem Oehre des Platindraths oberhalb der Flamme einer Weingeistlampe gehalten dieser eine gelbe Färbung ertheilt. In Wasser leicht löslich zu einer neutralen Flüssigkeit, worin verdünnte Essigsäure oder Salzsäure bald einen weissen krystallinischen Niederschlag veranlasst.

Verhalten gegen Reagentien.

Schwefelwasserstoff: man löst etwa 2—3 Drachmen (10 Grmm.) von dem Salze in 1—1½ Unzen (40 C. C.) Wasser auf und vermischt die vollkommen klare Lösung mit einem gleichen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf keinerlei Färbung oder Trübung eintreten.

Natrum aceticum.

$NaO\,\bar{A}c + 6HO$

$31{,}2 + 51 + 54 = 136{,}2.$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, durchsichtige, säulenförmige Krystalle, gewöhnlich etwas feucht erscheinend, oder, wenn entwässert und gepulvert, sehr weisses lockeres Pulver; auf Platinblech oder in einem kleinen Porzellantiegel oder Porzellanschälchen erhitzt, zunächst schmelzend, dann unter Entwickelung entzündlicher Dämpfe verkohlend und einen alkalischen Rückstand zurücklassend, wovon eine kleine Probe auf dem Oehre des Platindraths in die Weingeistflamme gehalten dieser eine gelbe Färbung ertheilt. In Wasser sehr löslich zu einer neutralen Flüssigkeit, worin weder aufgelöstes kohlensaures Natron, noch verdünnte Essigsäure, noch auch eine gesättigte Lösung von saurem weinsauren Natron Niederschläge hervorbringen, welche aber beim Zusatze von Eisenchloridlösung roth gefärbt wird.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Weingeist: man löst etwa 1 Drachme (4 Grmm.) von dem Salze in gleichviel etwas erwärmten reinen Wassers und vermischt die Lösung mit dem 3—4fachen Volum höchst rectificirten Weingeistes — die Mischung muss klar bleiben, gegenfalls sind fremde, in solchem Weingeiste nicht lösliche Salze in grösserer Menge als zulässig vorhanden.

b. Schwefelwasserstoff: die vorerwähnte spirituöse Mischung wird mit einem gleichen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers gemischt — es darf keinerlei Trübung eintreten, welche auf durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle hinweisen würde.

Natrum biboricum.

(Borax.)

$NaO\,2BO^3 + 10HO$

$31{,}2 + 70 + 90 = 191{,}2.$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisse, harte, oberflächlich gewöhnlich etwas verwitterte Krystalle oder Bruchstücke von solchen; auf dem

Oehre des Platindraths erhitzt zu einer mannigfaltig sich windenden Masse sich aufblähend und endlich zu einem farblosen Glase schmelzend; zerrieben mit der 12fachen Menge Wassers übergossen, wird es bei gelindem Erwärmen leicht und vollständig aufgelöst zu einer Flüssigkeit, welche Curcumapapier bräunt, mit Säure aber nicht braust und wovon etwas auf Platinblech oder in einem Porzellanschälchen verdunstet, sodann mit reiner verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und darauf mit etwas Weingeist versetzt, die Flamme des letztern, nachdem er entzündet worden, grün färbt, was besonders deutlich am Saum der Flamme zu erkennen ist.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Schwefelwasserstoff: man vermischt etwas von der wässerigen Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser — es darf keinerlei Trübung eintreten, gegenfalls ist das Salz durch Metalle verunreinigt, welche unter solchen Verhältnissen durch Schwefelwasserstoff angezeigt werden (Zink, Kupfer, Blei u. s. w.).

b. Salpetersaures Silberoxyd: man versetzt etwas von der wässerigen Lösung mit einigen Tropfen von einer verdünnten Lösung des Silbersalzes — es darf weder Trübung noch Fällung eintreten. Eine gelbliche Trübung würde auf Phosphorsäure, eine röthliche auf Arsensäure, eine weisse, welche durch Salpetersäure nicht verschwindet, auf Chlormetalle hinweisen.

c. Chlorbaryum: man verdünnt eine kleine Probe von der wässerigen Lösung mit noch mehr Wasser und fügt dann ein wenig von einer verdünnten Lösung des Reagens hinzu — die Mischung muss ungetrübt bleiben. Eine weisse Trübung, welche durch Salzsäure verschwindet, würde auf Phosphorsäure, eine Trübung, welche durch Salzsäure nicht verschwindet, auf Schwefelsäure hinweisen.

Natrum bicarbonicum.

(Natrum carbonicnm acidulum.)

$NaO\,HO\,2CO^2$

$31{,}2 + 9 + 44 = 84{,}2.$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisse, krystallinische Krusten, oder poröse zusammengebackene krystallinische Massen, oder sehr weisses Pulver; beim Erhitzen auf Platinblech oder in einem Porzellanschälchchen sich nicht schwärzend; als Pulver mit 8—10 Theilen Wasser übergossen und geschüttelt sich nicht vollständig lösend, wohl aber beim Erwärmen unter Entwickelung von Kohlensäuregas zu einer Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt und in Weinsäurelösung getröpfelt starkes Aufbrausen, aber keinen Niederschlag veranlasst.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Schwefelsaure Magnesia: man übergiesst in einem Kölbchen etwa 1 Drachme (4 Grmm.) von dem Pulver mit dem fünffachen Gewichte (20 C. C.) destillirten Wassers, schüttelt eine Weile, lässt dann absetzen und giesst von der klaren Flüssigkeit in eine Bittersalzlösung — es darf keine Trübung eintreten. Gegenfalls ist einfach-kohlensaures Salz eingemengt.

b. Salpetersaurer Baryt und salpetersaures Silberoxyd: man spült den ungelösten Rest des Salzes mit etwas Wasser in ein Becherglas ein, fügt reine Salpetersäure allmälig bis zur schwach sauren Reaction zu, theilt dann in zwei Portionen und prüft die eine mit aufgelöstem salpetersauren Baryt (oder Chlorbaryum), die andere mit aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd – in keinem Falle darf eine Trübung eintreten, welche in dem einen Falle auf schwefelsaures Natron, in dem andern auf Chlornatrium hinweisen würde.

c. Schwefelwasserstoff: man übergiesst in einem Kölbchen $^1/_2$ – 1 Drachme von dem Pulver mit der 8fachen Menge Schwefelwasserstoffwassers und schüttelt — es darf keine Färbung eintreten, und muss bei allmäligem Zusatz von verdünnter Essigsäure in geringem

Uebermaass sich alles klar lösen. Ein farbiger oder sonstiger durch Essigsäure nicht löslicher Niederschlag würde auf metallische Verunreinigungen hinweisen.

Natrum bitartaricum.

(Natrum tartaricum acidum.)

$$NaO\,HO\,\overline{T} + 2HO$$
$$31{,}2 + 9 + 132 + 18 = 190{,}2.$$

Weisses, aus feinen nadelförmigen Krystallen bestehendes Pulver; auf Platinblech oder in einem kleinen Porzellantiegel erhitzt, unter Verbreitung des Geruches nach verbrennender Weinsäure verkohlend und einen schwarzen alkalischen Rückstand zurücklassend, wovon eine kleine Probe auf dem Oehre des Platindraths in die Weingeistflamme gebracht dieser eine gelbe Farbe ertheilt. In einem Reagircylinder mit der 15fachen Menge Wassers übergossen und erwärmt wird es aufgelöst zu einer Flüssigkeit, welche sauer reagirt, beim Erkalten nichts absetzt und in essigsaurer Kalilösung einen weissen krystallinischen Niederschlag veranlasst. Charakteristische Kennzeichen.

Die wässerige Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht die mindeste Trübung oder Färbung erleiden.

Natrum carbonicum crystallisatum.

$$NaO\,CO^2 + 10HO$$
$$31{,}2 + 22 + 90 = 143{,}2.$$

Farblose, durchscheinende, mehrentheils oberflächlich etwas verwitterte Krystalle, oder, wenn mehr oder weniger entwässert und zerfallen, sehr weisses Pulver; auf Platinblech oder in einem Porzellanschälchen erhitzt sich nicht schwärzend; wird der Rückstand auf dem Oehre des Platindraths in die Weingeistflamme gehalten, so ertheilt er dieser eine gelbe Farbe; krystallisirt oder gepulvert mit 3—6 Theilen Wasser übergossen bei gelindem Erwärmen sich lösend zu einer Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction, welche in Weinsäurelösung (1 : 8) getröpfelt ein starkes Aufbrausen, aber keine Fällung veranlasst. Charakteristische Kennzeichen.

Salpetersaurer Baryt und salpetersaures Silberoxyd: man löst etwas von dem Salze in reinem Wasser Verhalten gegen Reagentien.

auf, versetzt mit reiner Salpetersäure behutsam bis zur schwach sauren Reaction, theilt in 2 Portionen und prüft die eine mit aufgelöstem salpetersauren Baryt, die andere mit aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd — es darf in dem einen und dem andern Falle keine (Natrum carbonicum purum) oder nur eine geringe (Natrum carbonicum depuratum) Trübung eintreten. Eine weisse Trübung durch salpetersaures Silberoxyd, welche bald in das Schwarze übergeht, würde auf einen Gehalt an unterschwefeligsaurem Salze hinweisen.

Natrum chloratum.

(Ein Gemenge aus unterchlorigsaurem Natron und Chlornatrium mit zweifach-kohlensaurem Natron.)

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses, krümeliges Pulver von schwachem eigenthümlichen Geruche, in 8 Theilen Wasser vollständig löslich zu einer Flüssigkeit, welche rothes Lackmuspapier zunächst bläuet, dann bleicht, mit Säuren stark aufbraust unter Entwickelung des Geruches nach Chlor.

Natrum chloricum.

$$NaO\,ClO^5$$

$$31{,}2 + 75{,}5 = 106{,}7.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, durchsichtige, tafelförmige Krystalle, oder Bruchstücke von solchen; auf glühende Kohlen gestreuet Funkensprühen veranlassend; in einem Reagircylinder mit der 2 — 3fachen Menge Wassers übergossen sich leicht lösend zu einer neutralen Flüssigkeit, welche durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron nicht getrübt wird, mit Salzsäure versetzt nicht braust, sich aber allmälig tief grünlich-gelb färbt unter Entwickelung eines starken chlorähnlichen Geruches. Die wässerige Lösung erleidet beim Hinzufügen von wässeriger schwefeliger Säure keine Färbung, wird auch durch Silberlösung nicht getrübt, oder doch nur sehr unbedeutend (von einer geringen Spur Chlornatrium herrührend).

Natrum choleinicum.

(Ein Gemeng aus glycocholalsaurem u. taurocholalsaurem Natron.)

Charakteristische Kennzeichen.

Fast weisses oder gelblichweisses Pulver; in einem kleinen Porzellantiegel erhitzt, schmilzt es, bläht sich auf, entwickelt

Dämpfe von widerlichem Geruche, welche bei Annäherung eines flammenden Körpers sich entzünden und mit stark russender Flamme fortbrennen, worauf eine kohlige Masse zurückbleibt, welche befeuchtetes Curcumapapier bräunt und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen Schwefelwasserstoff ausgiebt. In Wasser sehr löslich; die Lösung wird durch Weingeist nicht gefällt. Wird zu der wässerigen Lösung in einem Kelchglase zunächst ein wenig Zucker zugesetzt und darauf reine concentrirte Schwefelsäure langsam hinzugetröpfelt, so färbt sich die Mischung violettroth.

Fel Tauri depuratum.

Mit diesem Präparate, welches durch Fällung der filtrirten Lösung der bis zur Syrupsdicke eingedickten Ochsengalle in starkem Weingeiste mit Aether und Austrocknen des Niederschlages im Wasserbade gewonnen wird, stimmt sehr nahe das Fel Tauri depuratum siccum Ph. Bor. Ed. VII. überein und bietet letzteres auch dieselben Reactionen dar.

Natrum hydricum.

(Natrum causticum.)

$$NaOHO$$
$$31{,}2 + 9 = 40{,}2.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisse, undurchsichtige, harte Masse von faserigem Gefüge (wenn geschmolzen gewesen), oder weisses krümeliges Pulver (wenn zur Trockne verdampft, daher noch etwas krystallwasserhaltig). Auf dem Oehre des Platindraths in die Weingeistflamme gehalten schmelzend und der Flamme eine gelbe Farbe ertheilend. In einem Reagircylinder mit der doppelten Menge Wasser übergossen wird es unter Erwärmung vollständig gelöst zu einer Flüssigkeit, welche vielem Wasser eine alkalische Reaction ertheilt, in aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd einen schwarzbraunen, in Weinsäurelösung (1 : 8) keinen Niederschlag hervorbringt und nur geringes Aufbrausen veranlasst. Beim Vermischen mit Weingeist darf nur eine geringe Trübung entstehen, gegenfalls sind fremde Salze (kohlensaures und schwefelsaures Natron) in überreichlicher Menge vorhanden.

Liquor Natri caustici.

Eine wässerige Lösung von Aetznatron von 1,330—1,334 spec. Gewicht ist unter dem Namen Natrum hydricum solutum (Liquor Natri caustici) officinell. Sie enthält sehr nahe 31 pCt. Natronhydrat oder 24 pCt. Natron, deren Aequiv. ist somit $NaOHO + 90\ Aq. = 130$.

Es ist eine klare, farblose oder wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit, wovon einige Tropfen in einem Kelch-

glase mit Wasser verdünnt diesem eine starke alkalische Reaction ertheilen; wird etwas davon zu einer Lösung von Weinsäure in der 8fachen Menge Wasser zugefügt, so dass jedoch die Säure stark vorherrschend bleibt, so entsteht kein oder nur geringes Aufbrausen und kein Niederschlag. Eine wässerige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird dadurch braun, eine Bleizuckerlösung weiss getrübt; der letztere Niederschlag ist bei weiterem Zusatze des Fällungsmittels löslich. In höchstrectificirten Weingeist getröpfelt darf nur eine verhältnissmässig geringe Trübung und Fällung entstehen, gegenfalls enthält die Lauge eine überreichliche Menge fremder Salze (kohlensaures und schwefelsaures Natron, Chlornatrium). Schwefelwasserstoffwasser muss sich ganz indifferent verhalten.

Natrum hypophosphorosum.

$NaO\,2HO, PO + Aq.$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses, krümeliges Pulver oder blättrig-krystallinische Masse; in einem Reagircylinder erhitzt, giebt es zunächst Wasser, dann selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas aus und hinterlässt einen gelblich gefärbten Rückstand von pyrophosphorsaurem Natron. In Wasser sehr löslich zu einer Flüssigkeit, welche schwach alkalisch reagirt, durch Weingeist und durch eine Auflösung von Chlorcalcium gar nicht, wenn vollkommen rein, oder nur wenig getrübt wird (Unterschied vom phosphorigsauren Natron), und Silberlösung schwärzt.

Ferrum hypophosphorosum.

Anm. Die Lösung des unterphosphorigsauren Natrons bringt in einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welche keine überschüssige Säure enthält, einen weissen Niederschlag von unterphosphorigsaurem Eisenoxyd (Ferrum oxydatum hypophosphorosum) hervor, das in neuerer Zeit ebenfalls in arzneiliche Anwendung gekommen ist. Getrocknet und zerrieben stellt es ein gelblichweisses Pulver dar, welches in einem Kölbchen erhitzt sich stark aufbläht, und selbstentzündliche phosphorische Dämpfe ausgiebt. Von verdünnter Salzsäure wird es mit gelber Farbe gelöst, die mit Wasser verdünnte Lösung wird durch aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz gefärbt und gefällt. Das unterphosphorigsaure Eisenoxyd ist übrigens in einem Ueberschusse sowohl der Eisenoxydsalzlösung als auch der Lösung des unterphosphorigsauren Natrons löslich.

Natrum nitricum.

$NaO\,NO^5$

$31{,}2 + 54 = 85{,}2.$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, durchsichtige, rhomboëdrische Krystalle oder Bruchstücke von solchen, gewöhnlich von etwas feuchtem Ansehen; auf glühende Kohlen gestreut mit gelbem Funkensprühen verknisternd und einen stark alkalischen Rückstand zurücklassend. In Wasser sehr löslich zu einer neutralen Flüssigkeit, welche durch Salzsäure nicht gelb gefärbt, durch aufgelöstes kohlensaures Natron nicht gefällt wird und worin eine kalt gesättigte Lösung von saurem weinsauren Natron keinen Niederschlag veranlasst. Wird ein wenig von der wässerigen Lösung in einem Kelchglase zunächst mit viel Eisenvitriollösung und dann mit reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt, so entsteht an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten eine farbige Zone.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man übergiesst in einem Reagircylinder etwa 1 Drachme (4 Grmm.) mit der 4fachen Menge (16 C. C.) reinem Wasser und erwärmt gelinde — die Lösung muss vollkommen klar sein und gegen Reagenspapier neutral sich verhalten.

b. Kohlensaures Natron: man fügt zu einem kleinen Theile der vorerwähnten Lösung etwas aufgelöstes kohlensaures Natron — es darf keine Trübung eintreten, welche auf Erdsalze hinweisen würde.

c. Salpetersaurer Baryt und salpetersaures Silberoxyd: man vertheilt in 2 Reagircylinder zunächst etwas destillirtes Wasser, fügt einige Tropfen reiner Salpetersäure zu, giesst darauf in den einen ein wenig aufgelösten salpetersauren Baryts, in den andern ein wenig aufgelösten salpetersauren Silberoxyds und dann in beide etwas von der vorerwähnten wässerigen Lösung des Salzes — es darf in keiner Probe eine Trübung eintreten, wenn das Salz vollkommen frei ist von Schwefelsäuresalzen und von Chlormetallen. Ein geringer Gehalt an diesen Salzen, durch eine schwache weisse Trübung

erkennbar, ist jedoch für die arzneiliche Anwendung ohne Bedeutung.

d. Schwefelwasserstoff: man versetzt den Rest der vorstehenden wässerigen Lösung mit dem doppelten Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf hierbei keinerlei Trübung eintreten, welche auf metallische Verunreinigungen hinweisen würde.

e. Chlorwasser: man übergiesst in einem Kölbchen eine Unze (30 Grmm.) von dem Salze mit gleichviel Chlorwasser, schüttelt, lässt absetzen und giesst die Flüssigkeit in einen Reagircylinder ab — dieselbe darf nicht gelb erscheinen und damit geschütteltem Chloroform weder eine gelbe (Brom), noch eine röthliche Farbe (Iod) ertheilen.

