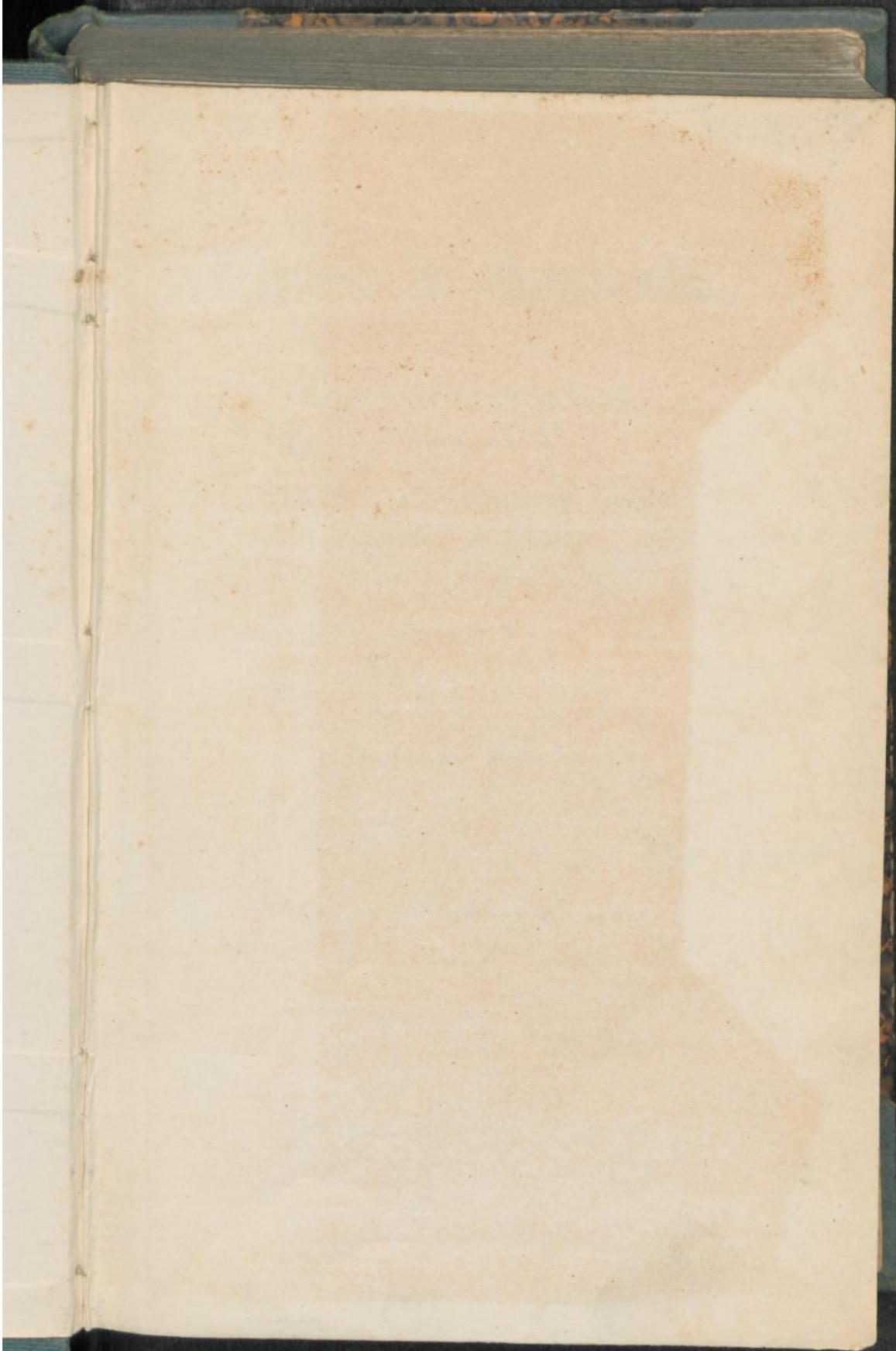


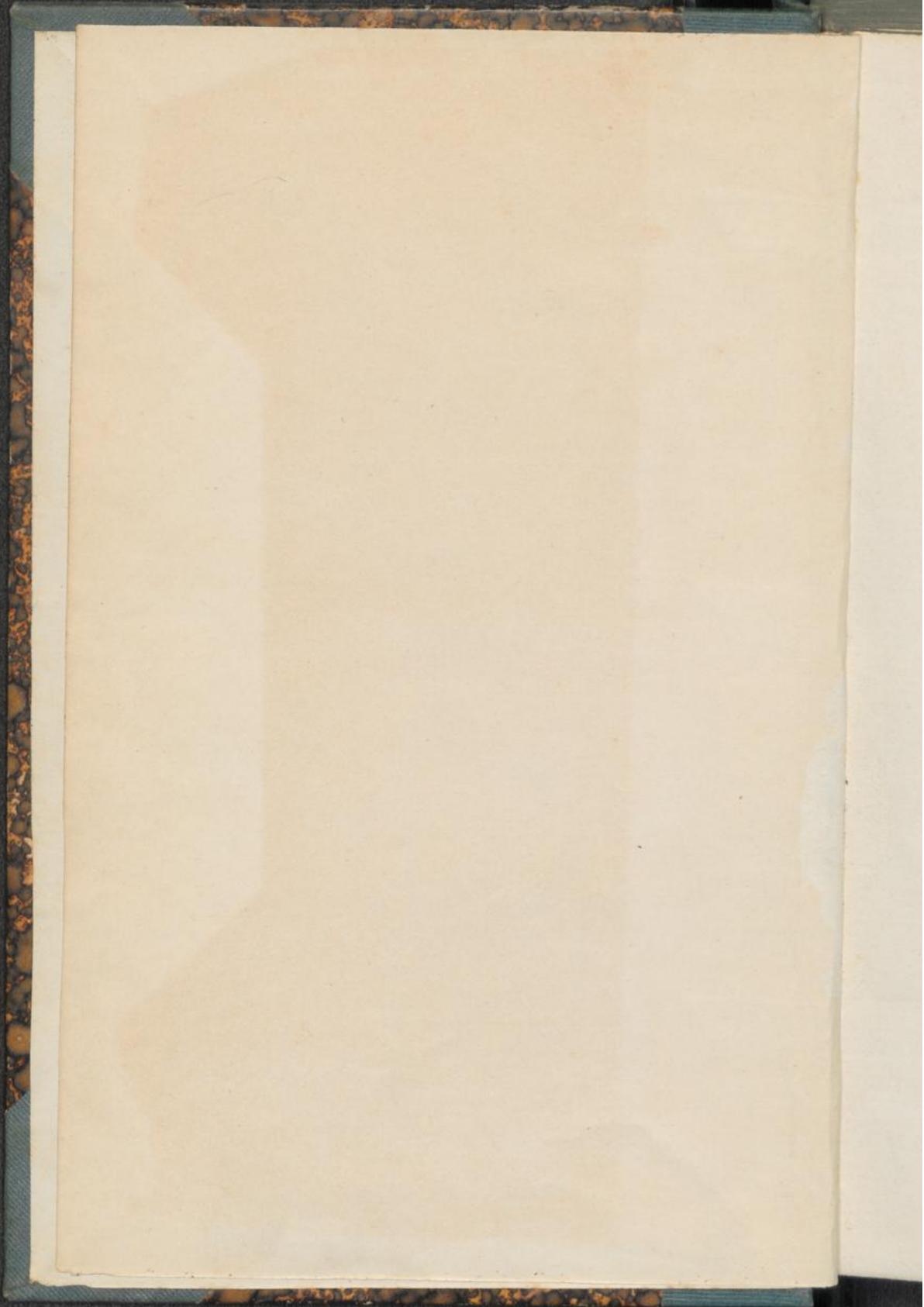
US
270
1000

2

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
- Med.-Naturwiss. Abt. -
DÜSSELDORF