Natrum phosphoricum.

$$HO\,2NaO,cPO^5 + 24HO$$
$$9 + 62{,}4 + 71 + 216 = 358{,}4.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, wasserklare, mehrentheils aber oberflächlich verwitterte Krystalle, oder Bruchstücke von solchen, in Wasser bei gelindem Erwärmen sehr löslich zu einer Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt, beim Zusatz einer Säure aber nicht braust, und in einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag veranlasst, welcher in verdünntem Salmiakgeiste löslich ist. Die ammoniakalische Lösung bleibt beim Erwärmen unverändert (Unterschied von dem gleichfarbigen arsenigsauren Silberoxyd, dessen ammoniakalische Lösung beim Erwärmen metallisches Silber abscheidet, welches die Wandungen des Cylinders überkleidet).

Verhalten gegen Reagentien.

a. Salpetersaurer Baryt und salpetersaures Silberoxyd: man löst etwa 10—15 Grane (1 Grmm.) in einer Unze (30 C. C.) Wasser, setzt dazu ein wenig reine Salpetersäure, vertheilt die Mischung in zwei Reagircylinder und fügt zu der einen Probe einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Baryts, zu der andern einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds: es darf

keine oder nur eine schwache weisse Trübung eintreten. Gegenfalls ist mehr schwefelsaures Natron oder Chlornatrium vorhanden als zulässig.

b. Schwefelwasserstoff: man löst 25—30 Grane (1 ½—2 Grmm.) von dem Salze in wenig Wasser, fügt 5—10 Grane (3—8 Decigrmm.) schwefeligsaures Natron hinzu, darauf verdünnte reine Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction, erwärmt bis zum Verschwinden allen Geruchs nach schwefeliger Säure und vermischt dann mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf keine gelbe Trübung eintreten, welche auf die Gegenwart von Arsen in dem Präparate hinweisen würde.

Prüfung auf Arsengehalt.

Anm. Wenn vorstehender Versuch zweifelhaft ausgefallen, so muss derselbe mit einer grössern Menge von dem Salze wiederholt werden. Man löst zu dem Ende in einer Porzellanschaale 1 Unze (30 Grmm.) von dem Salze in der sechsfachen Menge (200 C. C.) warmen Wassers auf, fügt 1 Drachme (4 Grmm.) schwefeligsaures Natron und darauf 2 Drachmen (8 Grmm.) rein concentrirte Schwefelsäure hinzu und kocht bis aller Geruch nach schwefeliger Säure verschwunden. Man giesst nun den Inhalt der Schaale in einen Setzkolben, spült mit destillirtem Wasser nach und lässt Schwefelwasserstoffgas einströmen — ein allmälig entstehender gelber Niederschlag setzt die Gegenwart von Arsen ausser Zweifel. Um aber auch noch die letzte und überzeugendste Probe auszuführen, lässt man den Niederschlag absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, sammelt den Bodensatz in einem kleinen Filter, süsst gut aus und spült ihn hierauf durch Uebergiessen mit etwas erwärmtem verdünnten Salmiakgeist in ein Porzellanschälchen ein, lässt im Wasserbade eintrocknen, zerreibt den Rückstand zunächst mit etwas gepulvertem Magnesit, darauf mit reinem Cyankalium, trocknet das Gemisch durch behutsames Erwärmen über der Weingeistlampe möglichst vollkommen aus, füllt es endlich in eine an einem Ende zu einer kleinen Kugel ausgeblasene Reductionsröhre und erhitzt den Inhalt der Kugel über der Weingeistlampe zum Glühen — das Schwefelarsen, wenn es vorhanden war, wird reducirt und das hieraus hervorgehende metallische Arsen lagert sich oberhalb der Kugel in Gestalt eines spiegelnden grauen Ueberzugs ab.

Natrum pyrophosphoricum.

$$2NaO, bPO^5 + 10HO$$
$$62,4 + 71 + 90 = 223,4.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, tafelförmige oder blättrige Krystalle, oder, wenn wasserleer, weisses Salzpulver, in 15 Theilen Wasser bei gelindem Erwärmen löslich zu einer Flüssigkeit von schwach alkalischer Reaction, welche in verdünnte Salpetersäure getröpfelt kein Aufbrausen, in aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd einen weissen Niederschlag veranlasst, der im Ueberschusse der Salzlösung nicht löslich ist, wohl aber beim Zusatze von etwas freier Salpetersäure verschwindet. Dieselbe Flüssigkeit giebt mit ammoniakalischer Bittersalzlösung einen weissen Niederschlag, welcher in Ueberschuss des einen oder des andern Fällungsmittels löslich ist, giebt ferner mit saurer essigsaurer Uranoxyd-Ammoniaklösung einen blassgelben Niederschlag, welcher ebenfalls von einem Ueberschusse des Fällungsmittels gelöst wird. Wird die mit etwas freier Salpetersäure versetzte wässerige Lösung des Salzes eine Zeit lang gekocht, dann mit reinem kohlensauren Natron neutralisirt und nun mit Silberlösung geprüft, so entsteht ein gelber Niederschlag.

Natrum santonicum.

$$NaO, C^{30}H^{18}O^6 + 8HO$$
$$31,2 + 246 + 72 = 349,2.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, durchsichtige, tafelförmige oder auch fein blättrige Krystalle; auf Platinblech oder in einem Porzellanschälchen erhitzt, schmilzt es zunächst, färbt sich dann schön roth und verkohlt endlich unter Entwickelung von Dämpfen, welche entzündet mit stark russender Flamme verbrennen, unter Zurücklassung einer kohligen Masse, welche befeuchtetes Curcumapapier bräunt. In Wasser ist es, besonders in der Wärme, reichlich löslich zu einer Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt, zu Weingeist getröpfelt keine Trübung erleidet, wohl aber beim Zusatze einer verdünnten Säure. Aether oder Chloroform mit letzterer Mischung geschüttelt macht die Trübung verschwinden. Das santoninsaure Natron selbst ist in Aether unlöslich.

Anm. Die so eben erwähnte Unlöslichkeit des santoninsauren Natrons in Aether kann bei der Darstellung desselben benutzt werden. Santonin wird in höchstrectificirtem Weingeist in der Wärme aufgelöst, dazu von einer klaren Lösung von Aetznatron in Weingeist unter Umschütteln tropfenweise zugefügt, so lange, als die anfangs entstehende rothe Färbung

beim Umschütteln noch verschwindet, und darauf die Mischung mit dem doppelten Volum Aether gemengt. Nach längerer Zeit wird das abgeschiedene santoninsaure Natron, welches in dieser Weise gewonnen nur 1 Aeq. Wasser enthält, in einem Filter gesammelt, zwischen Fliesspapier gepresst und an der Luft trocken werden gelassen. Die weingeistige ätherische Mutterlauge wird aus dem Wasserbade einer fractionirten Destillation unterworfen und dabei Aether und Weingeist für sich aufgefangen. Sie können zu einer gleichen Operation wieder benutzt werden. Der im Destillirkolben zurückgebliebene Rückstand wird mit wenigem Wasser aufgenommen und die geringe Menge darin zurückgebliebenen Santonins durch verdünnte Essigsäure daraus ausgefällt. Natrum santonicum.

Natrum subsulfurosum.

(Natrum dithionosum.)

$$NaO\,S^2O^2 + 5HO$$
$$31{,}2 + 48 + 45 = 124{,}2.$$

Farblose, wasserklare Krystalle, gewöhnlich etwas feucht erscheinend, in Wasser sehr löslich. Die Lösung reagirt schwach alkalisch, wird durch Weingeist getrübt, ebenso durch Salzsäure nach kurzer Weile unter Entwickelung von schwefeliger Säure, welche durch den Geruch erkennbar. Die wässerige Lösung bringt in concentrirter Chlorbaryumlösung einen weissen Niederschlag hervor, nicht aber in verdünnter; sie veranlasst in einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, welcher sehr bald zunächst gelb, dann schwarz wird, wobei die anfangs neutrale Mischung eine stark saure Reaction erlangt. Wird aber umgekehrt die verdünnte Silberlösung in die Lösung des Salzes getröpfelt, so wird der anfangs entstehende weisse Niederschlag beim Umschütteln rasch gelöst und die Mischung bleibt klar und neutral. Iod wird von der wässerigen Lösung des unterschwefeligsauren Natrons farblos aufgelöst, und zwar sehr nah in dem Verhältnisse von 1 : 2 (127 : 248). Charakteristische Kennzeichen.

Natrum sulfuricum.

(Sal Glauberi.)

$$NaO\,SO^3 + 10HO$$
$$31{,}2 + 40 + 90 = 161{,}2.$$

Farblose, wasserklare, gestreifte, mehrentheils oberflächlich etwas verwitterte Krystalle, oder, in vollkommen Charakteristische Kennzeichen.

verwittertem Zustande, rein weisses Pulver; erstere in Wasser leicht, letzteres minder schnell löslich zu einer vollkommen neutralen Flüssigkeit, welche durch Weinsäurelösung und aufgelöstes kohlensaures Natron keine Fällung erleidet, selbst aber auch bei grösster Verdünnung beim Zusatze von aufgelöstem salpetersauren Baryt (oder Chlorbaryum) eine Trübung erfährt, welche durch Zusatz von Salpetersäure nicht verschwindet.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man übergiesst in einem Kölbchen von dem krystallisirten Salze etwa 2 Drachmen (10 Grmm.), von dem verwitterten halb so viel mit 1 Unze (40 C. C.) reinen Wassers und erwärmt gelinde. Die Auflösung muss vollständig stattfinden, und die Lösung gegen nachstehende Reagentien wie angegeben sich verhalten.

b. Lackmuspapier: das blaue Papier darf nicht im mindesten geröthet, das rothe nicht gebläuet werden.

c. Salpetersaures Silberoxyd: es darf durch Zusatz einiger Tropfen von dem gelösten Reagens zu wenig von dem gelösten Präparate keine Trübung eintreten, oder es muss solche durch Hinzufügen von etwas reiner Salpetersäure sogleich wieder verschwinden.

d. Blankes Kupfer: man vermischt in einem Reagircylinder eine grössere Quantität von der Lösung mit gleichviel officineller reiner Chlorwasserstoffsäure, legt einen Streifen blanken Kupferblechs hinein und erwärmt — das Kupfer darf auch nach längerer Zeit seinen Glanz und seine Farbe nicht verändern. Ein grauer Ueberzug würde auf Arsengehalt hinweisen.

e. Schwefelwasserstoff: man vermischt den übrigen grösseren Theil von der wässerigen Lösung mit dem doppelten Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf keinerlei Reaction weder vor noch nach dem Zusatze von etwas Aetzammoniak eintreten, welche metallische Verunreinigungen anzeigen würde.

Nicotinum.

$C^{10}H^{7}N = 81.$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose oder wenig gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit, von unangenehmem, stechendem, tabakähnlichem Geruche; auf Platinblech getröpfelt und erwärmt ohne allen Rückstand in Dämpfe übergehend, welche entzündlich sind und mit heller russender Flamme verbrennen. In Wasser getröpfelt darin untersinkend (Unterschied von Coniin) und beim Umschütteln sich lösend zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, ebenso mit Weingeist und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Gerbsäure, Iodlösung und Kalium-Quecksilberiodidlösung gefällt, erleidet durch Chlorkalklösung keine Färbung. Die weingeistige Lösung erleidet beim Zusatze von wenig stark verdünnter Schwefelsäure keine Trübung. Das Gegentheil würde auf beigemengtes Ammoniak hinweisen

Oleum Amygdalarum aethereum.

Charakteristische Kennzeichen.

Fast farblose oder wenig gelblich gefärbte klare ölige Flüssigkeit von sehr starkem Geruche nach bittern Mandeln, auf Wasser getröpfelt darin untersinkend und beim Umschütteln darin löslich, wenn das Wasser etwa die 200fache Menge davon beträgt. Wird diese letztere Lösung zunächst mit einigen Tropfen Aetzkalilösung versetzt und geschüttelt, darauf ein wenig officinelle Eisenchlorürflüssigkeit zugefügt und abermals geschüttelt, endlich officinelle Salzsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt — so erscheint die Mischung durch Bildung von Berlinerblau blau oder grünlichblau gefärbt und bei ruhigem Stehen lagert sich ein blauer Bodensatz ab.

Die Blausäure ist im ätherischen Mandelöl theils frei, theils chemisch gebunden enthalten, wie man sich leicht bei der Prüfung der wässerigen Lösung mit aufgelöstem salpetersauren Silberoxyd und aufgelöstem salpetersauren Quecksilberoxydul vor und nach dem Schütteln mit Aetzammoniakflüssigkeit und demnächstiger Wiederentfernung des Ammoniaks durch Salpetersäure überzeugen kann. Will man die Gesammtmenge von Blausäure, welche in den Oelen des Handels wohl zwischen 3 und 14 pCt. variirt, quantitativ bestimmen, so wägt man in einem Kölbchen 100 Centigramme (= 1 Grmm.) von dem Oele ab, fügt dazu 5 Grmm. höchst rectificirten Weingeist, darauf 45 Grmm. destillirtes Wasser und verfährt mit dieser Mischung, wie bei der Prüfung des Bittermandelwassers (S. 55) angegeben.

Das ätherische Mandelöl des Handels ist nicht selten verfälscht, theils mit Weingeist oder Chloroform, theils mit wohlfeileren ätherischen Oelen, oder wohl auch mit Nitrophenyl

(Nitrobenzol, Nitrobenzid), welches letztere im Handel sogar den Namen künstliches Bittermandelöl führt, obwohl es mit diesem in chemischer Beziehung nicht das Geringste gemein hat.

Prüfung des Bittermandelöls.

Die Beimengung von Weingeist kann theils an dem sehr verminderten specifischen Gewichte (das specif. Gewicht des ätherischen Mandelöls schwebt zwischen 1,04 und 1,06), theils an dem Trübewerden beim Vermischen mit gleichviel klarem fetten Mandelöle, theils endlich ganz besonders an dem Verhalten gegen starke Salpetersäure erkannt werden. Mischt man nämlich 1 Volum des Oels mit 2 Volum Säure von 1,42, so zeigt sich bei weingeistfreiem Oele weder eine Farbenveränderung noch eine andere merkbare Einwirkung, und nach 3—4 Tagen fängt erst die Bildung von Benzoësäure an, und nach und nach verwandelt sich das Ganze in eine krystallinische, später sich grün färbende Masse. Enthält dagegen das Oel 8—10 pCt. Weingeist, so tritt beim Schütteln mit der Salpetersäure sogleich ein starkes Aufbrausen unter Entwickelung von rothen Dämpfen ein. Selbst 2—3 pCt. Weingeist lassen sich bei Anwendung von Salpetersäure von 1,5 durch die Entwickelung von salpetriger Säure erkennen, während auch diese Säure mit reinem Oele ohne solche Entwickelung zu einer klaren Flüssigkeit sich mischt. — Weingeistgehalt und noch vielmehr Chloroform können ausserdem noch durch Destillation aus dem Wasserbade, bei dessen Temperatur reines Bittermandelöl, welches erst zwischen 170—180° siedet, nur spurweis überdestillirt, erkannt und abgeschieden werden. Das Chloroform ist hierauf speciell leicht erkenntlich an dem Verhalten gegen eine weingeistige Kalilösung (vgl. S. 84) und durch nachträgliche Nachweisung des Chlors.

Nitrophenyl oder künstliches Bittermandelöl.

Wohlfeile ätherische Oele können ebenfalls an dem verminderten specifischen Gewichte, und ausserdem mittelst einer Auflösung von 2fachschwefeligsaurem Natron erkannt werden. Setzt man nämlich ätherisches Mandelöl zu einer erwärmten Lösung von 2fachschwefeligsaurem Natron von 1,24—1,26 specif. Gew. und schüttelt eine Weile, so wird das reine Oel zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, während beigemischte Oele, welche nicht, wie das Mandelöl, zu den aldehydartigen gehören, besonders sogenannte Camphene, ungelöst zurückbleiben und bei ruhigem Stehen auf der wässerigen Flüssigkeit aufschwimmen.

Nitrophenyl, dessen spec. Gew. = 1,209, Siedpunkt 205—210° C. ist, erhöht das specif. Gewicht und auch den Siedpunkt damit gemengten Bittermandelöls, vermischt sich ebenfalls nicht mit einer wässerigen Lösung von 2fachschwefeligsaurem Natron und kann ausserdem noch durch Anilinbildung erkannt werden. Zu diesem Zwecke löst man etwas von dem verdächtigen Oele in stärkster Essigsäure, setzt reine Eisenfeile zu,

schüttelt, verdünnt nach einiger Zeit mit Wasser, übersättigt mit Aetznatronlauge und destillirt aus einer kleinen tubulirten Retorte innerhalb eines Drathnetzes über der Weingeistlampe ab. Bei Vorhandensein von Anilin reagirt das Destillat alkalisch und färbt sich beim Zusatze von Chlorkalklösung violett. — Eine andere specielle Prüfung auf Nitrophenyl besteht in Folgendem: Man löst 1 Drachme des Oels in 5 Drachmen höchstrectificirten Weingeistes, andrerseits 1 Drachme Aetzkali ebenfalls in 5 Drachmen Weingeist, lässt letztere Lösung sich klären, giesst dann dieselbe in die erstere klar ab und erwärmt eine kurze Weile. Ist das Oel unverfälscht, so entsteht benzoësaures Kali und Benzylalkohol und die Mischung bleibt klar und wenig gefärbt. Ist das Oel nitrophenylhaltig, so entsteht Azoxybenzid ($C^{12}H^{5}NO$), welches gelb krystallisirt und die Mischung wird braun. Nitrophenyl oder künstliches Bittermandelöl.

Das ätherische Mandelöl ist nach vollständiger Entblausäuerung nicht giftig, kann daher unbedenklich zur Parfümirung von Likören (sogenanntem Persicolikör) benutzt werden. Letzteres gilt aber durchaus nicht vom Nitrophenyl oder dem sogenannten künstlichen Bittermandelöl; dieses ist sowohl an und für sich, als auch in Folge seines Ueberganges in Anilin im thierischen Organismus giftig, und darf daher niemals zu den genannten Zwecken benutzt werden. — Wenn das Nitrophenyl rein vorliegt, ist es an den im Vorhergehenden angedeuteten Eigenthümlichkeiten leicht zu erkennen. Soll es in Likören aufgesucht werden, so müssen diese im Wasserbade abdestillirt werden, wobei es in Folge seines hohen Siedepunkts (über + 200° C.) im Rückstande zurückbleibt und bei Aufnahme desselben mit Wasser als eine schwere ölige Flüssigkeit sich am Boden abscheidet, welche sich nun in der oben angedeuteten Weise in Anilin überführen lässt.

Oleum Sinapis aethereum.

Farblose oder wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit von höchst durchdringendem, die Augen zu Thränen reitzendem Geruche, in Wasser getröpfelt darin langsam untersinkend (das spec. Gew. des reinen Oels ist 1,010 bei + 15° C., der Siedpunkt 148° C.) und beim Umschütteln mehr oder weniger reichlich darin löslich. Werden zu dieser Lösung einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds zugesetzt und wird hierauf das Gemisch erwärmt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag (Schwefelsilber). In etwas rectificirte concentrirte Schwefelsäure Charakteristische Kennzeichen.

getröpfelt und damit geschüttelt, wird es ohne Färbung gelöst (Beimengungen von Alkoholen, Bittermandelöl und anderen flüchtigen Oelen veranlassen eine mehr oder weniger starke röthliche, braune oder gelbe Färbung).

Aetherisches Senföl.

Anm. Das ätherische Senföl ist bekanntlich ein Umsetzungsprodukt einer eigenthümlichen Säure, Myronsäure, deren im schwarzen Senf enthaltenes Kalisalz nach der Analyse von Will und Körner gemäss der empirischen Formel $KO, C^{20}H^{18}NS^4O^{19}$ zusammengesetzt ist und bei der Senfölgährung in saures schwefelsaures Kali ($KOHO2SO^3$), Zucker ($C^{12}H^{12}O^{12}$) und Senföl ($C^8H^5NS^2$) sich spaltet. Letzteres verhält sich als Allylrhodanür ($C^6H^5, C^2NS^2 = All, Rh$) und kann in der That auch von dieser rationellen Constitution ausgehend künstlich erzeugt werden und zwar mit Anwendung von Materialien, welche zum Senfe selbst in gar keiner Beziehung stehen. Aber nicht immer ist das ätherische Senföl des Handels reines Allylrhodanür, mehrentheils enthält es ein anderes Oel beigemengt, welches ein secundäres Zersetzungsproduct des Allylrhodanürs ist, theils im Verlaufe der Destillation durch Einwirkung der Wärme und der metallenen Destillationsgefässe, theils im Verlaufe der Aufbewahrung im nicht vollständig entwässerten Zustande (Will). Dieses zweite Oel ist Allylcyanür (C^6H^5, C^2N oder All, Cy), also aus ersterem ganz einfach durch Austritt des Schwefels entstanden. Es unterscheidet sich vom Allylrhodanür wesentlich durch einen viel milderen Geruch, weit geringeres specif. Gew. (0,839 bei + 12,8° C.), niedrigeren Siedpunkt (117—118° C.) und dass es durch Salmiakgeist nicht wie Allylrhodanür in eine in Wasser lösliche krystallisirbare Verbindung (Thiosinammin) übergeführt wird, sondern unverändert bleibt, was ein Mittel abgiebt, beide Oele von einander zu trennen.

Oxalium.

(Sal Acetosellae.)

$$KOHO2C^2O^3 + 2HO \quad \text{oder} \quad KO3HO4C^2O^3 + 4HO$$
$$47{,}2 + 9 + 72 + 18 = 146{,}2. \quad 47{,}2 + 27 + 144 + 36 = 254{,}2.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, luftbeständige Krystalle oder weisses krystallinisches Pulver; auf Platinblech oder in einem kleinen Porzellantiegel erhitzt, hinterlässt es einen weissen oder grauweissen Rückstand (Unterschied von Weinstein), welcher befeuchtetes Curcumapapier bräunt, und wovon ein wenig auf dem Oehre des Platindraths in die Weingeistflamme gehalten dieser eine violette Färbung ertheilt. In viel Wasser zu einer Flüssigkeit löslich, welche blaues Lackmuspapier stark röthet und in verdünnten Lösungen von Kalksalzen einen weissen Niederschlag

bewirkt, welcher beim Zusatze von Essigsäure nicht verschwin det, wohl aber durch Salz- oder Salpetersäure.

Anm. Um schnell und unzweifelhaft zu entscheiden, ob man zweifach-kleesaures Kali, die ausschliesslich natürlich vorkommende Verbindung, vor sich hat, zerreibt man etwas davon zu Pulver, wägt davon eine beliebige kleine Menge (1 Grmm.) ab und übergiesst in einem Becherglase mit etwas Wasser; eine zweite gleiche Menge erhitzt man in einem kleinen Platin-, Silber- oder Porzellantiegel bis zum schwachen Glühen, erhält sie dabei eine kurze Weile, lässt dann erkalten, fügt den Rückstand der ersten Portion zu und rührt mit einem Glasstabe wohl um. Die Mischung ist nun vollkommen neutral, wenn das Salz, womit man operirt, das zweifach-kleesaure Salz war; sie ist sauer, wenn es das vierfach-kleesaure war. Quantitative Prüfung.

Phenylum.

(Phenylium hydrogenatnm. Benzin. Benzol.)

$C^{12}H^{6}$ oder $C^{12}H^{5},H$.

Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende, sehr leicht entzündliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, mehr oder weniger unangenehmem (je nach dem Ursprunge) Geruche, nicht mit Wasser, wohl aber mit Weingeist und Aether mischbar, specifisches Gew. 0,86—0.88 bei + 15° C., Siedpunkt 82—85°. Wird etwas davon in ein gleiches Volum stärkster Salpetersäure getröpfelt, dann gelinde erwärmt bis die Mischung eine strohgelbe Farbe angenommen, und darauf Wasser zugefügt, so scheidet sich am Boden eine ölige Flüssigkeit ab von charakteristischem Geruch nach Bittermandelöl, welche daher auch den Namen künstliches Bittermandelöl (Nitrophenyl $= N^{H^5}_{NO^4}$) erhalten hat. Charakteristische Kennzeichen.

Anm. Diesen Körper stellte zuerst Mitscherlich dar durch Destillation von Benzoësäurehydrat mit Kalk, daher auch der Name Benzin. Er ist in grosser Menge in dem leichten Steinkohlentheeröl enthalten und wird gegenwärtig auch mehrentheils daraus gewonnen. In der so eben erschienenen Pharmacopoea Germaniae ist aber unter dem Namen Benzin ein Präparat aufgenommen, welches das obige ächte Benzin nicht sein kann, da dessen specif. Gew. = 0,68—0,70 und dessen Siedpunkt = 60—70° angegeben sind. Es kann dieses nur ein Gemisch von Eupion (Amylwasserstoff = $C^{10}H^{12}$) mit mehr oder weniger ächtem Benzin sein.

Phosphorus.

P = 31.

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose oder gelbliche, durchscheinende, zuweilen in Folge längeren Aufbewahrens unter Wasser auch undurchsichtige weisse Massen, meistens in Stangenform oder Bruchstücken von solchen; ausserhalb des Wassers rauchend, im Finstern mit grünlich-weissem Lichte leuchtend, leicht entzündlich, daher mit grosser Vorsicht zu handhaben.

Verhalten gegen Reagentien.

Salpetersäure: man übergiesst in einem kleinen, etwas langhalsigen Kolben etwa 20—30 Grane (1½—2 Grmm.) mit der 16fachen Menge reiner officineller Salpetersäure, erwärmt im Sandbade oder auf dem Drathnetze über der Weingeistlampe bis zum völligen Verschwinden des Phosphors, giesst dann in ein Platinschälchen aus, vertreibt die überschüssige Salpetersäure, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, versetzt mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers und stellt das Gefäss an einen mässig warmen Ort längere Zeit hin — es darf weder bald, noch nach längerer Zeit eine gelbe Trübung sich einstellen (eine weissliche Trübung rührt von ausgeschiedenem Schwefel aus dem Reagens her). Gegenfalls war der Phosphor arsenhaltig, was übrigens mit dem Phosphor des Handels mehrentheils der Fall ist.

Prüfung auf Arsen.

Man kann auch die in der vorbeschriebenen Weise gewonnene Phosphorsäure, nachdem man sich vorher mittelst Quecksilberchloridlösung noch eigends von der Abwesenheit von phosphoriger Säure darin überzeugt hat, in einen in Thätigkeit befindlichen, Wasserstoff entwickelnden, passenden Apparat (eine Gasentwickelungsflasche mit dreifach-tubulirtem Cautschukstöpsel; in der mittlern Oeffnung ist ein Trichterrohr eingelassen, in der zweiten der sogleich unterhalb des Stöpsels ausmündende kurze verticale Schenkel eines 3schenkeligen Gasausführungsrohres, in der dritten der ebenfalls unterhalb des Stöpfels ausmündende kurze Schenkel eines 2schenkeligen Rohrs, dessen äussserer horizontaler Theil mit einem Hahne versehen und mit einer zweiten Röhre verbunden, deren ausgezogenes offenes Ende nach aufwärts gebogen ist) eintragen und das nun austretende Wasserstoffgas sowohl durch Anzünden, als auch durch Einleiten in eine verdünnte (1 : 100) Höllenstein-

lösung prüfen. Die Flamme des brennenden Gases darf nicht farbig erscheinen und eine darüber gehaltene Porzellanplatte nicht schwärzen. Die Höllensteinlösung muss klar und ungetrübt bleiben.

Nascirender Wasserstoff ist auf Phosphorsäure ohne Wirkung.

Anm. Die der letzteren Prüfungsweise entgegenstehenden Angaben von W. Herapath treffen nicht zu. Reine Phosphorsäure und reine Phosphorsäuresalze in einen mit Bruchstücken von reinem Zink (Abschnitzel von Zinkblech) und verdünnter (1 : 5) reiner Schwefelsäure beschickten Apparat von der eben kurz beschriebenen Einrichtung eingetragen, veranlassten weder eine grüne Färbung der Flamme des aus der feinen Oeffnung ausströmenden und entzündeten Gases, noch auch eine Schwärzung der Höllensteinlösung bei Hineinleiten des Wasserstoffgases. Beides trat aber sogleich ein, als nachträglich eine sehr geringe Menge von einer niedern Oxydationsstufe des Phosphors (z. B. Acidum phosphoricum per deliquium, Wasser, worin Phosphor aufbewahrt worden, Natrum hypophosphorosum) oder auch von Phosphor in Substanz (z. B. Abschabsel von phosphorhaltigen Zündhölzern) durch die Trichterröhre in den Apparat eingetragen wurde. Die Phosphorsäure wird auf nassem Wege durch nascirenden Wasserstoff nicht zersetzt. Wenn dieselbe zwar frei von phosphoriger Säure ist, aber arsenige oder Arsensäure enthält, so brennt das austretende Gas mit bläulicher Flamme und setzt auf kaltes Porzellan einen Anflug von metallischem Arsen ab, schwärzt auch sofort Höllensteinlösung, worin dann nachträglich bei vorsichtigem Zusatze von verdünntem Salmiakgeist auch arsenige Säure nachgewiesen werden kann.

Rother Phosphor.

Der Phosphor kommt noch in einer andern (sogenannten allotropischen) Form im Handel vor, nämlich als rother oder amorpher Phosphor. Es sind formlose Massen von rothbrauner Farbe und muschligem Bruche, oder es ist ein cochenillrothes Pulver, geruch- und wohl auch geschmacklos, an der Luft weder leuchtend, noch rauchend, überhaupt unveränderlich, in undichten Gefässen aber doch mit der Länge der Zeit feucht werdend und eine sauere Reaction annehmend. Wird etwas davon in einem Reagircylinder oder einem Porzellanschälchen erhitzt, so fängt es Feuer und verbrennt langsam mit leuchtender Flamme zu Phosphorsäure. Er ist, wenn vollkommen frei von gewöhnlichem Phosphor, nicht giftig.

Plumbum.

Pb = 104.

Charakteristische Kennzeichen.

Schweres Metall, auf dem frischen Schnitte stark glänzend und von grauer Farbe, sehr weich (mit dem Nagel ritzbar)

und in nicht allzu dicken Stücken biegsam. Mit officineller Salpetersäure übergosseen und erwärmt wird es unter Auftreten von gelben Dämpfen leicht oxydirt und vollständig gelöst. Die Lösung ist farblos, wird beim Verdünnen mit Wasser nicht getrübt, durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz, durch verdünnte Schwefelsäure weiss gefällt, ebenso auch durch verdünnte Aetzkalilösung, doch verschwindet letztere Trübung durch weitern Zusatz des Fällungsmittels. Auch der schwefelsaure Niederschlag ist in verdünnter Kalilauge löslich; die alkalische Lösung wird, wie die saure, durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefällt.

Plumbum iodatum.

$$PbI$$
$$104 + 127 = 231.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Schön gelbes Pulver oder glänzende gelbe biegsame krystallinische Blättchen; in einem trockenen Reagircylinder erhitzt, wird es allmälig roth bis rothbraun und schmilzt endlich zu einer ähnlich gefärbten Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt. In kaltem Wasser wenig, viel mehr in kochendem Wasser löslich; wird die Abkochung siedend heiss filtrirt, so scheidet sich der grösste Theil des Gelösten während des Erkaltens in schönen flimmernden goldgelben Blättchen aus, die Flüssigkeit selbst ist farblos. Mit Chlorwasser übergossen, geschüttelt und dann filtrirt, liefert es ein, freies Iod enthaltendes Filtrat, wie mittelst Chloroform leicht erkannt werden kann. Von einer Lösung von unterschwefeligsaurem Natron, ebenso von einer verdünnten Lösung von Aetzkali wird es zu einer farblosen Flüssigkeit aufgenommen, worin Schwefelwasserstoffwasser einen schwarzen Niederschlag veranlasst.

Plumbum oxydatum aceticum.

(Saccharum Saturni.)

$$PbO\,\overline{A}c + 3HO$$
$$112 + 51 + 27 = 190.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Sehr weisse, glänzende, durchscheinende, oder auch oberflächlich verwitterte, spiessige oder säulenförmige Krystalle, welche mehr oder weniger zu grössern zusammenhängenden Massen angehäuft sind; beim Erhitzen auf der Kohle mittelst des Löthrohrs schmilzt es, giebt

entzündliche Dämpfe aus und wird endlich zu Metallkugeln reducirt, welche nach dem Erkalten weich sind. In Wasser reichlich löslich zu einer farblosen, mehrentheils aber in Folge aufgenommener Kohlensäure etwas trüben Flüssigkeit, welche blaues Lackmuspapier schwach röthet, durch Weingeist und Aetzammoniakflüssigkeit nur unbedeutend getrübt, durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz, durch Kochsalzlösung reichlich weiss gefällt wird. Wird die kochsalzhaltige Mischung filtrirt und zu dem Filtrate etwas Eisenchloridlösung zugefügt, so zeigt das Gemisch eine rothe Färbung.

Verhalten gegen Reagentien.

Kohlensaures Natron: man löst in einem Kölbchen etwa 15 Grane (1 Grmm.) von dem Präparate in einer Unze (30 C. C.) Wasser auf, setzt etwas Salzsäure zu, filtrirt, lässt Schwefelwasserstoffgas so lange einströmen, bis nach starkem Schütteln der Geruch desselben noch wahrgenommen wird, und filtrirt abermals — das Filtrat darf beim Zusatze von kohlensaurem Natron keine weitere Fällung erleiden. Gegenfalls sind anderweitige durch Schwefelwasserstoff aus salzsaurer Lösung nicht fällbare Basen (z. B. Kalk) vorhanden.

Plumbum oxydatum hydrico-aceticum solutum.

(Acetum plumbicum s. saturninum.)

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose Flüssigkeit, welche Curcumapapier bräunt und worin verdünnte Aetzkalilösung einen weissen Niederschlag veranlasst, welcher bei weiterem Zusatze der Kalilösung verschwindet und durch Schwefelwasserstoffwasser mit schwarzer Farbe wieder erscheint. Wird etwas von dem Präparate mit dem Gewichte nach $^2/_3$ so viel officineller Eisenchloridlösung vermischt, so entsteht ein reichlicher weisser Niederschlag, und wird das Gemisch nach vorgängiger Verdünnung mit etwas Wasser filtrirt, so erscheint das Filtrat roth gefärbt und riecht beim Erwärmen nach Essigsäure.

Specifisches Gewicht: 1,236—1,240 (Ph. bor. u. sax.), 1,20—1,22 (Ph. bad. u. hamb.), 1,360—1,365 (Ph. bav.).

Anm. Wenn der Bleiessig in grösserer Quantität betrachtet einen bläulichen Schein zeigt, so deutet dies auf Kupfergehalt, welcher am besten auf die Weise beseitigt werden kann, dass man in das Gefäss, worin derselbe enthalten, einen blank geschabten Bleistreifen steckt und längere Zeit darin verweilen lässt. Das Kupfer schlägt sich metallisch auf das Blei nieder. Das Aufbewahrungsgefäss des Bleiessigs muss gut verschlossen sein, gegenfalls letzterer durch Kohlensäureaufnahme trübe und ärmer an Bleioxyd wird. Ueberdem ist es zweckmässig, das Ansatzgefäss, wie beim Kalkwasser, stetig beizubehalten, es. so bald dessen Inhalt in das Vorrathsgefäss klar abgegossen oder abfiltrirt worden, sofort wieder zu beschicken, dann wohl zu verschliessen und von Zeit zu Zeit den Inhalt wohl umzuschütteln.

Quantitative Prüfung.