V 362





H. Schaefer.
Apotheker.

Practicum für Pharmaceuten.

Analytische Uebungen und Präparate

im Anschlusse an die

„Einleitung in die chemische Analyse“
und das Arzneibuch

zusammengestellt

von

Dr. Ludwig Medicus,
Professor an der Universität Würzburg.

Dv 507²

Zweite verbesserte und vermehrte Auflage.

Tübingen.
Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.
1903.

Das Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen behält sich die
Verlagsbuchhandlung vor.

Druck von H. Laupp jr in Tübingen.

Vorbemerkung zur ersten Auflage.

In dem „Practicum für Pharmaceuten“ habe ich im Anschlusse an meine „Einleitung in die chemische Analyse“ (Heft I—III) zunächst eine Reihe analytischer Uebungen zusammengestellt, die speziell für die Pharmaceuten von Interesse sind. Es sind aufgenommen: Toxicologisch-chemische Untersuchungen; Wertbestimmung von Drogen, Extrakten etc.; Prüfung von Verbandstoffen; Untersuchung des Harnes; Untersuchung von Wasser und Luft; Nahrungs- und Genussmittel, verwandte Gegenstände. Dann folgen eine Reihe von anorganischen und organischen Präparaten. Soweit erforderlich, sind überall die Anforderungen des Arzneibuches berücksichtigt, ebenso die Anforderungen des Ergänzungsbuches hiezu, herausgegeben vom deutschen Apothekerverein („Arzneimittel, welche in dem Arzneibuche für das deutsche Reich nicht enthalten sind“).

Herrn Hofrat *Hilger*, der mich mit Ratschlägen bezüglich der Auswahl des Stoffes vielfach unterstützt und der mir auch eine reiche Auswahl von Präparaten, zusammengestellt für das Münchener pharmaceutische Laboratorium, freundlichst zur Verfügung gestellt, auch an dieser Stelle besten Dank!

Würzburg, 20. Juli 1899.

Ludwig Medicus.

Vorbemerkung zur zweiten Auflage.

In dieser zweiten Auflage sind die Vorschriften des Arzneibuches zur Prüfung von fetten und ätherischen Oelen, zur Bestimmung der Alkaloide etc. in Drogen und Arzneimitteln berücksichtigt worden. Es ist dadurch die Brauchbarkeit für pharmaceutische Kreise bedeutend erhöht. Der knappere Druck und die Verwendung stärkeren Papiers tragen hiezu gleichfalls bei.

Würzburg, 25. März 1903.

Ludwig Medicus.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Tabelle der Atomgewichte	XII
Toxicologisch-chemische Untersuchungen	1
Einleitung	1
I. Vorprüfung	2
II. Prüfung auf flüchtige Gifte	4
a. Nachweis von Phosphor	4
b. Nachweis von Blausäure	6
c. Nachweis von Alkohol	7
d. Nachweis von Chloroform (Chloralhydrat)	7
e. Nachweis von Carbonsäure (Phenol und Kresol)	8
III. Trennung der organischen und anorganischen Gifte	10
IV. Nachweis der organischen Gifte	11
1. Prüfung des alkalischen Aetherausatzes auf Alkaloide	13
2. Prüfung der rückbleibenden wässerigen Lösung auf Morphin und Narceïn	16
3. Prüfung des sauren Aetherausatzes auf Pikrotoxin, Colchicin und Digitalin	17
V. Quantitative Bestimmung der Alkaloide, sowie des Digitalins und Pikrotoxins	19
VI. Zusammenstellung der Reaktionen der wichtigsten Alkaloide, sowie des Digitalins und Pikrotoxins	20
Aconitin	20
Atropin	21
Brucin	21
Chinin	21
Cocain	22
Codeïn	22
Colchicin	23
Coniin	23
Digitalin	24
Morphin	25
Narceïn	26
Narcotin	27
Nicotin	27
Pikrotoxin	28
Strychnin	28
Veratrin	29
VII. Nachweis der anorganischen Gifte	29
a. Prüfung des Filtrerrückstandes auf Silber, Blei und Baryum	30
b. Trennung der Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff	31
c. Untersuchung der Schwefelammonlösung	32

VI

	Seite
1. Nachweis von Arsen	32
2. Nachweis von Zinn, Antimon und Kupfer	35
d. Untersuchung des in Schwefelammon unlöslichen Teils des Schwefelwasserstoff-Niederschlags	36
e. Prüfung des Filtrates vom Schwefelwasserstoffnieder- schlage	37
VIII. Quantitative Bestimmung der anorganischen Gifte . .	39
Wertbestimmung von Drogen, Extrakten etc.	
Prüfung von Verbandstoffen	42
Bestimmung des Extraktgehaltes vegetabilischer Drogen . .	42
Bestimmung des Alkoholgehaltes in Tinkturen, des Wasser- gehaltes in Drogen	44
Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Drogen und Extrak- ten	45
Vorschriften des Arzneibuches	45
I. Bestimmung durch Wägung	49
1. Chininum ferro-citricum	49
2. Chininum tannicum	49
3. Extractum Hydrastis fluidum	50
4. Coffeino-Natrium salicylicum	50
5. Theobrominum natrio-salicylicum	51
6. Chantharides	51
II. Bestimmung durch Titration	52
a. Titration mit $\frac{1}{10}$ Lauge	52
1. Opium	52
2. Extractum Opii	54
3. Tinctura Opii crocata	55
4. Tinctura Opii simplex	56
5. Cortex Chinae	56
6. Extractum Chinae aquosum	57
7. Extractum Chinae spirituosum	58
b. Titration mit $\frac{1}{100}$ Lauge	58
1. Cortex Granati	58
2. Extractum Belladonnae	59
3. Extractum Hyocyami	60
4. Semen Strychni	60
5. Extractum Strychni	61
6. Tinctura Strychni	61
7. Radix Ipecacuanhae	62
8. Tubera Aconiti	63
Sonstige Bestimmungen	64
1. Bestimmung des Cocaïns in Folia Coca	64
2. Bestimmung des Cornutins in Secale cornutum	65
3. Bestimmung des Coffeïns in Kaffee und Thee	66
4. Bestimmung des Coffeïns in Coffeïnum citricum	66
5. Bestimmung des Antipyrins in Salipyrin	66
6. Bestimmung des Digitoxins in Folia Digitalis	67
7. Tinctura Digitalis	68
8. Bestimmung des Strophanthins in Semen Strophanti	68
9. Bestimmung des Glycyrrhizins in Succus Liquiritiae	69
Bestimmung des Harzgehaltes der Tubera Jalapae	69
Prüfung der Chininverbindungen auf Nebenalkaloide	69