Um erforderlichen Falls die Bestandtheile eines Bleiessigs quantitativ festzustellen, wägt man in einem Becherglase eine bestimmte Menge (100 Grane oder 5 Grmm.) desselben genau ab, verdünnt mit Wasser und fügt verdünnte Schwefelsäure zu, so lange, als noch dadurch eine Trübung entsteht, was man leicht erkennt, wenn man die trübe Mischung sich etwas klären lässt, dann einen Tropfen von der verdünnten Schwefelsäure an den Wandungen des Glases herabfliessen lässt. Das schwefelsaure Bleioxyd wird in einem vorher benässten doppelten Filter von je gleichem Gewichte gesammelt, mit Wasser so lange ausgesüsst, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, dann gut getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 1,357 getheilt giebt als Quotient die entsprechende Menge Bleioxyd. Behufs der Bestimmung der Essigsäure wird das saure Filtrat mit kohlensaurem Baryt, der vorher mit Wasser zu einer Milch angerührt ist, bis zum Verschwinden aller sauren Reaction versetzt, die Mischung darauf abfiltrirt und der Rückstand gut ausgesüsst. Die vereinigten Filtrate werden erwärmt und heiss mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Der schwefelsaure Baryt wird in ähnlicher Weise, wie oben vom schwefelsauren Bleioxyd angegeben, gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Das Gewicht desselben durch 2,284 getheilt giebt als Quotient die entsprechende Menge Essigsäure.

Plumbum oxydatum hydrico-carbonicum.

(Cerussa.)

$$2PbO\,CO^2 + PbO\,HO$$
$$268 + 121 = 389.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Mehr oder weniger fest zusammenhängende, klumpige, schwere weisse Massen oder schweres weisses Pulver;

auf der Kohle mittelst des Löthrohres erhitzt, wird es gelb, schmilzt dann und wird von der glühenden Kohle zu Metallkugeln reducirt, welche nach dem Erkalten unter dem Hammer sich abplatten.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Salpetersäure: man verdünnt in einem Reagircylinder etwas reine Salpetersäure mit gleichviel Wasser, erwärmt und fügt dann kleine Portionen von dem zu prüfenden Präparate hinzu — es muss unter starkem Brausen ohne allen Rückstand löslich sein, gegenfalls enthält es in verdünnter Salpetersäure unlösliche Einmengungen (Schwerspath, Gyps, schwefelsaures Bleioxyd).

b. Kohlensaures Natron: man verdünnt die salpetersaure Lösung mit vielem Wasser und fällt durch Schwefelwasserstoffgas vollständig aus. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit darf beim Verdunsten nichts zurücklassen, oder, nach dem Erwärmen, mit aufgelöstem kohlensauren Natron bis zur alkalischen Reaction vorsichtig versetzt, keine weitere Fällung erleiden (Kreide, Zinkweiss).

Anm. Das sogenannte Plumbum carbonicum purum, durch Fällung einer Lösung von Bleizucker mittelst einer Lösung von kohlensaurem Natron, ist ebenfalls Plumbum oxydatum hydrico-carbonicum, d. h. eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat, nur in abweichenden Verhältnissen; nämlich $PbOHO\,6PbOCO$?. Bei der Anwendung als Arzneimittel ist dies aber jedenfalls sehr gleichgültig. Gegen Reagentien verhält es sich reinem sogenannten Bleiweis (Cerussa) vollkommen gleich.

Plumbum oxydatum fusum.

(Lithargyrum.)

$PbO = 112.$

Charakteristische Kennzeichen.

Gelbrothe, glänzende, schuppige, schwere Massen, oder sehr feines, schweres, gelbröthliches Pulver, auf der Kohle in der Löthrohrflamme leicht zu Metallkugeln reducirbar, welche nach dem Erkalten unter dem Hammer sich abplatten. In erwärmter mässig verdünnter Salpetersäure löslich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasser-

stoffwasser schwarz, durch verdünnte Schwefelsäure weiss gefällt wird; der letztere Niederschlag ist in Salzsäure und verdünnter Kalilauge löslich.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Salpetersäure: man verdünnt in einem Reagircylinder etwas officinelle reine Salpetersäure mit einem gleichen Volum Wasser, erwärmt und fügt in kleinen Portionen von dem Pulver hinzu — die Auflösung muss ohne erhebliches Aufbrausen und ohne erheblichen Rückstand vor sich gehen, gegenfalls sind im ersten Falle Kohlensäure, im zweiten in Salpetersäure unlösliche Substanzen vorhanden. Ein geringer bräunlicher Rückstand könnte auch von einem Gehalte der Bleiglätte an Meninge herrühren, würde aber in solchem Falle sofort verschwinden beim Zusatze einer sehr geringen Menge Kleesäure.

b. Kohlensaures Natron: man versetzt die vorerwähnte salpetersaure Lösung mit vielem (15—20 faches Volum) Wasser, fällt mit Schwefelwasserstoffgas vollständig aus, filtrirt, kocht das Filtrat auf die Hälfte ein und setzt dann kohlensaures Natron bis zur alkalischen Reaction hinzu — es darf keine oder nur eine sehr geringfügige Trübung eintreten.

c. Kohlensaures Ammoniak: man bereitet sich in einem Reagircylinder oder Kölbchen eine Mischung aus gleichen Volumen von der officinellen kohlensauren Ammoniakflüssigkeit, Aetzammoniakflüssigkeit und Wasser, schüttet etwas von dem fein zerriebenen Präparat hinzu, schüttelt eine Zeitlang und filtrirt — das Filtrat darf nicht blau gefärbt erscheinen, was auf Kupfergehalt hinweisen würde.

Plumbum oxydatum rubrum.

(Minium.)

$Pb^3O^4 = 344.$

Charakteristische Kennzeichen.

Schweres, gelbrothes Pulver, auf der Kohle vor dem Löthrohre leicht zu Metallkugeln reducirbar, welche nach dem Erkalten unter dem Hammer sich abplatten; mit officineller reiner Salpetersäure übergossen sich dunkelbraun färbend. Wird die

braune Mischung mit Wasser verdünnt und filtrirt, so ist das Filtrat farblos und wird durch verdünnte Schwefelsäure weiss, durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefällt.

Salpetersäure: man verdünnt in einem Reagircylinder etwas officinelle reine Salpetersäure mit gleichviel Wasser, setzt etwas Kleesäure hinzu und dann kleine Prisen von dem zu prüfenden Präparate unter gleichzeitigem gelinden Erwärmen — es muss unter Aufbrausen zu einer farblosen Flüssigkeit sich lösen. Irgend ein Rückstand verräth fremdartige Einmengungen.

Propylaminum.

$$NC^6H^9 \text{ oder } N\begin{matrix}H^2\\C^6H^7\end{matrix} = 59.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Das Propylamin ist in der Wirklichkeit kaum noch als Arzneimittel geprüft worden, denn was unter diesem Namen in den medicinischen Zeitschriften und in dem Handel figurirt, ist eine mehr oder weniger concentrirte Auflösung von Trimethylamin (Chenopodin) in Wasser (s. d. A.). Das reine Propylamin ist erst vor Kurzem von Mendius durch Einwirkung von Wasserstoff in statu nascenti auf Cyanäthyl erzeugt worden (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXI. S. 133). Es ist im vollkommen wasserfreien Zustande eine farblose, wasserhelle, stark lichtbrechende, sehr bewegliche Flüssigkeit von starkem eigenthümlichen Geruche, siedet bei sehr nahe 50° C., lässt sich entzünden und brennt mit leuchtender Flamme, ist mit Wasser und Weingeist mischbar. Die wässerige Lösung fällt die Lösungen des Eisenoxyds, Kupferoxyds, Bleioxyds, der Thonerde, des Nickel-, Cobalt- und Quecksilberoxyds, ohne dass der Niederschlag im Ueberschuss sich löst. Letzteres ist aber mit dem in Silberoxydlösung erzeugten Niederschlage der Fall.

Mit Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure geht das Propylamin Verbindungen ein, welche sehr zerfliesslich sind, auch in Weingeist, kaum in Aether sich lösen.

Salicinum.

$$C^{26}H^{18}O^{14} = 286.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, glänzende, fein-prismatische Krystalle, geruchlos, aber von sehr bitterm, weidenrindenähnlichem Geschmack; auf Platinblech mässig erwärmt, zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzend, welche bei stärkerem Erhitzen weisse, nach salicyliger Säure riechende Dämpfe ausstöst, die bei Annäherung der Flamme sich entzünden und mit starker leuchtender Flamme fortbrennen unter Zurücklassung von glänzender, schwer ver-

brennlicher Kohle. In einem Reagircylinder mit concentrirter reiner Schwefelsäure übergossen, färbt es sich schön roth. In Wasser und Weingeist reichlich löslich. Werden in einem Reagircylinder etwa 5 Grane mit einer Drachme Wasser übergossen, darauf erwärmt und zu der klaren Lösung nun etwas officinelle Salzsäure zugefügt, so tritt bei weiterem Erwärmen eine weisse Trübung ein. Wird nun die weisslich-trübe Mischung durch etwas aufgelöstes kohlensaures Natron alkalisch gemacht, darauf ein wenig Fehling'sche alkalische Kupferoxydlösung zugesetzt und das Erwärmen fortgesetzt, so findet Abscheidung von rothem Kupferoxydul statt

Santoninum.

$C^{30}H^{18}O^{6} = 246.$

Charakteristische Kennzeichen.

Kleine, farblose oder durch Einwirkung des Lichtes etwas gelblich gefärbte, glänzende, flache, säulenförmige Krystalle. Bei allmäligem Erhitzen auf Platinblech oder einem flachen Porzellanschälchen zunächst schmelzend, dann in Dämpfe übergehend, welche bei Annäherung einer Kerze sich entzünden und mit stark russender Flamme verbrennen; es bleibt nichts zurück. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen färbt es sich nicht, ebenso tritt auch bei nachherigem Zusatze von etwas chromsaurem Kali keine blaue Färbung (Strychnin) ein; Salpetersäure bewirkt ebenfalls keine Färbung. In reinem und in schwach angesäuertem Wasser kaum löslich, etwas mehr in kochendem Wasser (1 : 250), reichlich dagegen in Weingeist, Aether und Chloroform. Die weingeistige Lösung schmeckt etwas bitter, nimmt beim Zusatze von etwas concentrirter Kalilauge eine carminrothe Färbung an.

Sapo medicatus.

Charakteristische Kennzeichen.

Rein weisses Pulver, ohne ranzigen Geruch und von sehr mildem Geschmack, in rectificirtem Weingeiste leicht und vollständig löslich. Die Lösung darf beim Vermischen mit gleichem Volum Schwefelwasserstoffwassers keinerlei Färbung oder Trübung erleiden, welche auf Verunreinigung durch metallische Substanzen hinweisen würde.

Spiritus aethereus.*)

(Liquor anodynus mineralis Hoffmanni.)

Farblose, klare, leicht entzündliche Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruche nach Aether, mit Wasser, aber nicht mit essigsaurer Kalilösung mischbar. Die wässerige Lösung ist neutral. Charakteristische Kennzeichen.

Specifisches Gewicht: 0,808—0,812.

*) Eine richtigere Benennung würde sein: Aether spirituosus, und ähnlich bei den nachfolgenden.

Spiritus Aetheris acetici.

(Liquor anodynus vegetabilis.)

Klare, farblose, angenehm nach Essigäther riechende Flüssigkeit, mit gleichviel Wasser mischbar, die Mischung ist neutral oder röthet doch nur sehr schwach Lackmuspapier. Charakteristische Kennzeichen.

Specifisches Gewicht: 0,845—0,850 (Pharm. bor. Ed. VI.).

Spiritus Aetheris chlorati.

(Spiritus Salis dulcis.)

Klare, farblose, neutrale Flüssigkeit von angenehmem, eigenthümlichem, ätherisch-geistigem Geruche, mit officineller Eisenchlorürlösung ohne Färbung mischbar. Wird in ein Schälchen zunächst etwas destillirtes Wasser und auf dieses etwas von dem Präparate gegossen, darauf angezündet und abbrennen gelassen, so reagirt die rückständige Flüssigkeit sauer und giebt mit Silberlösung einen käsig-weissen Niederschlag, welcher in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Charakteristische Kennzeichen.

Specifisches Gewicht: 0,815—0,820 (Pharm. bor. Ed. VI.).

Spiritus Aetheris nitrosi.

(Spiritus Nitri dulcis.)

Klare Flüssigkeit mit einem Stich in das Gelbliche, von angenehmem, Borsdorfer Aepfeln ähnlichem, ätherisch-geistigem Geruche, mehrentheils Lackmuspapier schwach röthend, mit officineller Eisenchlorürlösung sich dunkel färbend. Wird etwas von dem Präparate in einem Schälchen über ein wenig Wasser abbren- Charakteristische Kennzeichen.

nen gelassen, so darf der Rückstand beim Zusatze von einigen Tropfen Silberlösung keinen in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Niederschlag liefern.

Specifisches Gewicht: 0,820—0,825 (Pharm. bor. Ed. VI.).

Bereitung. Die einfachste Bereitungsweise des Salpeterätherweingeistes (im Wesentlichen eine Auflösung von salpetrigsaurem Aethyloxyd in Weingeist), was die Ausführung, und die zweckmässigste, was die Güte des Präparats anlangt, ist im Prinzip von Feldhaus angegeben und besteht in Folgendem: Man übergiesst in einem Destillirkolben mit flachem Boden 1 Gewth. salpetrigsaures Kali in Stücken (am besten in baculis, in welcher Form es gegenwärtig von den chemischen Fabriken geliefert wird) mit 2 Gewth. Weingeist von 0,963 specif. Gew. bei + 15° C. und verschliesst den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Cautschukstöpsel. Durch den einen Tubus ist eine Trichterröhre eingelassen, deren in eine feine Spitze ausgezogenes Ende, so dass eine hineingegossene Flüssigkeit nur in einem sehr dünnen Strahl ausfliessen kann, etwas in die Flüssigkeit eintaucht, in dem andern ist der kürzere vertikale Schenkel eines dreischenkeligen Ableitungsrohrs angebracht, welcher bald unter dem Stöpsel ausmündet, während der längere verticale Schenkel in eine 6 Gewth. alkoholisirten Weingeist enthaltende Flasche reicht, und zwar etwas unterhalb der obern Flüssigkeitsschicht. Die Flasche selbst steht in einem Gefässe mit kaltem Wasser, der Destillirkolben dagegen in einer leeren Porzellan- oder Kupferschaale, und zwar zur grössern Sicherheit mit untergelegter Pappe. Nachdem Alles in solcher Weise vorgerichtet worden, lässt man in irgend welcher Art eine erkaltete Mischung aus 2 Gewichtsth. Weingeist von 0,963 und 1½ Gewth. concentrirter Schwefelsäure durch die Trichterröhre langsam in den Kolben einfliessen. Die Bildung von salpetrigsaurem Aethyloxyd beginnt alsbald und dasselbe geht dampfförmig in den vorgeschlagenen Weingeist über und wird von diesem gelöst. Sobald die ganze sauere Mischung eingetragen und die Dampfentwickelung nachlässt, giesst man etwas warmes Wasser in die Schaale, worin der Destillirkolben steht, und treibt auf diese Weise den Rest des salpetrigsauren Aethers aus. Das Präparat bedarf keiner Rectification. — Soll der Gehalt an salpetrigsaurem Aethyloxyd (AeO, NO^3) quantitativ festgestellt werden, so kann es folgendermaassen geschehen: Man trägt in ein Kölbchen mit gut passendem Korkpfrofen, worin bereits 12 bis 15 Grane reines Kalihydrat eingetragen worden sind, 100 Grane des fraglichen Präparats ein, verschliesst das Gläschen, befördert durch behutsames Bewegen die Lösung des Kalihydrates, lässt dann stehen, bis der Geruch nach Aether verschwunden, giesst hierauf in ein Becherglas aus, verdünnt mit Wasser und lässt den Weingeist ver-

Quantitative Prüfung

dunsten. Sobald diess geschehen, säuert man mit verdünnter reiner Schwefelsäure an und fügt von einer Lösung von übermangansaurem Kali von bekanntem Gehalt so lange zu, bis die Farbe nicht mehr verschwindet. Die verbrauchte Menge des übermangansauren Kalis in Granen ausgedrückt und mit 1,18 multiplicirt, giebt die vorhanden gewesene Menge salpetrigsauren Aethyloxyds; denn

$$\alpha.\ \overbrace{5AeONO^3}^{375} + 5KOHO = 5AeOHO + 5KONO^3,$$

$$\beta.\ 5KONO^3 + 6HOSO^3 \text{ in Wasser} + \overbrace{2KOMn^2O^7}^{317} = 5KONO^5 + 2KOSO^3 + 4MnOSO^3 + \text{Wasser}.$$

Demnach $\frac{375}{317} = 1{,}18$, somit $x\,KOMn^2O^7 \times 1{,}18 = x\,AeONO^3$.

Spirius Ammoniaci caustici Dzondii.

Klare, farblose, äusserst durchdringend nach Ammoniak riechende Flüssigkeit; ein hinein getauchter Papierstreifen einer brennenden Kerze genähert entzündet sich. Charakteristische Kennzeichen.

Specifisches Gewicht: 0,808—0,810 (Pharm. bor. Ed. VI.).

Spiritus Amyli.

(Alcohol Amyli.)

$C^{10}H^{12}O^2 = 88.$

Farblose, dünne Flüssigkeit von widrigem Geruche, scharfem Geschmack, auf Wasser ölähnlich schwimmend, in 39 bis 40 Gewth. desselben löslich zu einer neutralen Flüssigkeit, mit Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen in jedem Verhältnisse mischbar. Mit gleichviel concentrirter Schwefelsäure giebt es eine violettrothe Mischung, woraus bei baldigem Verdünnen mit Wasser der ölige Alkohol zum Theil wieder abgeschieden wird, nach längerem Stehen aber nicht mehr, indem derselbe nun vollständig in in Wasser lösliches saures schwefelsaures Amyloxyd (Amylschwefelsäure) übergegangen ist. Charakteristische Kennzeichen.

Specifisches Gewicht: 0,818 bei + 15° C.

Siedpunkt: zwischen 132 und 133° C.

Anm. Der rohe Amylalkohol des Handels hat einen weit niedern Siedpunkt in Folge beigemengten Wassers und niederer Alkohole, besonders Weinalkohol; dessen wässerige Lösung reagirt auch gewöhnlich sauer. Der durch Schütteln mit kali-

haltigem Wasser und fractionirte Destillation gewonnene, bei 132° C. siedende gereinigte Amylalkohol des Handels behält aber auch bei wiederholter Rectification diesen Siedpunkt nicht constant bei, sondern letzterer steigt allmälig nicht unbedeutend höher. Diess beweist, dass auch dieser gereinigte Amylalkohol nicht absolut rein ist, sondern Einmengungen höherer Alkohole (Hexyl-, Heptyl-, Oktylalkohol) enthält, was natürlicher Weise auch von Einfluss ist auf die Reinheit der mittelst desselben dargestellten Baldriansäure und zusammengesetzten Aethere.

Spiritus Ferri chlorati aethereus.

(Tinctura nervino-tonica Bestucheffii.)

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, blass goldgelb (aber nicht blaugrün) gefärbte Flüssigkeit, von angenehm ätherischem Geruche und saurer Reaction auf blaues Lackmuspapier; nach starker Verdünnung mit Wasser durch aufgelöstes gelbes und rothes Blutlaugensalz mit blauer Farbe, durch Silberlösung mit weisser Farbe fällbar.

Anm. Das Präparat ist eine Auflösung von Eisenchlorür und Eisenchlorid in Aether-Weingeist (1 Th. Eisen auf 100 Th. des Präparats); das unter Einwirkung des Sonnenlichts vollkommen farblos gewordene Präparat enthält nur Eisenchlorür. Nimmt das farblose Präparat beim Zutritte der Luft eine blaugrüne Färbung an, so deutet diess auf einen Rückhalt von Salpetersäure in dem benutzten Eisenchloridliquor, wofern letzterer mit Anwendung von Salpetersäure bereitet wurde. Nach der ursprünglichen Vorschrift wurde kein Aetherweingeist, sondern nur reiner Weingeist zur Auflösung des, allerdings auf sehr umständlichem Wege gewonnenen, Eisenchlorids angewandt. Der ätherische Geruch war hier lediglich Folge der ätherificirenden Einwirkung des aus dem Eisenchlorid, durch dessen Reduction zu Eisenchlorür, ausgeschiedenen Chlors auf den Weingeist.

Spiritus pyroaceticus.

(Aceton.)

$C^6H^6O^2 = 58.$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, dünnflüssige, neutrale, leicht entzündliche Flüssigkeit von eigenthümlichem durchdringenden Geruche, mit Wasser, Weingeist und Aether mischbar, nicht aber mit concen-

trirten Lösungen von Chlorcalcium und Kalihydrat, wodurch der Brenzessiggeist sich zunächst wesentlich vom Holzgeist (Methylalkohol) unterscheidet.

Specifisches Gewicht: 0,80 (14° C.); Siedpunkt: 56° C.

Anm. Die beiden letzteren Verhältnisse geben die sichersten Beweismittel für die Reinheit des Acetons ab, denn sie kommen gemeinsam nur dem ächten und unvermischten Aceton zu, welches nur allein zur medicinischen Anwendung benutzt werden sollte. Das Aceton des Handels entspricht aber nur selten diesen Anforderungen, daher wohl auch in vielen Fällen die abweichenden Resultate, welche sich bei dessen arzneilichem Gebrauche ergeben.

Spiritus Vini.

(Alcohol Vini.)

Klare, farblose, neutrale Flüssigkeit von mehr oder weniger starkem eigenthümlichen geistigen Geruche, bei Annäherung einer brennenden Kerze entzündlich. Mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Charakteristische Kennzeichen.

Specifisches Gewicht und Weingeistgehalt in 100 Gewichtstheilen:

Spiritus Vini absolutus verus ($C^4H^6O^2 = 46$): 0,794 (bei 15° C.) 100 %.

„ „ alcoholisatus Ph. bor. Ed. VI.: 0,810—0,813 (17 ½° C.) 94—93 %.

„ „ rectificatissimus: 0,830—0,834 (15° C.) = 87—86 % = 91—90 Vol. %.

„ „ rectificatus: 0,890—0,894 (15° C.) 61—60 % = 69—68 Vol. %.

Wärme und Wasser: man vermischt etwas von dem Weingeist in einer Porzellanschaale oder einem Becherglase mit einem gleichen Volum destillirten Wassers und lässt auf dem Wasserbade den Weingeist verdunsten — das rückständige Wasser darf kein Oelhäutchen zeigen, Lackmuspapier nicht röthen, muss von allem Fuselgeruch frei sein und mit Schwefelwasserstoffwasser ohne Trübung sich mischen.

Stannum.

Sn = 59.

Charakteristische Kennzeichen.

Schweres (7,3), auf dem frischen Schnitte fast silberweisses Metall, leicht schmelzbar (228—230°). Auf der Kohle vor dem Löthrohre im Oxydationsfeuer erhitzt, schmilzt es leicht und bedeckt sich mit Oxyd, welches im Reductionsfeuer wieder verschwindet, während die Kohle ganz nahe um die Probe herum mit einem weissen Beschlag sich bedeckt, der durch keine Flamme sich verflüchtigen lässt. Im fein geschabten Zustande mit officineller Chlorwasserstoffsäure übergossen, wird es in der Kälte kaum angegriffen, in der Wärme aber unter Entwickelung von Wasserstoffgas langsam aufgenommen. Die farblose klare Lösung giebt mit Schwefelwasserstoffwasser einen dunkelkaffeebraunen Niederschlag. Wird etwas von der Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und darauf ein Streifen Zinkblech hineingelegt, so wird das Zinn in Gestalt eines schwammigen grauen Pulvers (Stannum praecipitatum) wieder abgeschieden. Mit officineller Salpetersäure übergossen, wird das Zinn rasch und unter Selbsterwärmung und Entwickelung gelber Dämpfe zu weissem Zinnoxyd oxydirt, letzteres aber nicht gelöst.

Prüfung.

a. Prüfung auf Kupfer: man übergiesst in einem Kölbchen etwa 1 Drachme (oder 3 Grmm.) des feingeschabten Metalles mit der 6fachen Menge (15 C. C.) officineller Salzsäure und erwärmt gelinde so lange, als noch eine Einwirkung wahrgenommen wird. Wenn diess nicht mehr der Fall ist, giesst man die Flüssigkeit in ein Becherglas klar ab und wiederholt mit dem Rückstand die Operation noch einmal, doch jedenfalls so, dass noch etwas ungelöst zurückbleibt. Man giesst die Flüssigkeit ab und süsst den Rückstand wiederholt mit Wasser aus, bis das abgegossene Wasser keine saure Reaction mehr zeigt. Den ausgesüssten Rückstand übergiesst man nun mit ein wenig officineller Salpetersäure und lässt eintrocknen. Hierbei wird die geringe Menge zurückgebliebenen Zinns oxydirt, mit dieser aber auch alles Kupfer, welches in der zum Versuch verwandten Menge des Zinns enthalten war. Der trockene Rückstand erscheint daher in letzterem Falle blau und es kann das Kupfer daraus durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak ausgezogen werden.

b. Prüfung auf Blei: sämmtliche im Vorhergehenden gewonnenen salzsauren Lösungen, zu welchen auch das Aussüsswasser zugefügt worden, werden an einem passenden Orte, wo die entweichenden Salzsäuredämpfe nicht lästig fallen, bis fast zur Syrupsdicke verdampft, zu dem Rückstande hierauf zunächst ein wenig Salzsäure und darauf wohl die 20fache Menge stärksten Weingeistes zugefügt und das Ganze wohl

umgeschüttelt. Wenn Blei vorhanden, so scheidet sich dieses als Chlorblei ($PbCl = 139,5$) ab, während alles Chlorzinn gelöst bleibt. Nach 24 Stunden sammelt man das Chlorblei in einem tarirten Filter, süsst mit Weingeist aus, trocknet bei + 100° C. und wägt. Aus dem Gewichte lässt sich leicht der Bleigehalt des betreffenden Zinns berechnen. — Das dieser Niederschlag Chlorblei ist, ergiebt sich daraus, dass derselbe durch verdünnte Kalilauge gelöst wird, und Schwefelwasserstoff diese Lösung schwarz fällt.

c. Prüfung auf Zink: die im Vorhergehenden gewonnenen spirituösen salzsauren Flüssigkeiten werden verdunstet, dann nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure mit Wasser verdünnt und darin bis zur vollständigen Ausfällung des Zinns Schwefelwasserstoffgas unter öfterem Umschütteln einströmen gelassen. Man filtrirt vom Schwefelzinn ab, süsst diess mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut aus, treibt dann aus dem Filtrate durch Aufkochen allen Schwefelwasserstoff aus und versetzt endlich, ohne das Sieden zu unterbrechen, mit kohlensaurem Natron in Ueberschuss. Bei Gegenwart von Zink entsteht ein weisser Niederschlag, welchen man sammeln, aussüssen, dann trocknen und durch Glühen in Zinkoxyd verwandeln kann. Dass es Zinkoxyd ist, ergiebt sich daraus, dass derselbe durch aufgelöstes kohlensaures Ammoniak gelöst wird (mehrentheils unter Zurücklassung einer geringen Spur Eisenoxyd) zu einer Flüssigkeit, worin Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium eine weisse Fällung veranlasst. Qualitative Prüfung.

d. Prüfung auf Antimon: Nicht selten wird dem zu Geräthen zu verarbeitenden Zinn Antimon zugefügt, um dessen Härte zu erhöhen und demselben mehr Widerstandsfähigkeit zu verleihen. Um solchen Gehalt zu ermitteln, behandelt man das in zweckmässiger Weise zerkleinerte Metall mit Chlorwasserstoffsäure in der oben (a) angegebenen Art, doch so, dass man zuletzt durch tropfenweise Zufügung von Salpetersäure alles Metall in Lösung überführt. Die vereinigten salzsauren Flüssigkeiten werden dann in mässiger Wärme bis nahe zur Syrupsdicke verdunstet, darauf nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure mittelst stärksten Weingeistes etwa vorhandenes Blei als Chlorblei abgeschieden. Aus dem bleifreien Filtrate wird der Weingeist durch Verdunsten wieder entfernt, der Rückstand abermals mit etwas Salzsäure versetzt und in mässiger Wärme längere Zeit mit einem Streifen Blech aus reinem Zinn digerirt. Hierbei geht Zinn in die Lösung über und etwa vorhandenes Antimon wird in Gestalt eines schwarzen Pulvers metallisch abgeschieden. Es kann in einem tarirten Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und endlich gewogen werden. Die Identität wird nachträglich in geeigneter Weise festgestellt.

Stibio-Kali tartaricum.

(Tartarus stibiatus s. emeticus.)

$$KO\ SbO^3\ \overline{T},\ HO$$
$$47{,}2 + 144{,}3 + 132 + 9 = 332{,}5.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, glänzende, durchscheinende, zuweilen aber auch porzellanartig matte und mürbe Krystalle, oder sehr weisses Pulver, wovon etwas im eisernen Löffelchen oder in einem kurzen Reagircylinder über der Weingeistlampe erhitzt unter Entwickelung sauer reagirender empyreumatischer Dämpfe in eine schwarze Masse verwandelt wird, welche befeuchtetes Curcumapapier stark bräunt. Wird etwas von diesem schwarzen Rückstand auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, so kommen dabei Metallkörner zum Vorscheine, welche einen weissen Rauch ausstossen und nach dem Erkalten sich spröde zeigen. Wird etwas von dem Pulver in einem Reagircylinder mit der 20fachen Menge reinen Wassers übergossen und erwärmt, so wird es gelöst zu einer Flüssigkeit, welche Lackmuspapier schwach röthet und durch Schwefelwasserstoff orangeroth gefärbt und gefällt wird.

Die weitere Prüfung des Brechweinsteins ist zunächst auf die Ermittelung eines etwaigen Arsengehalts und auf die Ermittelung der Abwesenheit fremder Salze gerichtet, oder, was dasselbe ist, sie hat die Feststellung des Gehalts des betreffenden Brechweinsteins an reinem und unverfälschtem Brechweinstein zum Zwecke. Diese Prüfungen nun werden folgendermaassen ausgeführt.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Prüfung auf Arsen: man schüttet etwas von dem fein zerriebenen Präparate in einen kleinen eisernen Löffel und erhitzt über der Weingeistlampe, anfangs gelinde, bis die Verkohlung der Weinsäure vollendet, und darauf stärker — der kleinste Arsengehalt kann nun leicht an dem Knoblauchgeruche der aufsteigenden Dämpfe erkannt werden.

Anm. Um beim Eintreten der Reaction die grössere oder geringere Erheblichkeit des Arsengehalts festzustellen, vermischt man 5—10 Grmm. von dem Präparate mit der doppelten Menge

trocknen salpetersauren Natrons, trägt das Gemisch allmälig in einen bis zum Glühen erhitzten irdenen Tiegel, lässt nach vollendeter Verbrennung erkalten, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und filtrirt. Man versetzt das Filtrat mit Salmiaklösung, filtrirt abermals, wenn eine Trübung entstanden sein sollte, und fügt nun von einer ammoniakalischen Bittersalzlösung hinzu. Vorhandenes Arsen giebt sich durch Bildung eines weissen, aus arsensaurer Ammoniak-Magnesia bestehenden Niederschlags zu erkennen, woraus auch nach vorgängigem scharfen Austrocknen durch Erhitzen mit Cyankalium und etwas Magnesit in einer an einem Ende zu einer Kugel ausgeblasenen Reductionsröhre metallisches Arsen abgeschieden werden kann. Qualitative Prüfung.

b. Prüfung auf Weinstein: man zerreibt etwas von dem Präparate zum feinsten Pulver, wägt von diesem 12 Grane (oder 1 Grmm.) ab, übergiesst in einem Kölbchen mit $^1/_2$ Unze (20 C. C.) destillirten Wassers von mittlerer Temperatur und schüttelt einige Minuten anhaltend — die Auflösung muss vollständig vor sich gehen. Beigemengter Weinstein würde ungelöst zurückbleiben.

c. Prüfung auf schwefelsaure und salzsaure Salze: man versetzt die vorhergehende Lösung mit etwas aufgelöster Weinsäure, verdünnt mit Wasser, vertheilt in zwei Reagirkelche und versetzt die eine Portion mit einigen Tropfen aufgelösten Chlorbaryums, die andere mit einigen Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds — in keinem Falle darf eine Trübung eintreten.

d. Feststellung des Gehaltes an reinem Brechweinstein: dies geschieht sehr rasch mittelst einer titrirten Iodlösung, welche durch eine Brechweinsteinlösung, zu der eine gleiche Menge zweifach-kohlensaures Kali zugesetzt worden, rasch entfärbt wird, unter Verwandlung der antimonigen Säure in Antimonsäure, nämlich: Quantitative Prüfung.

$$\overbrace{KOSbO^3\overline{T}HO}^{332,5} + 2KO + \overbrace{2I}^{254} =$$

$$KOSbO^5\overline{T}HO + 2KI, \text{ folglich } \frac{332,5}{254} = 1,309,$$

somit x Iod $\times$ 1,309 = x Brechweinstein.

Man löst 1 Grmm. oder 100 Centigrmm. Brechweinstein in 30 Grmm. (30 C. C.) Wasser auf, setzt dazu 1 Grmm.

zweifach-kolensaures Kali und darauf von einer Iodlösung von bekanntem Iodgehalt so lange, als noch deren Farbe verschwindet, und multiplicirt dann die verbrauchte Iodmenge mit 1,309. Das Product entspricht dem Gehalte von 1 Grmm. des geprüften Brechweinsteins an reinem Brechweinstein. War aber der Brechweinstein rein, so muss die verbrauchte Iodmenge 76,4 Centigrmm. betragen, denn $76{,}4 \times 1{,}309 = 100$.

Anm. Als titrirte Iodlösung kann man, wenn sie vorräthig vorhanden, diejenige anwenden, welche S. 20 zur quantitativen Prüfung der Blausäure vorgeschlagen worden, und welche in 1 Litre (1000 C. C.) 9,4 Grmm. oder 940 Centigrmm. Iod enthält. Jeder C. C. von dieser Lösung ist dann = 0,94 Centigrmm. Iod oder = 1,23 Centigrmm. Brechweinstein, und 1 Grmm. oder 100 C. C. von letzterem würden also 81,3 C. C. von der ersteren entfärben, denn $0{,}94 \times 81{,}3 = 76{,}4$ und $76{,}4 \times 1{,}309 = 100$.....

Stibio-Calcium sulfuratum.

(Calcium stibiato-sulfuratum s. Calx Antimonii c. sulfure Hoffmanni.)

Charakteristische Kennzeichen.

Durch inniges Mischen von Goldschwefel mit Kalkschwefelleber in dem Verhältnisse von 1 : 4 bereitet, stellt dieses Präparat ein gelblich-weisses oder röthlich-weisses Pulver dar, welches zum grossen Theil in Wasser löslich ist zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit von hepatischem Geruch und Geschmacke, worin Säuren einen reichlichen orangerothen Niederschlag veranlassen. Es besteht im Wesentlichen aus schwefelantimonsaurem Schwefelcalcium. Das bei der Behandlung mit Wasser ungelöst Bleibende ist überschüssiges Schwefelcalcium, schwefelsaurer und kohlensaurer Kalk.

Stibio-Natrium sulfuratum.

(Sulfostibias natricus. Natrium stibiato-sulfuratum.)

$$3NaS, SbS^5\ 18HO$$
$$117{,}6 + 200 + 162 = 479{,}6.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose oder schwach gelblich gefärbte tetraëdrische Krystalle, mehrentheils oberflächlich röthlichbraun beschlagen, auf dem frischen Bruche aber klar; in Wasser bei gelindem Erwärmen reichlich löslich zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit,

welche alkalisch reagirt und worin verdünnte Säuren einen reichlichen orangerothen Niederschlag veranlassen, unter gleichzeitiger Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas.

Stibium.

(Regulus Antimonii.)

Sb = 120,3.

Charakteristische Kennzeichen.