VII

	Seite
Chininum sulfuricum	69
Chininum bisulfuricum	70
Chininum hydrochloricum	71
Chininum hydrobromicum	71
Chininum valerianicum	71
Chininum salicylicum	72
Chinidinum sulfuricum	72
Cinchonidinum sulfuricum	73
Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Oel in Früchten etc.	73
Senfölbestimmungen	74
1. Oleum Sinapis	74
2. Semen Sinapis	75
3. Charta sinapisata	75
4. Spiritus Sinapis	76
5. Spiritus Cochleariae	76
Sonstige Bestimmungen ätherischer Oele	77
1. Bestimmung von Blausäure und Benzaldehyd im Bittermandelwasser	77
2. Bestimmung des Eugenols im Nelkenöl	77
3. Prüfung des Zimmtöles	78
4. Bestimmung des Vanillins in der Vanille	79
5. Prüfung des Lavendelöles	79
6. Prüfung des Thymianöles	80
7. Prüfung des Kresols	80
8. Balsamum Copaivae	80
9. Balsamum peruvianum	81
10. Balsamum toltanum	82
Bestimmung von Sublimat in Gossypium Hydrargyri bichlorati	82
Bestimmung von Sublimat in Tela Hydrargyri bichlorati	83
Bestimmung von Sublimat in Verbandstoffen	83
Bestimmung von Jodoform in Tela jodoformiata	84
Bestimmung von Jodoform in Verbandstoffen	84
Bestimmung von Phenol in Gossypium carbolisatum	84
Bestimmung von Phenol in Tela carbolisata	85
Bestimmung von Salicylsäure in Gossypium salicylatum	85
Bestimmung von Salicylsäure in Tela salicylata	85
Bestimmung von Borsäure in Verbandstoffen	85
Untersuchung des Harnes	87
1. Qualitative Prüfung	87
2. Quantitative Prüfung	88
a. Spezif. Gewicht. — b. Feste Bestandteile. — c. Asche, Kalk, Magnesia	88
d. Säuregrad. — e. Ammoniak. — f. Chlor, bezw. Chlornatrium	89
g. Phosphorsäure. — h. Schwefelsäure	90
i. Harnsäure. — k. Harnstoff	91
l. Kreatinin	94
m. Eiweiss. — n. Phenol	95
o. Zucker	96
Untersuchung von Wasser und Luft	100
Wasser	100

VIII

	Seite
a. Gesamtrückstand. — b. Glühverlust	102
c. Suspendierte Substanzen. — d. Organische Substanz	103
e. Chlor. — f. Schwefelsäure. — g. Salpetersäure	104
h. Salpetrige Säure	108
i. Ammoniak	109
k. Kalk, Magnesia; Eisenoxyd, Thonerde	110
l. Kali, Natron, Kieselsäure, Schwefelsäure. — m. Metalle. — n. Gebundene und freie Kohlensäure	112
o. Sauerstoff	113
p. Schwefelwasserstoff. — q. Beurteilung	114
Luft	114
Bestimmung des Kohlensäuregehaltes	114
Nachweis von Kohlenoxyd	116
Nahrungs- und Genussmittel; verwandte Gegenstände	118
Aschenbestimmung in Gewürzen und Mehl	118
Milch	119
1. Spezif. Gewicht. — 2. Trockensubstanz	122
3. Fettbestimmung	123
4. Schlüsse aus diesen Bestimmungen	125
5. Spez. Gew. des Serums. — 6. Konservierungsmittel	126
7. Mehلزusatz	127
Fette und fette Oele	127
a. Spez. Gewicht. — b. Schmelz- und Erstarrungspunkt	127
c. <i>Hehner'sche</i> Zahl. — d. <i>Reichert-Meißl'sche</i> Zahl	128
e. <i>Köttstorfer'sche</i> Zahl	129
f. Freie Säure; Neutralfett	130
g. <i>Hübl'sche</i> Jodzahl	131
h. Acetylzahl	132
Butter	133
1. Wassergehalt. — 2. Fettgehalt	133
3. Salzgehalt. — 4. Fremde Fette. — 5. Ranzigkeit. — 6. Beurteilung	135
Schweinefett	135
1. <i>Köttstorfer's</i> Zahl	135
2. <i>Hübl's</i> Zahl. — 3. <i>Becchi's</i> Reaktion. — 4. <i>Welman's</i> Reaktion. — 5. <i>Halphen's</i> Reaktion	136
6. Anforderungen und Reaktionen des Arzneibuchs	137
Fette Oele des Arzneibuches	138
1. Oleum amygdalarum. — 2. Oleum Cacao. — 3. Oleum Jecoris Aselli. — 4. Oleum Lini	138
5. Oleum Olivarum. — 6. Oleum Papaveris	139
Kolophonium	139
Wachs	139
1. Spez. Gewicht	139
2. Schmelzpunkt. — 3. Säure- und Aetherzahl. — 4. Weitere Prüfungen: a. Löslichkeit	140
b. Arzneibuch. c. Boraxprobe. d. Prüfung nach <i>Weinwurm</i> auf Paraffin oder Ceresin	141
e. Prüfung auf Fichtenharz. f. Prüfung auf fremde Farbstoffe und Verunreinigung. — 5. Beurteilung	142