Grauweisses, stark glänzendes, sprödes Metall von ausgezeichnet krystallinisch-blätterigem Gefüge, leicht pulverisirbar. Auf der Kohle mittelst des Löthrohres erhitzt, schmilzt es ziemlich leicht, kommt ins Glühen und verbrennt unter Ausstossen eines dicken weissen Rauchs, wobei die Kohle sich mit einem weissen Anfluge beschlägt. Das Glühen und Rauchen dauert, nachdem man mit dem Blasen aufgehört, noch eine Zeit lang fort, und die Kugel umgiebt sich mit einem Netze von feinen nadelförmigen Krystallen.

Anm. Antimon, welches fremde Metalle enthält, deren Oxyde nicht flüchtig sind (Eisen, Zinn, Kupfer), schmilzt schwerer und verlöscht auch beim Aufhören des Blasens bald. Ist das Antimon arsenhaltig, so giebt sich diess deutlich durch den knoblauchartigen Geruch des Dampfes zu erkennen. Fein gepulvert in einem Kölbchen mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und gelind erwärmt, wird es nicht gelöst, wohl aber bei tropfenweisem Zusatze von Salpetersäure unter stürmischer Gasentwickelung. Die Lösung wird durch Wasser sehr stark weiss getrübt, die trübe Mischung durch aufgelöste Weinsäure wieder klar und dann durch Schwefelwasserstoffwasser orangeroth gefällt. Wird zu letzterem Gemische Salmiakgeist bis zur alkalischen Reaction und darauf gelbe Schwefelammoniumflüssigkeit zugefügt, so verschwindet der orangerothe Niederschlag vollständig. Ein weisser Rückstand würde auf Zink, ein schwarzer auf anderweitige Metalle (Blei, Eisen) hinweisen.

Stibium chloratum solutum.

(Chloridum stibiosum solutum. Liquor Stibii chlorati. Butyrum Antimonii liquidum.)

Charakteristische Kennzeichen.

Eine Auflösung von festem antimonigen Chlorid ($SbCl^3$), auch Antimonchlorür genannt, in wässeriger Salzsäure, welche eine klare farblose oder gelbliche schwere Flüssigkeit von stark ätzendem Geruche darstellt. In Wasser getröpfelt eine reichliche weisse Trübung veranlassend, welche beim Zusatze sowohl von Aetzkalilösung, als auch von Weinsäurelösung wieder verschwindet. Die alkalische Lösung wird durch Schwefelwasser-

stoffwasser nicht verändert, durch etwas Höllensteinlösung sogleich tief schwarz getrübt, ein nachheriger Zusatz von Salmiakgeist hebt diese Trübung nicht auf. Die weinsaure Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser orangeroth, durch Höllensteinlösung weiss gefällt. Der letztere Niederschlag ist in Salmiakgeist löslich. Dieselbe verdünnte weinsaure Lösung bleibt beim Zusatze von aufgelöstem Iodkalium farblos; eine gelbbraune Färbung würde auf beigemengtes Antimonchlorid ($SbCl^5$) hinweisen, welches durch Digestion mit etwas feingepulvertem Metall beseitigt werden kann.

Specifisches Gewicht: 1,345—1,350 (Ph. bor., austr., bav.), 1,44—1,45 (Ph. sax., hamb.), 1,47 (Ph. brit.).

Stibium oxydatum (emeticum).

(Acidum stibiosum.)

$SbO^3 = 144,3.$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses, schweres Pulver; auf der Kohle für sich allein mittelst des Löthrohres erhitzt, schmilzt es leicht und verflüchtigt sich in weissen Dämpfen; vorher mit etwas kohlensaurem Natron gemengt und dann erhitzt, liefert es Metallkugeln, welche, so lange sie glühen, einen weissen Rauch ausstossen, dabei aber keinen knoblauchartigen Geruch wahrnehmen lassen, welcher auf Arsengehalt hinweisen würde. Mit Weinsäurelösung erwärmt, wird es leicht gelöst zu einer Flüssigkeit, worin Schwefelwasserstoffwasser einen orangerothen Niederschlag hervorruft. Mit einer ammoniakalischen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd übergossen und gelind erwärmt, färbt es sich schwarz durch Bildung von Silberoxydul. In erwärmte verdünnte Kalilauge eingetragen, wird es leicht aufgenommen zu einer Flüssigkeit, worin aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd ebenfalls einen tiefschwarzen Niederschlag bewirkt, der beim Zusatze von Salmiakgeist nicht verschwindet. Dieser schwarze Niederschlag ist Silberoxydul und die Flüssigkeit enthält nun antimonsaures Kali. Wird etwas von der alkalischen Lösung der antimonigen Säure in Schwefelwasserstoffwasser getröpfelt, so darf kein Niederschlag entstehen (Abwesenheit von Zink- und Bleioxyd).

Stibium sulfuratum aurantiacum.

(Sulfidum stibicum. Sulfur auratum.)

$SbS^5 = 200,3.$

Charakteristische Kennzeichen.

Sehr feines orangerothes Pulver; auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, verbrennt es mit bläulicher

Flamme und giebt einen weissen Beschlag; in einem Reagircylinder mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und erwärmt, giebt es, unter Zurücklassung von röthlichem Schwefel, Schwefelwasserstoffgas aus und eine Flüssigkeit, welche nach Austreibung allen Schwefelwasserstoffgases in Wasser gegossen dieses milchweiss trübt.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man übergiesst in einem Kölbchen 20 — 30 Grane ($1\frac{1}{2}$—2 Grmm.) mit 1—2 Unzen (30—60 C. C.) destillirten Wassers, schüttelt tüchtig um, lässt dann absetzen und giesst die überstehende Flüssigkeit auf ein Filter — das Filtrat darf weder sauer noch alkalisch reagiren, beim Verdunsten keinen Rückstand zurücklassen, auch bei der Prüfung mit Auflösungen von salpetersaurem Baryt und salpetersaurem Silberoxyd keine erhebliche Trübung erleiden.

b. Zweifach-kohlensaures Natron: man übergiesst den bei dem vorhergehenden Versuche in dem Kölbchen zurückgebliebenen Rückstand mit einer Unze (30 C. C.) von einer kalt bereiteten Auflösung von zweifach-kohlensaurem Natron, schüttelt eine Weile, lässt absetzen und giesst das Ueberstehende auf ein Filter — in dem Filtrate darf bei allmäligem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction keine gelbe Fällung (Schwefelarsen) entstehen. — Anstatt der kohlensauren Natronlösung kann man auch eine Lösung von officinellem kohlensauren Ammoniak anwenden, die filtrirte Flüssigkeit dann in einem Porzellanschälchen im Wasserbade verdunsten, das trockene Schälchen hierauf mit etwas Magnesit und Cyankalium abreiben und die scharf getrocknete Mischung endlich im Reductionskölbchen erhitzen — es darf in der Röhre oberhalb der Kugel kein Metallspiegel (metallisches Arsen) sich zeigen.

c. Aetzkalilösung: man verdünnt den vorhergehenden Rückstand abermals mit 1 Unze (30 C. C.) Wasser, erwärmt und fügt tropfenweis Aetzkalilösung hinzu — es muss alles ohne Rückstand sich lösen. Gegenfalls sind fremde Einmengungen (Ziegelmehl, Eisenoxyd) vorhanden.

d. Saures weinsaures Natron: man übergiesst in einem andern Kölbchen eine neue Portion von dem Präparate mit einer kalt bereiteten Lösung von saurem weinsauren Natron, schüttelt eine Weile und filtrirt — das Filtrat darf durch Schwefelwasserstoffwasser keine orangegelbe Fällung erleiden, was auf einen Gehalt an Antimonoxyd (antimonige Säure) hinweisen würde.

Stibium sulfuratum nigrum.

(Sulfidum stibiosum crystallisatum. Antimonium crudum.)

$SbS^3 = 168,3.$

Charakteristische Kennzeichen.

Schwere, schwarzgraue, glänzende, abfärbende Stücken von krystallinisch-strahligem Gefüge, oder schweres, glänzendes, schwarzes Pulver. In letzterer Form mit der 6—8fachen Menge concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen und erwärmt wird es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgenommen, und wird die Flüssigkeit, nach Austreibung allen Schwefelwasserstoffs durch fortgesetztes Erwärmen, in Wasser gegossen, so wird dieses milchweiss, und bei nachherigem Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser orangeroth getrübt.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Chlorwasserstoffsäure: man übergiesst in einem Kölbchen 15—20 Grane (1 Grmm.) von dem zum feinsten Pulver zerriebenen Präparate mit dem 10fachen Gewichte reiner officineller Chlorwasserstoffsäure und erwärmt allmälig bis zum Sieden, welches man so lange unterhält, als noch Schwefelwasserstoff durch den Geruch wahrgenommen werden kann. Die Auflösung muss vollständig oder doch ohne erheblichen Rückstand stattfinden (ein weisser Rückstand ist mehrentheils Kieselsäure von quarzigen Einmengungen herrührend, ein grauer oder schwarzer Rückstand könnte von beigemengtem metallischen Antimon oder auch von Schwefelblei herrühren und würde nach Abgiessen der salzsauren Lösung durch Erwärmen mit Salzsäure, der man ein wenig Salpetersäure zugesetzt, verschwinden).

b. Aetzkalilösung: man verdünnt die vorhergehende salzsaure Lösung mit Wasser und fügt zu der trüben Mischung unter Umschütteln Aetzkalilösung allmälig in bedeutendem Uebermaasse hinzu — die Mischung muss vollkommen klar werden.

c. Schwefelwasserstoff: man sättigt die im Vorhergehenden gewonnene alkalische Lösung mit Schwefelwasserstoffgas. Das Gemisch muss klar bleiben. Entsteht ein schwarzer Niederschlag, so kann dieser aus Schwefeleisen, Schwefelkupfer oder Schwefelblei bestehen. Um diess zu ermitteln, lässt man absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, übergiesst den Bodensatz mit Schwefelwasserstoffwasser, lässt abermals absetzen, giesst wieder ab und sammelt endlich den Niederschlag in einem Filter. Man süsst mit Schwefelwasserstoffwasser aus und giesst sodann etwas erwärmte verdünnte Salzsäure auf das Filter. Verschwindet der schwarze Niederschlag rasch, so war derselbe Schwefeleisen und macht, wofern die Menge nicht besonders beträchtlich ist, das Präparat zur arzneilichen Anwendung nicht untauglich. Ist aber der schwarze Niederschlag nicht verschwunden, so durchsticht man das Filter mit einem Glasstabe, spült den Inhalt mittelst der Spritzflasche in ein Becherglas, setzt etwas reine Salpetersäure hinzu und lässt eintrocknen. Man nimmt den Rückstand mit etwas Wasser auf, filtrirt und prüft das Filtrat zunächst mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf Blei, darauf mit Aetzammoniak auf Kupfer. Qualitative Prüfung.

d. Prüfung auf Arsen: man vermischt etwa 25 Grane (oder 1 ½ Grmm.) von dem Präparate mit der 4fachen Menge trockenen chlorfreien salpetersauren Natrons und trägt die Mischung in einen über der Weingeist- oder Gaslampe bis zum Glühen erhitzten Porzellantiegel allmälig ein und unterhält, nachdem alles eingetragen, das Glühen noch eine Zeit lang. Die verpuffte Masse wird nach dem Erkalten fein zerrieben, in einem Kölbchen mit kaltem destillirten Wasser digerirt, darauf filtrirt, das Filtrat vorsichtig so lange mit reiner Salpetersäure tropfen-

weise versetzt, bis alle salpeterige Säure ausgetrieben, darauf in dem Becherglase eintrocknen gelassen, um alle überschüssige Salpetersäure zu entfernen, dann mit Wasser aufgenommen und einige Tropfen von einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zugefügt. — Bei Vorhandensein von Arsen in dem also behandelten Schwefelantimon entsteht bei letzterer Prüfung ein röthlicher Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd.

Man kann auch die verpuffte Masse mit Wasser aufnehmen, filtriren, das Filtrat mit Salmiaklösung versetzen, wenn nöthig, abermals filtriren, und darauf mit einer ammoniakalischen Bittersalzlösung prüfen. Bei Anwesenheit von Arsen entsteht ein weisser Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia, welcher zunächst mit etwas Magnesit gemischt, dann scharf ausgetrocknet, darauf mit Cyankalium gemischt und in einem Reductionskölbchen allmälig bis zum Glühen erhitzt ein Sublimat von metallischem Arsen liefert.

Stibium sulfuratum rubeum.

(Sulfidum stibiosum praecipitatum. Kermes minerale.)

Charakteristische Kennzeichen.

Feines, rothbraunes Pulver, in Wasser nicht löslich; mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und erwärmt, verschwindet es vollständig und liefert unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas eine Flüssigkeit, welche, nach Austreibung allen Schwefelwasserstoffs, in Wasser gegossen eine milchige Mischung giebt. Ein Zusatz von wässeriger Weinsäure macht die Mischung wieder klar, und Schwefelwasserstoffwasser fällt dieselbe nun orangeroth.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man schüttelt 30—40 Grane (2—3 Grmm.) mit destillirtem Wasser und filtrirt. Das Filtrat darf weder rothes noch blaues Lackmuspapier verändern, auch beim Verdunsten keinen Rückstand zurücklassen.

b. Weinsäure: man spült das im vorhergehenden Versuche im Filter Zurückgebliebene, nachdem man das Filter mit einem Glasstabe durchstochen, mittelst der Spritzflasche in das Kölbchen zurück, fügt etwa 5—8 Grane (3—4 Decigrmm.) Weinsäure hinzu, schüttelt eine Zeit lang und filtrirt abermals. Das Filtrat darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht oder doch nur unbedeutend mit rothgelber Farbe getrübt werden. Eine bedeutende Trübung würde auf einen bedeutenden Ge-

halt an brechenerregendem Antimonoxyd (antimoniger Säure) hinweisen.

Wird die klar gebliebene oder klar filtrirte Mischung in einem Porzellanschälchen verdunstet, der Rückstand vollständig verkohlt und die Kohle nach dem Erkalten mit etwas Wasser aufgenommen, so darf dieses keine alkalische Reaction zeigen. Gegenfalls enthält das Präparat übersaures schwefelantimonsaures Schwefelalkalimetall eingemengt.

c. Chlorwasserstoffsäure:
d. Aetzkalilösung:
e. Schwefelwasserstoff:
} wie bei Stibium sulfuratum nigrum.

f. Auch die Prüfung auf Arsen kann in ähnlicher Weise wie dort ausgeführt werden.

Strychninum.

$$C^{42}H^{22}N^2O^4 = \overset{+}{Str} = 334.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses, krystallinisches Pulver oder kleine prismatische Krystalle, geruchlos, von äusserst bitterm Geschmacke. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es, verbreitet sich über das Blech hin, verdampft theilweis unzersetzt, verkohlt aber zum grössten Theile und verschwindet endlich ohne allen Rückstand. In Aether und absolutem Alkohol kaum löslich, sehr löslich dagegen in Chloroform und Amylalkohol. In einem Reagircylinder mit reinem Wasser übergossen wird es, auch bei nachträglichem Erwärmen, nicht gelöst, ertheilt demselben aber doch einen bittern Geschmack; bei nachherigem Zusatze von wenig verdünnter Schwefelsäure wird es rasch gelöst. Die Lösung wird durch Auflösung von Gerbsäure, Kalium-Quecksilberiodid und Iod reichlich gefällt (allgemeine Reactionen für Alkaloide überhaupt). Dieselbe schwefelsaure Lösung wird durch aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali nicht gefällt (Unterschied von den Chinaalkaloiden), wohl aber durch Aetzkalilösung, und durch mehr von diesem Fällungsmittel nicht wieder klar. In einem Reagircylinder mit officineller Salpetersäure übergossen wird es ohne Färbung, von concentrirterer Salpetersäure nur mit blassgrünlicher Farbe gelöst (Unterschied von Brucin und Morphin); auch beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure tritt keine Färbung ein (Unterschied von Brucin und Veratrin). Wird aber zu der Lösung in concentrirter Schwefelsäure mittelst eines Glasstabes ein wenig von einer wässerigen Lösung von chromsaurem Kali zugesetzt oder ein wenig von dem fein zerriebenen Salz eingestreut, so tritt alsbald von diesem letztern aus eine blaue, bald violett werdende Färbung ein, welche endlich roth und gelblich wird (charakteristische Reaction für Strychnin).

Strychninum nitricum.

$\overset{+}{\mathrm{Str}}\mathrm{HO}\,\mathrm{NO}^5 = 397.$

Charakteristische Kennzeichen.

Feine, weisse, glänzende, biegsame, nadelförmige Krystalle, auf Platinblech allmälig erwärmt, sich anfangs gelb färbend, dann schmelzend und endlich vollständig verbrennend. Wird etwas von dem fein zerriebenen Präparate mit 3fach-gewässerter Schwefelsäure (concentrirte Schwefelsäure, welche mit dem dritten Theile ihres Gewichts Wasser verdünnt ist) übergossen, umgerührt, dann ein wenig aufgelöstes chromsaures Kali zugefügt und das Glas behutsam umgeschwenkt, so zeigt sich alsbald die prachtvollste Farbenwandlung in Blau, violett und roth. Um mit der an und für sich schon ziemlich verdünnten wässerigen Lösung des Salzes diese schöne Reaction hervorzurufen, versetzt man in einem Kelchglase etwas davon zunächst mit ein wenig aufgelösten chromsauren Kali's oder rothen Blutlaugensalzes und lässt darauf concentrirte reine Schwefelsäure behutsam an den Wandungen des Glases herabfliessen — die sich unten ansammelnde Schwefelsäure nimmt eine schöne blaue Färbung an. — Wird etwas von dem Präparat in einem Kelchglase mit einer concentrirten Lösung von Eisenvitriol vermischt und dann reine concentrirte Schwefelsäure in der so eben erwähnten Weise zugefügt, so kommt an der Scheidegränze zwischen beiden Flüssigkeiten eine farbige Zone zum Vorschein (Salpetersäure).