IX

	Seite
Seife	143
1. Allgemeine Methoden: a. Wassergehalt. b. Fettsäure	143
c. Freie Fettsäure. d. Unverseiftes Fett. e. Harzgehalt	144
f. Freies und kohlen. Alkali. g. Glycerin. h. Sonstiges	145
2. Prüfungsvorschriften des Arzneibuches	145
Glycerin	146
a. Gehaltsbestimmung	146
b. Prüfung auf Reinheit nach dem Arzneibuch	147
Wein	148
1. Spez. Gewicht. — 2. Alkohol. — 3. Extrakt	148
4. Mineralbestandteile	150
5. Phosphorsäure. — 6. Chlor	151
7. Schwefelsäure. — 8. Freie Säure. — 9. Flüchtige Säure. — 10. Nichtflüchtige Säure. — 11. Glycerin	152
12. Zucker	154
13. Polarisation	155
14. Nachweis unreinen Stärkezuikers	156
15. Nachweis von Gummi und Dextrin	157
16. Gerbstoff. — 17. Saccharin; Dulcin. — 18. Salicylsäure. — 19. Theerfarbstoffe	158
20. Bemerkungen (Vinum)	159
Bier	159
1. Spez. Gewicht	159
2. Extrakt. — 3. Alkohol. — 4. Ursprünglicher Extraktgehalt	160
5. Vergährungsgrad. — 6. Zuckerbestimmung	161
7. Dextrinbestimmung. — 8. Stickstoffbestimmung. — 9. Säure. — 10. Asche. — 11. Phosphorsäure	162
12. Schweflige Säure. — 13. Salicylsäure. — 14. Borsäure und Borate. — 15. Süsstoffe	163
16. Neutralisation mit Soda oder Bicarbonat	164
Branntwein: Prüfung auf Fuselgehalt	165
Nachweis und Bestimmung von Stärke in	165
Wurstwaren	169
Honig	169
1. Spez. Gewicht. — 2. Wasser. — 3. Asche. — 4. Polarisation. — 5. Invertzucker; Rohrzucker. — 6. Stärkezuiker	170
7. Säuregehalt. — 8. Pollen und Wachs. — 9. Anforderungen des Arzneibuches	171
Präparate	173
Anorganische Präparate	180
Algarothpulver; Antimontrichlorid (Liquor Stibii chlorati)	180
Antimonoxyd	181
Antimonpentasulfid (<i>Schlippe'sches Salz</i>)	181
Arsensäure	183
Arsentriiodid	183
Baryumchlorid	184

	Seite
Barymsuperoxydhydrat	184
Bleisuperoxyd	185
Bleijodid	186
Borsäure	187
Borax	187
Bromwasserstoff	188
Cadmiumjodid	189
Cadmiumsulfat	189
Calciumcarbonat	189
Calciumphosphat	190
Chlorwasser	191
Chlorwasserstoff	192
Chromsäureanhydrid	192
Neutrales Kaliumchromat	193
Chromoxyd	193
Ferrosulfat	193
Ferroammonsulfat	194
Ferrichlorid	195
Ferrichlorid-Ammoniumchlorid	196
Ferriammonsulfat (Eisenalaun)	196
Ferrum reductum	196
Jod aus Jodrückständen	197
Jodwasserstoff	198
Jodtrichlorid	199
Kalilauge	200
Kaliumbicarbonat	200
Kaliumjodid	201
Kaliumbromid	202
Kieselfluorwasserstoff	203
Kupferchlorür	203
Kupferchlorid	204
Kupferoxydul	204
Kupferoxyd	205
Kupfersulfat	205
Kupfersulfat-Ammoniak	206
Manganchlorür	207
Manganosulfat	207
Kaliumpermanganat	208
Molybdänsaures Ammonium aus Rückständen	209
Natriumnitrit	209
Natriumpyrophosphat	210
Natriumthiosulfat	210
Phosphorsäure	211
Phosphorsaures Ammonium	211
Phosphorsalz	212
Metaphosphorsäure (Gläserne Phosphorsäure)	212
Platinchlorid aus Rückständen	213
Reines Quecksilber	213
Quecksilberchlorür	214
Quecksilberchlorid	214
Quecksilberpräcipitat	215
Quecksilberjodid	215
Quecksilberoxyd	215
Rotes Quecksilbersulfid (Zinnober)	216

XI

	Seite
Salpetersäure	217
Sulfur praecipitatum	217
Schwefligsäurelösung	218
Schwefligsaures Natrium, neutral	218
Silbernitrat	218
Thonerdehydrat	219
Thonerdekalialaum	220
Uranoxyd aus Uranrückständen	220
Wasserstoffsuperoxyd	221
Wismuthnitrat, neutral	221
Wismuthnitrat, basisch (Magisterium Bismuti.)	221
Wismuthoxyjodid	222
Zinksulfat	223
Zinkoxyd	223
Zinnchlorür	224
Organische Präparate	225
Acetanilid (Nitrobenzol, Anilin)	225
Aether	226
Aethylbromid	227
Aethyljodid	228
Alkohol, absoluter	229
Ameisensäure	229
Amylen	230
Amylenhydrat	230
Amylnitrit	231
Benzaldehyd (Benzylchlorid)	231
Benzoësäure	232
Benzoësäureäthylester	233
Camphersäure	233
Chloralhydrat	234
Chloralamid	235
Chloroform	235
Citronensäure	235
Coffein	236
Collodium	236
Cyankalium	237
Cyanquecksilber	238
Dextrose	238
Essigsäure, rein	239
Essigäther	239
Formaldehydlösung	240
Gallussäure	241
Gallussaures Wismuth, basisch (Termetol)	241
Gerbsäure	242
Harnstoff	243
Hexamethylentetramin	243
Hydrochinon (p-Dioxybenzol)	244
Jodoform	245
Milchsäure	247
Milchsaures Eisenoxydul	247
Milchsaurer Kalk	248
Oxalsäure	248
Oxalsaures Kalium (saure Salze)	249

XII

	Seite
Phenol (Benzolsulfosaures Kalium)	249
p-Phenolsulfosaures Zink	250
Pikrinsäure	250
Pyrogallol	251
Rhodankalium	251
Salicylsaures Wismuth, basisch	252
Salol	252
Seife; Fettsäuren	253
Senföl (Allyljodid)	254
Terpinhydrat	255
Trichloressigsäure	256
Weinsäure	256
Weinsaures Antimonyl-Kalium (Brechweinstein)	257
Weinsaures Kalium, sauer (Weinstein)	257
Weinsaures Natrium-Kalium (Seignettesalz)	258
Sachregister.	
A. Analytische Uebungen	259
B. Präparate	263

Tabelle der Atomgewichte (1903).

Aluminium	27,1	Molybdän	96,0
Antimon	120,2	Natrium	23,05
Arsen	75,0	Nickel	58,7
Baryum	137,4	Palladium	106,5
Blei	206,9	Phosphor	31,0
Bor	11	Platin	194,8
Brom	79,96	Quecksilber	200,0
Cadmium	112,4	Sauerstoff	16,00
Calcium	40,1	Schwefel	32,06
Chlor	35,45	Selen	79,2
Chrom	52,1	Silber	107,93
Eisen	55,9	Silicium	28,4
Fluor	19	Stickstoff	14,04
Gold	197,2	Strontium	87,6
Jod	126,85	Tellur	127,6
Kalium	39,15	Uran	238,5
Kobalt	59,0	Vanadin	51,2
Kohlenstoff	12,00	Wasserstoff	1,008
Kupfer	63,6	Wismuth	208,5
Lithium	7,03	Wolfram	184
Magnesium	24,36	Zink	65,4
Mangan	55,0	Zinn	119,0

Toxicologisch-chemische Untersuchungen.

EINLEITUNG.

In dieser kurzen Anleitung zur Einführung in das weite Gebiet der toxicologisch-chemischen Analyse sollen nicht etwa ausführlich sämtliche hier in Frage kommenden Methoden, auch nicht sämtliche für den Ernstfall zu berücksichtigenden Umstände besprochen werden; dafür besitzen wir ausgezeichnete Werke, besonders *Otto*, Anleitung zur Ausmittelung der Gifte und *Dragendorff*, Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften, deren Studium nur ernstlich empfohlen werden kann für Jeden, der sich im Ernstfalle mit dem Nachweis von Giften zu beschäftigen hat. Hier sollen nur die Grundsätze gegeben werden zur ersten Einführung in dieses Gebiet, wie solche etwa in einem kurzen Practicum geschehen kann. Es sollen von Giften berücksichtigt werden: Phosphor und Blausäure, dann die wichtigsten Metallgifte, von den Alkaloiden und sonstigen organischen Giften nur die wichtigsten und leicht nachweisbaren, ferner, weil von speziellem Interesse für den Pharmaceuten, Alkohol, Chloroform und Carbonsäure. Es dürfte diese Auswahl zur Einleitung, zur Ausführung von Uebungsanalysen genügen.

Ehe wir zur Besprechung der Methoden übergehen, noch ein paar Worte bezüglich der selbstverständlich zu verlangenden Reinheit, bzw. Prüfung der verwendeten Reagentien.

1. Als Wasser ist selbstverständlich nur völlig reines destilliertes Wasser zu verwenden; ebenso ist reiner Alkohol und reiner Aether zu nehmen, ebenso reines Chloroform. Amylalkohol soll den Siedep. 130—132° zeigen; er darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. (Eventuell durch Rektifikation zu reinigen und frisch zu verwenden!)

2. Die konz. Schwefelsäure entspreche im Allgemeinen den Anforderungen des Arzneibuches an *Acidum sulfuricum*, nur muss sie auf Arsen (unter Verwendung nicht zu geringer Mengen) mittelst des *Marsh'schen* Apparates geprüft sein. An die verdünnte Schwefelsäure sind die gleichen Anforderungen zu stellen.

3. Dasselbe gilt von der Salzsäure. Da sie im Handel

meist nicht rein zu haben ist, stelle man sie aus roher (nicht aus reiner) Säure des Handels nach dem in der *Kahlbaum'schen* Fabrik üblichen, von *Otto* folgendermassen beschriebenen Verfahren her: „Man behandelt die rohe Säure, erforderlichen Falls nach vorangegangener Verdünnung auf das spez. Gew. 1,12, zweckmässig unter häufigem Bewegen, mit gewaschenem Schwefelwasserstoff, bis sie eben danach riecht, lässt dann in geschlossenem Gefäss 24 Stunden bei 30—40° stehen, leitet nochmals das Gas ein u. s. w., bis die Säure dauernd danach riecht. Dann lässt man sie durch ruhiges Stehen möglichst klären, decantiert, beseitigt die letzten Reste der suspendierten Stoffe sorgfältigst durch Filtration und destilliert endlich die nun bereits arsenfreie, noch schwach nach Schwefelwasserstoff riechende Säure zur Beseitigung der andern Verunreinigungen. Die ersten Anteile des Destillates, welche die Spuren des Schwefelwasserstoffgases enthalten, werden vorweggenommen. Was dann übergeht, bis ungefähr nur noch $\frac{1}{10}$ der ursprünglichen Säuremenge in der Retorte sich befindet, ist ein völlig reines Präparat; Eisen kann darin nicht enthalten sein, da dasselbe nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff nur im Zustande von nicht flüchtigem Chlorür zugegen ist.“

4. Bezüglich der Salpetersäure genügen die bezüglich der Reinheit gegebenen Bestimmungen des Arzneibuches; die beim Arsennachweis verwendete Säure muss selbstverständlich arsenfrei sein. Zur Prüfung mengt man die Salpetersäure mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure und neutralisiert mit Ammoniak; die Flüssigkeit wird erwärmt, bis Wasser und Ammoniumnitrat verflüchtigt sind, der Rückstand von Ammoniumsulfat dann im *Marsh'schen* Apparat geprüft.

5. Zur Prüfung der Reinheit der Essigsäure genügen die Vorschriften des Arzneibuches; Weinsäure ist besonders auf Blei zu prüfen.

6. Schwefelwasserstoff wird man für diese Uebungsanalysen aus Schwefeleisen nach der gewöhnlichen Methode entwickeln können; für eigentliche gerichtliche Zwecke ist die Entwicklung aus Calcium- oder Baryumsulfid zu empfehlen.

7. Schwefelammonium wird am besten frisch aus reinem Ammoniak durch Einleiten von Schwefelwasserstoff dargestellt.

8. Für Ammoniak genügen zur Prüfung die Vorschriften des Arzneibuches; bez. der Prüfung auf Arsen s. oben 4!

9. Bezüglich Kali und Natron sei auf eventuellen Arsengehalt aufmerksam gemacht.

10. Zink ist nach *Marsh* auf Arsen zu prüfen; soll auch phosphorfrei sein (vgl. pag. 5).

I. Vorprüfung.

Die auf Gifte zu prüfenden Objekte, sei es zu Uebungs-

analysen mit Giften versetztes Bier, seien es konsistentere Massen, unterzieht man zunächst einer sorgfältigen Prüfung auf Geruch und Geschmack. Man wird am Geruche leicht die Gegenwart von Phosphor, Blausäure, Chloroform u. s. w. erkennen, ebenso wird z. B. der bittere Geschmack von Strychnin u. s. f. nicht zu verkennen sein. (Dass man bei der Geschmacksprobe vorsichtig sein muss, nicht grössere Mengen verschlucken darf, ist wohl selbstverständlich.) — Liegen breiartige Massen vor, so kann auch sorgfältige Durchmusterung, unter Umständen mit Schlämmversuchen verbunden, von Vorteil sein. Es sei in dieser Hinsicht z. B. erwähnt, dass man gegebenen Falls porzellanartige Stückchen von Arsenik, schwarze Flitterchen von metallischem Arsen (Fliegenstein) leicht in dieser Weise aus dem Brei isolieren kann. Auch auffallende Färbungen, z. B. durch Bleichromat, wären zu berücksichtigen und passend für den weiteren Gang der Untersuchung zu verwerthen. Phosphor giebt sich meist durch Leuchten beim Erwärmen im Dunkeln zu erkennen.

Speziell sind hier Vorprüfungen auf Phosphor mit Silbernitratpapier und auf Blausäure mit Guajakharzkupferpapier anzustellen.