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: man erhitzt eine kleine Probe auf Platinblech über der Weingeistlampe allmälig bis zum Glühen — es muss ohne allen Rückstand verbrennen. Eine graue oder weisse Asche würde unorganische Einmengungen zu erkennen geben.

b. Salpetersäure: man übergiesst in einem Reagircylinder etwas von dem Präparate mit officineller Salpetersäure — es darf keine rothe Färbung eintreten (Abwesenheit von Brucin). Auch concentrirte Schwefelsäure darf keine oder höchstens eine blassgrünliche Färbung verursachen.

c. Zweifach-kohlensaures Kali: man übergiesst in einem Reagircylinder etwa 1 Gran (1 Decigrmm.) mit 1 Drachme (6 C. C.) Wasser, fügt einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu, schüttelt bis zur vollständigen Lösung und versetzt nun die klare Flüssigkeit mit einer wässerigen Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali — es darf keine Trübung eintreten, welche bei sonstiger Reinheit auf eine Einmengung von Chinaalkaloiden hinweisen würde.

Sulfur purum.

S = 16.

Charakteristische Kennzeichen.

Trockenes, feines, geruchloses, schwefelgelbes Pulver; auf glühende Kohlen gestreut sich entzündend und mit blauer Flamme verbrennend; in Schwefelkohlenstoff nur zum Theil löslich (krystallisirter Schwefel, gegenwärtig im Handel von ausgezeichneter Beschaffenheit vorkommend, ist in Schwefelkohlenstoff rasch und vollständig löslich).

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man übergiesst in einem Kölbchen etwa 100 Grane (6 Grmm.) mit 1 Unze (30 C. C.) destillirtem Wasser, schüttelt eine kurze Weile tüchtig untereinander, lässt dann absetzen und filtrirt etwas von der Flüssigkeit ab — das Filtrat darf Lackmuspapier nicht röthen, auch beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

b. Salmiakgeist: man fügt zu dem Rückstand in dem Kölbchen 1 Drachme (4 C. C.) Salmiakgeist, schüttelt abermals wohl um, erwärmt gelinde, filtrirt, spült noch mit etwas reinem Wasser nach und lässt das Filtrat verdunsten. Der Rückstand darf nur unerheblich sein und auch in solchem Falle keine Spur von Arsen enthalten. Behufs näherer Prüfung in letzterer Beziehung reibt man das Schälchen mit etwas gepulvertem Magnesit ab, mischt eine geringe Menge Cyankalium zu, trocknet scharf, schüttet die Mischung in eine an einem Ende zu einer Kugel ausgeblasene Reductionsröhre und erhitzt über der Weingeistflamme allmälig zum Glühen — bei

vorhandenem Arsen bildet sich oberhalb der Kugel ein Metallspiegel.

c. Cyankalium: man spült aus dem durchstochenen Filter mittelst der Spritzflasche den Schwefel in das Kölbchen zurück, fügt etwa halb so viel reines Cyankalium, als man Schwefel zum Versuche genommen, hinzu, kocht, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit reiner Chlorwasserstoffsäure und überlässt die Mischung durch 24 Stunden sich selbst — bei Vorhandensein von Selen entsteht allmälig eine röthliche Trübung durch abgeschiedenes Selen.

d. Aetzkalilösung: man übergiesst in einem Kölbchen 15 Grane (1 Grmm.) von dem Präparate mit der vierfachen Menge reiner Aetzkalilösung von 1,34 spec. Gew., fügt etwas Wasser zu und kocht — es muss vollständig zu einer orangegelben Flüssigkeit gelöst werden. Erdige Einmengungen würden hierbei zurückbleiben.

Sulfur praecipitatum.

(Lac sulfuris.)

Charakteristische Kennzeichen.

Sehr feines und zartes, blassgelblich-weisses Pulver, auf glühende Kohlen gestreut sich entzündend und mit blauer Farbe verbrennend. In Schwefelkohlenstoff rasch und vollständig löslich (mittelst Aetzkali's, anstatt Aetzkalks, bereitete Schwefelmilch ist nicht vollständig löslich, und noch weniger Schwefelblüthe).

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man übergiesst in einem Kölbchen etwa 100 Grane (6 Grmm.) von dem Präparate mit 1 Unze (30 C. C.) destillirtem Wasser, schüttelt stark und anhaltend und filtrirt — das Filtrat darf weder sauer, noch alkalisch reagiren, durch aufgelöste Kleesäure keine Trübung erleiden, auch beim Verdunsten keinen Rückstand zurücklassen; gegenfalls ist es nicht ausreichend ausgewaschen.

b. Aetzammoniakflüssigkeit: } wie bei Sulfur purum.
c. Aetzkalilösung: }

Trimethylaminum.

(Chenopodinum.)

$NC^6H^9 + x\,Aq.$

Klare, farblose Flüssigkeit von starkem Geruche nach Ammoniak und gleichzeitig nach Häringen. Auf Platinblech getröpfelt und erwärmt vollständig sich verflüchtigend. Mit Wasser und Weingeist mischbar. Die wässerige Lösung veranlasst in einer Alaunlösung einen Niederschlag, welcher durch ein Uebermaass des Fällungsmittels wieder gelöst wird. Wird die wässerige Lösung in einem kleinen Becherglase behutsam mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und darauf im Wasserbade verdunsten gelassen, so muss der Rückstand im stärksten Weingeiste vollständig löslich sein, gegenfalls ist das Präparat ammoniakhaltig, liefert daher, in der angegebenen Weise behandelt, einen salmiakhaltigen Rückstand, welche Beimengung in absolutem Weingeiste nicht löslich ist. Wird die weingeistige Flüssigkeit mit Platinchlorid versetzt, so entsteht ein orangefarbener krystallinischer Niederschlag, welcher zur Bestimmung des quantitativen Gehalts des wässerigen Trimethylamins an reinem Alkaloid benutzt werden kann. Man sammelt es zu diesem Behufe in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte, süsst mit starkem Weingeist aus, trocknet und wägt. Das Gewicht durch 4,5 getheilt giebt als Quotienten die entsprechende Menge reinen Trimethylamins. Letzteres ist eine schon etwas über + 9° siedende Flüssigkeit, kann daher in solchem Zustande nicht in den Handel kommen. Charakteristische Kennzeichen.

Anm. Der Name Trimethylamin soll bedeuten Ammoniak, dessen drei Aequiv. Wasserstoff durch drei Aequiv. Methyl (C^2H^3 = Me) substituirt sind, also NMe^3. Der Name Chenopodin bezieht sich auf das Vorkommen im Chenopodium olidum. Es findet sich jedoch noch in andern Pflanzen vor und tritt ausserdem auch als Zersetzungsproduct anderer organischer Körper auf, so bei der trockenen Destillation von Codein und Narcotin mit Kalihydrat. Man hat es häufig mit dem Propylamin (S. 207) verwechselt, mit welchem es wohl isomer (heteromer), aber nicht identisch ist. Ebenso ist es auch mit dem Methyl-Aethylamin $= \begin{matrix} H \\ NMe \\ Ae \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} H \\ NC^2H^3 \\ C^4H^5 \end{matrix}$ isomer, dessen Siedpunkt um 9° höher ist. Der wesentliche chemische Unterschied zwischen diesen drei isomeren Aminbasen ist aber der, dass dem Propylamin noch 3 Molecüle Aetherradicale, dem Methyl-Aethylamin dagegen nur 2, dem Trimethylamin nur 1 einverleibt werden können, wodurch dieselben in ebensoviel nicht mehr isomere Ammoniumbasen übergeführt werden.

Tubera Jalapae.

Charakteristische Kennzeichen.

Die preussische Pharmakopöe (Ed. VII.) fordert vom officinellen Jalapenpulver, dass dessen Gehalt an Harz (Resina Jalapae)*) mindestens 10 pCt. betrage. Um dies zu ermitteln, verfährt man folgendermaassen: 100 Grane oder 10 Grmm. des Pulvers werden in einem Kölbchen mit der fünffachen Menge höchstrectificirten Weingeistes übergossen, das Ganze im Wasserbade bis zum Sieden erhitzt, darauf verschlossen zum Erkalten und Absetzen bei Seite gestellt. Die Flüssigkeit wird dann auf ein Filter gegossen und mit dem Rückstande dieselbe Operation nochmals wiederholt, mit dem Unterschiede jedoch, dass nach dem Erkalten das Ganze auf das Filter gebracht wird. Der Rückstand im Filter wird nach dem Abfliessen der Tinctur mit etwas Weingeist ausgesüsst, und das gesammte Filtrat dann in einem tarirten Schälchen oder Becherglase nach Hinzufügung von etwas Wasser auf dem Wasserbade zum Verdunsten des Weingeistes hingestellt. Das Wasser wird von dem abgeschiedenen Harz abgegossen, und letzteres endlich vollständig ausgetrocknet und gewogen.

Prüfung des Jalapenharzes.

Hat man die Resina Jalapae nicht selbst bereitet, sondern auf dem Wege des Handels bezogen, so darf man nicht unterlassen, das Präparat vor der Verwendung rücksichtlich seines Verhaltens zu Wasser, Weingeist und Aether sorgfältig zu prüfen. Zu diesem Behufe wird es zerrieben und dreimal je 10 Grane oder 1 Grmm. davon in drei Kölbchen die eine Portion mit Wasser, die zweite mit höchst rectificirtem Weingeiste, die dritte mit reinem Aether digerirt. Wasser darf nichts davon aufnehmen, Weingeist muss es vollständig, Aether höchstens $^1/_{10}$ davon lösen. Jalapenharz, welches in Aether ganz oder zum grösseren Theile löslich ist, stammt nicht von der ächten Jalapenwurzel (Ipomoea Purga) ab, sondern ist entweder aus sogenanten Jalapenstengeln (Ipomoea Orizabensis Pelletan) bereitet, oder mit fremden Harzen (z. B. Colophonium) verfälscht. Letzteres wird daran erkannt, dass die durch einige Minuten gekochte Lösung

des Harzes in verdünnter Kalilauge bei der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure einen reichlichen Niederschlag giebt. Dies ist nämlich weder mit dem einen noch mit dem andern Jalapenharz der Fall.

*) Die Bezeichnung Resina Jalapae ist vom chemischen Standpunkte ebenso unrichtig, und wohl noch unrichtiger, als die Bezeichnung Radix Jalapae vom Standpunkte des Botanikers. Die Verfasser der preuss. Pharmakopöe (Ed. VII.) haben aber die eine beibehalten, die andere geändert, was nicht consequent ist. In praktischer Beziehung wäre es gut gewesen, es beim Alten zu belassen, und so in noch manchen andern Fällen, wo die alten Namen nicht geradezu etwas wissenschaftlich widersinniges ausdrücken, wohl aber als unzweideutige allgemein bekannte Eigennamen längst bewährt sind.

Veratrinum.

$$C^{64}H^{52}N^{2}O^{16} = \overset{+}{V}e = 592.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses, mehrentheils in kleinen Massen zusammengebackenes Pulver, oder kleine verwitterte prismatische Krystalle, bei unvorsichtiger Handhabung heftiges Niesen erregend. Beim Erhitzen auf Platinblech schmelzend und endlich ohne allen Rückstand verbrennend. In Weingeist, Aether und Chloroform sehr löslich, weniger in Amylalkohol. In Wasser sehr wenig löslich, dagegen in reichlicher Menge beim Zusatze von wenig verdünnter Säure. Diese Lösung schmeckt brennend scharf, nicht bitter, wird durch Lösungen von Gerbsäure und von Kalium-Quecksilberiodid weiss, durch Iodlösung braun gefällt, durch Aetzammoniak und verdünnte Aetzkalilösung weiss getrübt und gefällt; der Niederschlag wird von einem Uebermaasse von Alkali nicht aufgenommen, wohl aber durch Weingeist, Aether und Chloroform; eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali trübt bei vorhandenem Ueberschusse an Säure die Veratrinlösung nicht, bei Erwärmen oder beim Zusatz von Ammoniak tritt aber sogleich Trübung ein; Platinchloridlösung fällt die unverdünnte, nicht aber die verdünnte saure Veratrinlösung, wohl aber Goldchloridlösung; der Niederschlag ist gelblichweiss und bäckt nicht zusammen; concentrirte reine

Schwefelsäure zur Veratrinlösung rasch zugegossen, ruft eine kirschrothe Färbung hervor, welche lang dauernd ist, ebenso Salzsäure bei nachherigem Erwärmen, nur weniger intensiv (beide Reactionen sind für Veratrin besonders charakteristisch); Schwefelsäure, welche mit $^1/_3$ Wasser verdünnt ist, färbt Veratrinlösung nicht, auch nicht bei nachherigem Zusatze von wenig chromsaurem Kali, wohl aber, wenn die Mischung nachträglich erwärmt wird. Auf einem Uhrglase oder in einem Kelchglase mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und mittelst eines Glasstabes gemischt, wird pulveriges Veratrin gelöst zu einer Flüssigkeit, deren anfangs hellgelbe Farbe allmälig dunkelb, gelbroth, dann kirschroth und nach längerer Zeit tiefviolett wird. Mit einem Uebermaasse von officineller Salzsäure übergossen, wird pulveriges Veratrin gelöst zu einer Flüssigkeit, welche beim Erwärmen die Farbe einer Lösung von übermangansaurem Kali annimmt. Officinelle Salpetersäure ruft keine auffallende Färbung hervor.

Aus der Gesammtheit dieser Erscheinungen geht hinreichend die Identität und Reinheit eines käuflichen Veratrins hervor.

Urea.

$$C^2H^4N^2O^2 = \overset{+}{U}r = 60.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose, prismatische Krystalle oder grössere und kleinere Bruchstücke von solchen, geruchlos, von kühlend-salzigem Geschmack; auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt, tritt zunächst Schmelzung ein, dann starkes Aufschäumen und endlich verschwindet alles ohne allen Rückstand unter Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe. In Wasser reichlich löslich; die Lösung ist neutral, wird durch stärksten Weingeist nicht getrübt, ebenso auch nicht bei nachherigem Zusatze von Aether. Wird etwas von der concentrirten wässerigen Lösung mit einem Uebermaasse von farbloser concentrirter Salpetersäure versetzt, so entsteht allmälig ein Niederschlag von weissen, glänzenden, schuppigen Krystallen (salpetersaurer Harnstoff $= \overset{+}{U}rHONO^5$). Aehnlich verhält sich eine concentrirte Lösung von Oxalsäure. Wird Harnstoff, anstatt in farblose concentrirte Salpetersäure, in eine frisch bereitete Mischung

aus rauchender rother Salpetersäure und Wasser eingetragen, so verschwindet derselbe unter heftiger Gasentwickelung (Kohlensäuregas und Stickgas).

Zincum.

$Zn = 32,5.$

Charakteristische Kennzeichen.

Bläulich-grauweisses, schweres Metall, von strahlig-blätterigem Gefüge, brüchig, aber nicht pulverisirbar. Mit officineller Salpetersäure übergossen, sich rasch oxydirend und auflösend, wobei, wenn käuflicher Zink und eine unzureichende Menge Salpetersäure (1 : 6) angewandt wurde gewöhnlich eine schwarze schwammige Masse (Blei, Cadmium, Kupfer) zurückbleibt. Die hiervon abfiltrirte Lösung ist farblos, wird durch Wasser nicht getrübt, ebenso auch nicht durch verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure, wohl aber durch Aetzammoniakflüssigkeit, welche bei allmäligem Zusatz einen weissen Niederschlag veranlasst, der bei weiterem Zusatze des Fällungsmittels wieder verschwindet. Die ammoniakalische Mischung erleidet durch Aetzkalilösung keine Trübung, wird aber durch Schwefelwasserstoffwasser sogleich weiss gefällt (wesentliches Kennzeichen des Zinks).

Prüfung auf Arsen.

Wird die Auflösung des Zinks anstatt mit Salpetersäure mit Schwefelsäure, welche mit der 5fachen Menge Wasser verdünnt ist (auf 1 Th. Zink 10 Th. solcher Säure) ausgeführt, und das hierbei auftretende Wasserstoffgas zunächst durch etwas stark verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd und darauf durch eine stark verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet, so darf in letzterer dadurch keine Schwärzung eintreten, welche auf einen Arsengehalt des Zinks hinweisen würde. Um letztern näher und bestimmter festzustellen, wird die Silberlösung von dem Niederschlage abfiltrirt, das noch vorhandene Silber dann mit Salzsäure ausgefällt, abermals filtrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff geprüft. Man kann auch die vom reducirten Silber abfiltrirte noch silberhaltige Flüssigkeit behutsam Tropfen für Tropfen mit verdünntem Salmiakgeiste versetzen. Bei Gegenwart von arseniger Säure darin entsteht ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd, welcher durch mehr Ammoniak gelöst wird. Die ammoniakalische Lösung giebt beim Erhitzen einen Silberspiegel. — Der Arsengehalt des Zinks kann übrigens auch leicht durch die Marsh'sche Probe festgestellt werden, und beide Prüfungsweisen können leicht gleichzeitig ausgeführt werden, wenn der Apparat mit zwei Gasausführungsröhren und die eine von diesen mit einem Hahne versehen ist. Sobald das Gas eine Zeit lang durch die Silberlösung geströmt, öffnet man den Hahn des zweiten Rohrs, dessen äusseres Ende nach oben gebogen und in eine feine offene Spitze ausgezogen ist, und prüft das ausströmende Gas in bekannter Weise.

Zincum chloratum.

Zn Cl
32,5 + 35,5 = 68.