Giebt man zur Vorprüfung auf Phosphor die zu prüfende Masse in einen Kolben, befestigt in einem auf den Kolben passenden Kork einen mit Silbernitratlösung befeuchteten Streifen Filtrierpapier und erwärmt gelinde, so wird, falls Phosphor vorhanden, der Papierstreifen geschwärzt werden. Es wird durch den Phosphordampf das Silbernitrat zu Phosphorsilber (und Silber) reduziert unter gleichzeitiger Bildung von Phosphorsäure. — Da die Schwärzung auch auf Bildung von Schwefelsilber (Gegenwart von Schwefelwasserstoff in fauligen Massen z. B.) beruhen könnte, kann man neben dem Silbernitratpapier noch einen mit alkalischer Bleinitratlösung getränkten Papierstreifen einhängen. Dieser wird von Phosphordämpfen nicht gebräunt, dagegen durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Bleisulfid. — Da auch reduzierende Gase das Silberpapier bräunen, ist der Nachweis des Phosphors nicht durch diese Reaktion allein zu erbringen; die Bräunung zeigt nur, dass, wie weiter zu besprechen, auf Phosphor zu prüfen ist.

Zur Vorprüfung auf Blausäure benutzt man in analoger Weise Papierstreifen, die Guajakharz und Kupfersulfat enthalten. Man tränkt die Streifen mit frisch bereiteter Guajak-tinktur, lässt den Alkohol verdunsten und benetzt dann mit der verdünnten wässerigen Kupfersulfatlösung (1:2000). — Ist Blausäure im Objekt vorhanden, so tritt äusserst rasch Blaufärbung ein. Die Masse ist mit Weinsäure schwach anzusäuern und ganz gelinde zu erwärmen. — Tritt keine Blaufärbung ein, so ist Blausäure abwesend; doch beweist nicht etwa umgekehrt die Färbung positiv die Gegenwart von Blau-

säure. Auch Ammoniak, Salzsäure und andre flüchtige Stoffe können Blaufärbung hervorrufen. Es ist sonach die Blausäure dann noch weiter nachzuweisen, wie besprochen werden soll.

(Dass die weiter zu prüfenden Objekte hier nicht mit Silbernitrat, bez. Kupfersulfat verunreinigt werden dürfen, braucht wohl nicht eigens erwähnt zu werden.)

II. Prüfung auf flüchtige Gifte.

(Nachweis von Phosphor, Blausäure, Alkohol, Chloroform und Carbonsäure.)

a. **Nachweis von Phosphor.** *Phosphor* wird am besten dadurch nachgewiesen, dass man ihn im *Mitscherlich'schen* Apparate in Dampfform überführt und das charakteristische Leuchten (*Phosphorescieren*) der Dämpfe bei Oxydation beobachtet. Die zu untersuchende, gegebenen Falls mit Wasser genügend verdünnte Masse, mit etwas Weinsäure angesäuert, giebt man in den *Erlenmeyer'schen* Kolben des im Dunkelmzimmer aufgestellten und vor jedem Lichtzutritt geschützten *Mitscherlich'schen* Apparates. (In den Kolben ist mittelst Korkes eine schräg abgeschliffene zweimal rechtwinklig gebogene Gasableitungsröhre eingesetzt; diese ist am andern Ende mit einem *Liebig'schen* Kühler passend verbunden. Unter dem Kühler steht ein Kölbchen mit Wasser zum Auffangen des Destillates.) Erwärmt man nun den auf einem Drahtnetz oder einer Asbestplatte stehenden Kolben, so wird man, wenn allmählich die Destillation beginnt, zuerst an der Oberfläche der Flüssigkeit einzelne leuchtende Punkte beobachten, dann wird sich meist plötzlich der ganze Kolben mit leuchtendem Dampfe erfüllen; ist hier rasch der Sauerstoff verbraucht, so steigen die Phosphordämpfe in das Gasableitungsrohr, und dort wird man nun erst im aufsteigenden Schenkel, später besonders auf der wagerechten Rohrstrecke ein charakteristisch leuchtendes Wölkchen sich hin und her bewegen sehen. Schliesslich setzt sich die Erscheinung noch eine Zeit lang im Kühler fort.

In dem Kölbchen werden sich, wenn etwas grössere Phosphormengen in Frage kommen, kleine Phosphorkügelchen kondensieren, jedenfalls aber wird, wenn überhaupt Phosphor im Untersuchungsobjekt vorhanden war, das Wasser phosphorige Säure enthalten. Zum Nachweise oxydiert man sie mit Salpetersäure oder Chlorwasser zu Phosphorsäure und weist diese in bekannter Weise mit Molybdänsäure oder als Magnesiumammoniumphosphat nach.

Untersucht man in dieser Weise alkoholhaltige Massen, so wird das Leuchten erst eintreten, wenn der Alkohol der Hauptmasse nach verdunstet ist. Will man den Phosphor in Zündholzköpfchen nachweisen, so giebt man, da diese oxydierende Stoffe (Mennige, Braunstein u. s. w.) enthalten

können, der zu erhitzenden Flüssigkeit einen reduzierenden Körper (Eisenvitriol) zu.

Man kann auch nach *Scheerer* die auf Phosphor zu prüfenden Objekte einer Destillation im Kohlensäurestrom unterwerfen; es geht der Phosphor nichtleuchtend über. Leitet man die Dämpfe in Silbernitratlösung, so scheidet sich ein Gemenge von Phosphorsilber und Silber aus, während Phosphorsäure in Lösung geht. Diese Methode kann in folgender Weise zur annähernden quantitativen Bestimmung benutzt werden. Man giebt das Objekt (mit Wasser verdünnt und angesäuert) in einen passenden Kolben mit Gaszuführungs- und Abführungsrohr und eingesetztem Trichterrohr; die Zuführung verbindet man mit einem Kohlensäureentwickler, aus dem gewaschene Kohlensäure zugeführt werden kann; an das Gasableitungsrohr schliesst ein schräg abwärtsgehender *Liebig'scher* Kühler an: an diesen sind 2—3 Absorptionsfläschchen mit verdünnter Silbernitratlösung angefügt. Man leitet zunächst, ohne den Destillationskolben zu erwärmen, Kohlensäure durch den Apparat, um die Luft zu verdrängen, dann erwärmt man den Kolben und destilliert (unter zeitweiligem Nachfliessenlassen von Wasser durch das Trichterrohr) mehrere Stunden lang. In den beiden vorderen Absorptionsfläschchen wird sich ein schwarzer Niederschlag bilden; der Inhalt des dritten Fläschchens soll nicht getrübt werden, d. h. die beiden ersten genügend Silberlösung zur Absorption enthalten. Man vereinigt schliesslich den Inhalt der Absorptionsfläschchen, spült die Verbindungsstücke mit Salpetersäure aus und oxydiert nun das Ganze mit etwas Salpetersäure bis zur Lösung. Aus der Lösung fällt man das Silber mit Salzsäure, engt das Filtrat ein und bestimmt schliesslich die Phosphorsäure in üblicher Weise als Magnesiumammoniumphosphat, bzw. als Magnesiumpyrophosphat.

Den Niederschlag von Phosphorsilber kann man auch nach der *Dusart-Blondlot'schen* Methode als solchen erkennen; es könnten ja auch andere schwarze Niederschläge, z. B. Schwefelsilber hier entstanden sein. Diese Methode beruht darauf, dass Phosphorsilber durch naszierenden Wasserstoff in Phosphorwasserstoff übergeführt wird, der angezündet mit grüner Flamme verbrennt. Man entwickelt zu diesem Behufe in einer Gasentwicklungsflasche aus reinem phosphorfreiem Zink mittelst verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas; dies Gas leitet man durch ein Rohr, das mit Kalistücken beschickt ist, und lässt es schliesslich zur Verbrennung durch ein mit Platinspitze versehenes Röhrchen austreten, das durch Umwickeln mit feuchtem Papier gekühlt werden kann. Hat man — nach Verdrängen der Luft — den ausströmenden Wasserstoff entzündet, brennt dieser mit farbloser (nicht grüner) Flamme, und spült man nun durch das Trichterrohr des Entwicklungsapparates das zu prüfende vermutliche Phosphorsilber

in den Apparat, so zeigt die Wasserstoffflamme bald im Innern einen grünen Kegel, wenn wirklich Phosphorsilber vorlag.

(Diese *Dusart-Blondlot'sche* Methode lässt sich auch benutzen, um Phosphor selbst dann noch nachzuweisen, wenn er durch Oxydation bereits in phosphorige Säure übergegangen ist. Man extrahiert die zu prüfende Masse mit Wasser, um die phosphorige Säure in Lösung zu bringen, reduziert diese mit Zink- und Schwefelsäure zu Phosphorwasserstoff, führt diesen, wie oben, in Phosphorsilber über und prüft letzteres dann in der angegebenen Weise.)

b. Nachweis von Blausäure. Die Blausäure lässt sich aus den Objekten durch Destillation abscheiden; aus Alkalicyaniden lässt sie sich hiebei durch Weinsäure in Freiheit setzen. (Auch Quecksilbercyanid giebt hiebei wenigstens z. T. seine Blausäure ab.) Hat man deshalb durch die Vorprüfung die wahrscheinliche Anwesenheit der Blausäure erkannt, so unterwirft man die zu prüfende Flüssigkeit (oder die genügend mit Wasser verdünnte Masse) nach Ansäuern mit Weinsäure in einem Kölbchen mit vorgelegtem *Liebig'schen* Kühler der Destillation. Die Blausäure findet sich bereits in den ersten Anteilen des übergehenden Destillates, das in einem Kölbchen mit etwas Wasser aufgefangen wird. — Ist neben Blausäure Bittermandelöl vorhanden, wie bei Vergiftungen mit Bittermandelwasser, so wird — später besonders — Bittermandelöl übergehen und die Flüssigkeit in der Vorlage wird sich trüben. Man wechsele dann, wenn bei gelindem Erwärmen ein Teil übergegangen, die Vorlage und erhitze nun das Destillationskölbchen stärker, um im zweiten Teile des Destillates das Bittermandelöl nachzuweisen.

Zum Nachweise nun der Blausäure im Destillate, das meist den charakteristischen Bittermandelgeruch der Säure zeigen wird, dienen die Berlinerblau- und die Rhodanreaktion.

1. Berlinerblaureaktion. Man giebt zu einem Teile der Lösung je einige Tropfen Natronlauge, Ferrosulfat- und Eisenchloridlösung und lässt unter öfterem Umschüteln einige Zeit lang stehen. Nun giebt man Salzsäure zu; der Niederschlag von Eisenhydroxyduloxyd verschwindet und es bildet sich sofort oder allmählich ein Niederschlag von Berlinerblau. (Vgl. qualit. Analyse, pag. 70!)

2. Rhodanreaktion. Zu einem weiteren Teil des Destillates giebt man einige Tropfen Natronlauge, sowie etwas schwach gelbes, nicht zu altes Schwefelammonium und verdampft auf dem Wasserbade bis zur Trockne. Nimmt man den Rückstand in Wasser auf, giebt verdünnte Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion zu und dann einige Tropfen Eisenchloridlösung, so tritt unter Bildung von Eisenrhodanid blutrote Färbung ein. (Vgl. qualit. Analyse, pag. 71!)

(Will man in den später bei stärkerem Erhitzen überge-

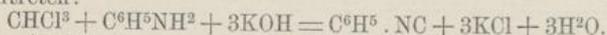
gangenen Teilen des Destillates Bittermandelöl nachweisen, so überzeuge man sich zunächst, ob der Bittermandelölgeruch, der auch von Blausäure allein herrühren könnte, nicht durch Zusatz von Silbernitratlösung verschwindet. Verschwindet er nicht, so schüttele man die trübe Lösung mit Aether aus; die ätherische Lösung hinterlässt dann bei vorsichtigem Verdunsten das Bittermandelöl, das am charakteristischen Geruche zu erkennen ist, auch durch Oxydation mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat in Benzoesäure — Fp. 120 — übergeführt werden kann. Diese kann aus dem wässerigen Gemisch mit Aether extrahiert werden. — Nitrobenzol zeigt ähnlichen Geruch wie Bittermandelöl; der Geruch verschwindet jedoch, wenn man mit Zinn und Salzsäure reduziert. Es wird das Nitrobenzol hierbei in salz. Anilin übergeführt; versetzt man jetzt mit Kalilauge im Ueberschuss, so tritt, besonders bei gelindem Erwärmen, der charakteristische Geruch des Anilins auf.)

Zur quantitativen Bestimmung der Blausäure destilliert man sie in besprochener Weise aus dem Objekte ab und fällt sie aus der erhaltenen wässerigen Lösung durch Zusatz von Silbernitrat als Cyansilber. Dies sammelt man auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht aus, trocknet bei 100° und wägt. (Fürchtet man, dass aus dem Untersuchungsobjekt bei der Destillation Salzsäure in die Vorlage übergegangen sein könnte, so rektifiziert man zuvor die Blausäure, nachdem man etwas Borax zugefügt hat; Salzsäure bleibt zurück, Blausäure geht über.)