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses krümeliges Pulver, weisse zusammengebackene Massen oder weisse Stäbe (Zincum chloratum fusum) von der Dicke eines Federkiels, sehr hygroskopisch; auf der Kohle oder Platinblech erhitzt, schmelzend und in dicken weissen Dämpfen sich verflüchtigend mit Zurücklassung eines geringen, in der Hitze gelb erscheinenden Ueberzugs. In Wasser zu einer etwas trüben Flüssigkeit löslich, welche sauer reagirt, nach dem Filtriren durch Schwefelwasserstoffwasser reichlich weiss getrübt und auch nach sehr grosser Verdünnung durch Silberlösung käsig-weiss gefällt wird. Dieser letztere Niederschlag ist in Salpetersäure unlöslich, leicht löslich dagegen in Aetzammoniak.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Weingeist: man übergiesst in einem Reagircylinder 15—20 Grane (1 Grmm.) mit gleichviel (1 C. C.) destillirtem Wasser, fügt 1—2 Tropfen Salzsäure zu, um die trübe Flüssigkeit zu klären, und lässt etwas von der Lösung in höchstrectificirten Weingeist eintröpfeln — es darf keine Trübung eintreten, welche auf die Gegenwart von in Weingeist unlöslichen Salzen hinweisen würde.

b. Kohlensaures Ammoniak: man versetzt den Rest von der wässerigen Lösung mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak in Uebermaass — die anfangs entstehende Trübung muss bei weiterem Zusatze des Reagens und Umschütteln wieder verschwinden. Eine bleibende Trübung würde auf Kalk hinweisen.

c. Phosphorsäure: man fügt zu der vorhergehenden klar gebliebenen oder klar filtrirten ammoniakalischen Mischung einige Tropfen Phosphorsäure oder aufgelösten phosphorsauren Alkali's — es darf keine Trübung eintreten oder, wenn solche eintritt, so muss dieselbe bei erneuertem Zusatze von aufgelöstem kohlensauren Ammoniak wieder verschwinden, gegenfalls enthält das Präparat wahrscheinlich Magnesia- oder Manganverbindungen beigemengt.

d. Schwefelwasserstoff: man vermischt die vorhergehende klar gebliebene oder klar filtrirte Mischung mit gutem Schwefelwasserstoffwasser — der sich hierbei bildende Niederschlag muss rein weiss sein, gegenfalls sind fremde, aus alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff farbig fällbare Metalle (Cadmium, Eisen, Kupfer) vorhanden. Wird zu der durch Schwefelwasserstoff weis getrübten Mischung behutsam und allmälig reine Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction zugefügt und gelinde erwärmt, so verschwindet der weisse Niederschlag rasch, und an dessen Stelle darf kein farbiger (Schwefelarsen) auftreten.

Zincum cyanatum purum.

(Zincum cyanatum sine Ferro.)

Zn Cy

32,5 + 26 = 58,5.

Charakteristische Kennzeichen.

Sehr weisses Pulver, geruchlos oder von sehr schwachem Geruche nach Blausäure, giftig; in Wasser unlöslich; wird das wässerige Gemisch erwärmt und tropfenweise Chlorwasserstoffsäure zugefügt, so verschwindet das Pulver unter Entwickelung von Blausäure, welche leicht durch den Geruch wahrgenommen wird, rasch und vollständig. Wird die farblose Flüssigkeit, welche nun Chlorzink enthält, mit aufgelöstem kohlensauren Ammoniak versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher durch ein Uebermaass des Fällungsmittels wieder verschwindet. Die ammoniakalische Lösung wird durch Schwefelammonium rein weiss, durch phosphorsaures Natron nicht gefällt, oder, wenn in letzterem Falle doch ein Niederschlag entsteht, so muss derselbe bei neuem Zusatze von aufgelöstem kohlensauren Ammoniak wieder verschwinden. Das Gegentheil würde auf Magnesiagehalt hinweisen.

Zincum Ferro-cyanatum.

(Zincum cyanatum cum Ferro.)

2ZnCy, FeCy, 3HO

117 + 54 + 27 = 198.

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses, geruchloses Pulver, nicht giftig; in Wasser und verdünnter Mineralsäure auch in der Wärme nicht löslich; mehr

oder weniger vollständig löslich in erwärmter verdünnter Kalilauge zu einer Flüssigkeit, worin, nach dem Filtriren Schwefelwasserstoff, ebenso auch Schwefelammonium einen weissen Niederschlag (Schwefelzink) veranlassen. In einem flachen, dünnen Porzellanschälchen erhitzt, wird es unter Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe zersetzt, und es bleibt eine röthliche Asche zurück, welche mit Wasser übergossen nicht gelöst wird, letzterem aber eine alkalische Reaction ertheilt in Folge eines selten fehlenden Rückhaltes des Präparats an Blutlaugensalz (Ferro-Cyankalium oder Kalium-Eisencyanür). Mit Salzsäure übergossen und erwärmt, wird die Asche unter schwachem Brausen gelöst zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche in eine verdünnte Lösung von gelbem Blutlaugensalz getröpfelt sogleich eine blaue Färbung veranlasst. Um das Zink nachzuweisen, versetzt man den Rest der salzsauren Lösung mit Aetzkalilösung in Ueberschuss, schüttelt tüchtig, filtrirt und vermischt das Filtrat mit gutem Schwefelwasserstoffwasser. Es fällt weisser Schwefelzink nieder.

Anm. Das vorstehende Präparat soll immer dispensirt werden, wenn in ärztlichen Verordnungen die Namen Zincum cyanatum, borussicum, zooticum, hydrocyanatum gebraucht werden, es sei denn, dass ausdrücklich die bestimmte Angabe sine Ferro zugefügt sei. In der That ist auch das Präparat zuerst unter diesen, allerdings unrichtigen Namen als Arzneimittel in Anwendung gekommen. Eine Abgabe des vorhergehenden (S. 235), anstatt desselben, könnte aber für den Patienten leicht von grossem Nachtheil sein.

Zincum iodatum.

$$Zn\,I$$
$$32{,}5 + 127 = 159{,}5.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Dieses Präparat stimmt im äussern Ansehen, dem Verhalten gegen Lösungsmittel u. s. w. mit Zincum chloratum überein, nur dass der in dessen stark verdünnter Lösung durch salpetersaures Silberoxyd veranlasste Niederschlag einen Stich in das Gelbliche zeigt, auch in Aetzammoniakflüssigkeit unlöslich ist. Speciell kann das Iod noch daran erkannt werden, dass, wenn ein Tropfen von der wässerigen Lösung zunächst mit einem Tropfen verdünnter Eisenchloridflüssigkeit, darauf mit einigen Tropfen Chloroform nud endlich Wasser versetzt und geschüttelt wird, das Chloroform dann schön carmoisinroth gefärbt sich am Boden ansammelt.

Zincum oxydatum.

(Magisterium Zinci. Flores Zinci.)

$ZnO = 40,5.$

Charakteristische Kennzeichen.

Lockeres, weisses Pulver, in einem trockenen Reagircylinder über der Gas- oder Weingeistflamme erhitzt weder schmelzend, noch sich verflüchtigend, aber eine blassgelbe Farbe annehmend, welche beim Erkalten wieder verschwindet. Wird die Probe dann mit concentrirtem Essig übergossen und erwärmt, so löst es sich ohne Aufbrausen zu einer Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoffwasser reichlich weiss gefällt wird.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man kocht in einem Kölbchen oder Porzellanpfännchen 25—30 Grane (1 ½—2 Grmm.) mit destillirtem Wasser aus, lässt absetzen, filtrirt die überstehende Flüssigkeit und lässt etwas von dem Filtrate auf einem blanken Platin- oder Silberblech verdunsten — es darf nichts zurückbleiben, gegenfalls ist das Präparat nicht hinreichend ausgesüsst.

Man vertheilt den Rest von dem Filtrate in zwei Kelchgläser und setzt zu der einen Portion ein wenig aufgelösten salpetersauren Baryt, zu der andern ein wenig aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd — es darf in keinem Falle eine Trübung eintreten, welche auf die gleiche Mangelhaftigkeit hinweisen würde.

b. Verdünnte Essigsäure: man fügt zu dem Rückstande in dem Kölbchen oder Pfännchen gegen 3 Drachmen (10 C. C.) concentrirten Essig und erwärmt von Neuem — es darf kein Aufbrausen eintreten, welches eine unvollständige Entkohlensäuerung anzeigen würde —, auch muss eine vollständige Auflösung stattfinden.

Anm. Auf trockenem Wege bereitetes Zinkoxyd (ächte Flores Zinci) hinterlässt zuweilen eine geringe Menge eines grauen Rückstandes, welcher fein zertheiltes metallisches Zink ist und von Salzsäure sofort gelöst wird. Hinterlässt die Essigsäure einen röthlichen Rückstand, so ist dieser Eisenoxyd.

c. Aetzammoniak: die vorhergehende essigsaure Lösung wird filtrirt und das Filtrat allmälig mit Aetzammoniak

in Ueberschuss versetzt — die anfangs entstehende Trübung muss endlich verschwinden.

d. Kleesäure und Phosphorsäure: man vertheilt etwas von der vorhergehenden ammoniakalischen Flüssigkeit in zwei Reagircylinder und setzt zu der einen Portion einige Tropfen aufgelöster Kleesäure, zu der andern einen Tropfen reiner Phosphorsäure — es darf in keinem Falle eine Trübung eintreten, oder, wenn eine solche eintritt, so muss dieselbe bei erneuertem Zusatze von aufgelöstem kohlensauren Ammoniak wieder verschwinden. Eine dauernde Trübung würde im ersten Fall auf Kalk, im zweiten auf Magnesia hinweisen.

e. Schwefelwasserstoff: man vermischt den Rest der ammoniakalischen Lösung mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf nur eine rein weisse Trübung (Schwefelzink) sich zeigen, und es muss dieselbe bei behutsamem allmäligen Zusatze von Chlorwasserstoffsäure bis zur sauern Reaction und gelindem Erwärmen auch vollständig wieder verschwinden.

Aeltere zinkische Droguen.

Anm. Unter den antiquirten Namen Tutia, Nihilum album, Pompholix, Lapis Calaminaris kommen im Droguenhandel Substanzen vor und werden hin und wieder noch als äussere Heilmittel angewandt, welche, wenn echt, als wesentliches Material Zinkoxyd enthalten. Weil aber an deren Stelle nicht selten auch Stoffe abgegeben werden, welche mit den genannten Substanzen nichts anderes gemein haben, als höchstens das äussere Aussehen, so ist unter allen Umständen eine vorgängige qualitative Prüfung derselben auf Zinkgehalt unerlässlich. Solche Prüfung kann aber leicht, sowohl auf trockenem Wege mittelst des Löthrohres (a), als auch auf nassem Wege (b) ausgeführt werden.

a. Man mischt etwas von dem fraglichen Körper mit trockenem kohlensauren Natron und erhitzt die Probe auf der Kohle in der innern Löthrohrflamme — bei Anwesenheit von Zink bedeckt sich die Kohle um die Probe herum mit einem Beschlage, welcher heiss gelb, nach dem Erkalten weiss erscheint.

b. Man zerreibt etwas von dem fraglichen Körper sehr fein, übergiesst dann in einem Kölbchen mit einer Mischung aus Salmiakgeist, kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit und Wasser zu gleichen Theilen, digerirt eine Zeit lang in mässiger Wärme, filtrirt und versetzt dann das Filtrat mit Schwefelammonium — bei Anwesenheit von Zink entsteht ein weisser Niederschlag.

Zincum oxydatum aceticum.

$$Zn\,O\,\bar{A}c\,3HO$$
$$40{,}5 + 51 + 27 = 118{,}5.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, tafelförmige, blätterige oder schuppige Krystalle, biegsam, fett anzufühlen, schwach nach Essigsäure riechend, auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt schmilzt es, giebt Essigsäuredämpfe aus und hinterlässt endlich reines Zinkoxyd, welches heiss gelb, nach dem Erkalten mehr oder weniger rein weiss erscheint. In Wasser löslich zu einer Flüssigkeit, welche schwach sauer reagirt, durch Eisenchloridlösung ungetrübt bleibt, aber eine rothe Färbung erhält, durch Schwefelwasserstoffwasser und durch aufgelöstes kohlensaures Ammoniak rein weiss gefällt wird. Der letztere Niederschlag muss in einem Ueberschusse des Lösungsmittels vollständig löslich sein, und die Mischung bei nachherigem Zusatze von einem Tropfen Phosphorsäure klar bleiben, oder, wenn getrübt, durch neuen Zusatz von kohlensaurem Ammoniak wieder klar werden.

Zincum oxydatum sulfuricum.

$$Zn\,O\,SO^3\,7HO$$
$$40{,}5 + 40 + 63 = 143{,}5.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, mehrentheils feinspiessige Krystalle, zuweilen aber auch grosse, wasserklare, grade rhombische Säulen; auf der Kohle mittelst des Löthrohres oder auf Platinblech erhitzt, schmilzt es zunächst im Krystallwasser, wird dann wieder fest, entwickelt schwefelige Säure, welche am Geruch erkennbar, wird unter starkem phosphorischen Leuchten citrongelb und nach dem Erkalten wieder weiss. Wird dieser Rückstand mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und dann abermals erhitzt, so färbt er sich grün (Bittersalz färbt sich unter ähnlichen Verhältnissen röthlich, Alaun blau). In Wasser reichlich löslich zu einer Flüssigkeit, welche Lackmuspapier röthet, durch Gallustinctur nach vorgängigem Zusatz von etwas

Chlorwasser nicht gefärbt, durch viel Schwefelwasserstoffwasser weiss getrübt wird, und auch bei sehr grosser Verdünnung mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag giebt, der beim Zusatze von Salpetersäure nicht verschwindet.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Schwefelwasserstoff: man übergiesst in einem Reagircylinder oder Kölbchen 25—30 Grane (1 ½—2 Grmm.) mit der doppelten bis dreifachen Menge (5—6 C. C.) destillirten Wassers, schüttelt bis zur vollständigen Auflösung und vermischt mit dem 6—8 fachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — die entstehende Trübung muss rein weiss sein, und die Weisse auch beim Zusatze von etwas Aetzammoniakflüssigkeit nicht im mindesten beeinträchtigt werden. Eine irgend welche missfarbige Trübung würde auf fremde Metalle hinweisen.

b. Aetzammoniak: man übergiesst in einem Reagircylinder 10—15 Grane (1 Grmm.) mit der dreifachen Menge reinen Wassers, schüttelt bis zur vollständigen Lösung, fügt dann unter Umschütteln Aetzammoniakflüssigkeit in starkem Uebermaasse hinzu — der anfangs entstehende Niederschlag muss vollständig verschwinden (Abwesenheit von Thonerde) und auch beim Zusatze von etwas aufgelöstem phosphorsauren Natron nicht wieder erscheinen (Abwesenheit von Magnesia).

c. Essigsaures Bleioxyd: man löst in einem Kölbchen oder Becherglase etwa 15 Grane (1 Grmm.) in der 10fachen Menge (10 C. C.) reinen Wassers auf, fügt unter Umschütteln oder Umrühren 20 Grane (14 Decigrmm.) krystallisirtes essigsaures Bleioxyd, welches man vorher in der 10fachen Menge Wassers gelöst hat, hinzu und filtrirt. Man lässt Schwefelwasserstoff in das Filtrat einströmen, bis das Gemisch nach starkem Schütteln noch nach Schwefelwasserstoff riecht, filtrit abermals und lässt das Filtrat verdunsten — es darf kein fixer Rückstand verbleiben, gegenfalls enthält das Präparat schwefelsaure Alkalisalze.

Zincum valerianicum.

$$Zn\,O\,\overline{V}a$$
$$40{,}5 + 93 = 133{,}5.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Sehr weisses, schuppig-krystallinisches Pulver, oder perlmutterglänzende, schuppige oder blätterige Krystalle, nach Baldriansäure riechend; in einem Reagircylinder mit wenig Wasser übergossen sich nicht lösend, wohl aber sogleich beim Zusatze von etwas Salzsäure unter Ausscheidung öliger Baldriansäure auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Die Mischung wird durch Salmiakgeist wieder getrübt, durch weitern Zusatz des letztern wieder klar und bei nunmehrigem Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser wieder weiss gefällt.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wasser: man schüttelt 20—30 Grane ($1\frac{1}{2}$—2 Grmm.) von dem fein zerriebenen Präparate eine Zeit lang mit der vierfachen Menge (6—8 C. C.) Wasser, filtrirt, versetzt das Filtrat mit einem Tropfen Eisenchloridlösung und filtrirt abermals — das Filtrat darf nicht roth gefärbt erscheinen.

b. Aetzammoniak: man spült mittelst der Spritzflasche den im Filter zurückgebliebenen Antheil des Präparats in das Kölbchen zurück und fügt unter Umschütteln Aetzammoniakflüssigkeit hinzu — es muss vollständig aufgelöst werden, und die Lösung darf weder durch Chlorcalciumlösung (Kleesäure, Weinsäure), noch durch phosphorsaures Natron (Kalk, Magnesia) eine Trübung erleiden.

c. Prüfung auf Buttersäure: man verdünnt etwa anderthalb Drachmen (6 Grmm.) rectificirte Schwefelsäure mit gleichviel (6 C. C.) destillirtem Wasser, giesst die Mischung in eine kleine, tubulirte Retorte, schüttet durch den Tubus 1 Drachme (4 Grmm.) von dem Präparate nach, befördert durch vorsichtiges Schütteln die Mischung und destillirt aus dem Drathnetze, wobei, wenn Buttersäure vorhanden, diese zuerst überdestillirt. Sobald ein wenig überdestillirt ist, wechselt man die Vorlage und fügt zu dem Destillate ein wenig von einer wäs-

serigen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd und schüttelt — bei Abwesenheit von Buttersäure bilden sich blaue ölige Tropfen, welche oberhalb einer farblosen wässerigen Flüssigkeit aufschwimmen, sich wohl auch fettähnlich an den Wänden des Gefässes festsetzen. Enthält das Destillat nur Buttersäure, so erscheint die ganze Mischung blau ohne ölige Absonderung.

Anm. Die Preussische Pharmakopöe (Ed. VII.) sagt von baldriansaurem Zinkoxyd: In Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedampft und erhitzt, muss es mindestens 25 pCt. Zinkoxyd zurücklassen. Diese Angabe passt aber gar nicht auf das betreffende Präparat, denn dieses hinterlässt unter solchen Verhältnissen 30 pCt. Zinkoxyd (133,5 : 40,5 = 100 : 30...). Das oenanthylsaure Zinkoxyd ($ZnO, C^{14}H^{13}O^3 = 159,5$) würde in solcher Weise behandelt 25 pCt. Zinkoxyd, das buttersaure ($ZnO, C^8H^7O^3 = 119,5$) gegen 34 pCt. zurücklassen, sämmtliche Salze bei + 100° C. getrocknet. Das baldriansaure Zinksalz mit 12 Aeq. Wasser (Wittstein) würde nahe an 17 pCt. Zinkoxyd zurücklassen.

Register.

Seite
. 231
. 233
. 239
. 234
. 235
. 235
. 234
. 237
. 239
. 241