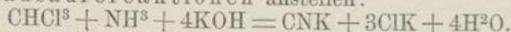
c. **Nachweis von Alkohol.** Zum Nachweise von Alkohol in Gemengen, Tinkturen etc. destilliert man — am besten nach Abstumpfung durch Natriumcarbonat resp. nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zu schwach saurer Reaktion — im Wasserbade bei vorgelegtem Kühler ab; der Alkohol wird sich in den ersten Anteilen des Destillates finden und sich wohl ohne Weiteres am Geruch erkennen lassen. (Der Alkoholgehalt ergibt sich aus dem spezifischen Gewichte des gemessenen Destillates. Ist der Alkohol sehr verdünnt, so rektifiziere man ihn — selbstverständlich unter geeigneter Kühlung — nach Zusatz von trockenem Kaliumcarbonat.) — Man konstatiere zunächst die Entzündlichkeit. Dann gebe man zu einem andern Teile etwas Schwefelsäure und Kaliumdichromat und erwärme; es wird der Geruch nach Aldehyd auftreten. Erwärmt man eine weitere Probe mit konz. Schwefelsäure und Natriumacetat, so giebt sich der Geruch nach Essigäther zu erkennen. Giebt man endlich zu einem Teile des Destillates etwas Jod, entfärbt mit konz. Kalilauge und erwärmt gelinde, so entsteht ein citronengelber, krystallinischer Niederschlag von Jodoform.

d. **Nachweis von Chloroform (Chloralhydrat).** Chloroform wird seine Gegenwart in zu prüfenden Objekten durch

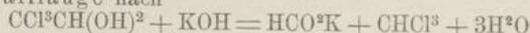
seinen charakteristischen süßlichen Geruch verraten. Isoliert wird es durch Destillation, wobei es leicht mit den Wasserdämpfen übergeht. Im Destillate scheidet es sich entweder in öligen Tropfen aus oder erteilt wenigstens, wenn es seiner geringen Menge wegen gelöst bleiben sollte, dem übergegangenen Wasser den nicht zu verkennenden Chloroformgeruch. Man lässt die Tropfen absitzen, löst in Alkohol und prüft nach *Hofmann* in folgender Weise: Man giebt zu alkoholischer Kalilösung einen Tropfen Anilin, dann die zu prüfende alkoholische Lösung und erwärmt schwach; es wird sehr rasch der unangenehme Geruch nach Isonitril (Phenylcarbylamin) auftreten:



Analog kann man durch Erwärmen einer alkoholischen Chloroformlösung mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak und Aetzkali zu Cyankalium gelangen und damit die Blausäurereaktionen anstellen:

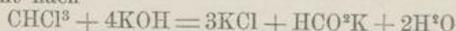


Auch Chloralhydrat kann mit den Wasserdämpfen übergetrieben werden; man nimmt es aus dem Destillate in Aether auf, der es beim Verdunsten krystallinisch hinterlässt. Zu erkennen am charakteristischen Geruch. Wird beim Erwärmen mit Kalilauge nach



unter gleichzeitiger Bildung von Ameisens. Kalium in Chloroform übergeführt.

Zur quantitativen Bestimmung des Chloroforms kann man die ätherische Ausschüttelung des wässrigen Destillates am Rückflusskühler mit alkoholischer Kalilauge erwärmen. Es entsteht nach



neben Ameisens. Kalium Chlorkalium. Man verjagt dann Alkohol und Aether und bestimmt im Rückstande nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure das Chlorkalium als Chlorsilber.

Zur Bestimmung des Chloralhydrats titriert man dasselbe mit Normalkali, mit dem es sich (vgl. oben!) unter Verbrauch 1 Mol. KOH umsetzt. Vgl. Massanalyse pag. 51!

e. Nachweis von Carbonsäure (Phenol und Kresol).

Der Nachweis von Carbonsäure gelingt leicht, wenn man sie aus dem zu untersuchenden Objekte durch Wasserdampf austreibt und mit den Wasserdämpfen kondensiert. Man giebt die zu prüfende Masse in den Destillationskolben, der einerseits mit einem Dampfentwickler, andererseits mit dem Kühler in Verbindung steht, und leitet nun Dampf durch, um die Carbonsäure auszutreiben. Die Masse ist vorher mit verdünnter Schwefelsäure anzusäuern.

Hat man nun im Objekte Phenol („reine Carbonsäure“), so wird sich diese im Destillate sehr bald am charakteristischen

Geruche erkennen lassen, bei grösserer Menge sich in demselben auch in Gestalt öliger Tropfen abscheiden. Man entzieht sie dem trüben Destillate durch Ausschütteln mit Aether und erhält sie beim Verdunsten des Aethers in der Kälte als brennend schmeckende dickliche Flüssigkeit, die man zur weiteren Identifizierung in Wasser löst und mit deren wässriger, gegebenen Falls von Ungelöstem (hauptsächlich Kohlenwasserstoffen aus unreinen Präparaten) abfiltrierter Lösung man folgende Reaktionen anstellt.

Ein Teilchen der Lösung prüft man mit einer geringen Menge verdünnter Eisenchloridlösung: es tritt die bekannte Blaufärbung ein. — Mit einem zweiten Teile stellt man die *Plugge'sche* Probe an: man versetzt die Lösung mit einer Lösung von Mercuronitrat, der wenig salpetrige Säure beigegen ist (oder mit einer Lösung von Quecksilber in rauchender Salpetersäure, die mit 2 Vol. Wasser verdünnt ist) und erwärmt; es tritt Rosafärbung ein. — Eine andre Probe versetzt man nach *Lex* mit $\frac{1}{4}$ Vol. Ammoniakflüssigkeit und wenigen Tropfen Chlorkalklösung (1:20): nach gelindem Erwärmen tritt königsblaue Färbung ein. — Sodann versetze man einen Teil der wässrigen Lösung mit Bromwasser: es scheidet sich ein weisser bis gelblichweisser Niederschlag von Tribromphenol ($C^6H^2Br^3.OH$) aus, der sich unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch erweist. — Man kann auch einen Teil des Rückstandes der Aetherausschüttelung mit etwas stärkerer Salpetersäure vorsichtig erwärmen: es entsteht Pikrinsäure (Trinitrophenol, $C^6H^3(NO^2)_3OH$). Man verdünnt die gelbe Lösung mit Wasser und schüttelt mit Aether: beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Pikrinsäure krystallinisch. Löst man sie nun in Wasser und legt in einen Teil der bitter schmeckenden, gelben Lösung Seide- oder Wollfäden, so färben diese sich gelb. Einen anderen Teil versetze man mit Cyankaliumlösung und erwärme: es entsteht dann unter Rotfärbung isopurpurs. Kalium.

Zur quantitativen Bestimmung des Phenols destilliert man aus saurer Lösung im Dampfstrom, bis die letzt übergehenden Teile keinen Phenolgeruch mehr zeigen, und fällt das Destillat — gegebenen Falls nach Zusatz von Wasser bis zur Lösung — mit Bromwasser, bis zur bleibenden Gelbfärbung zuzusetzen. Man sammelt das Tribromphenol auf einem getrockneten, gewogenen Filter, wäscht aus bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, trocknet bei 80° und wägt. (Bez. der Titration von Phenol und der Bestimmung in Verbindungen vgl. später!)

Aehnlich wie Phenol verhalten sich die Kresole, die den Hauptbestandteil der rohen Carbonsäure bilden und die wirksamen Bestandteile von Kreolin, Lysol, Liquor Kresoli saponatus etc. sind. Auch sie lassen sich mit Wasserdämpfen übertreiben, sind am Geruch zu erkennen,

zeigen (in filtrierter wässriger Lösung) blauviolette Färbung mit Eisenchlorid, geben mit Mercuronitrat (s. o. *Plugge'sche* Reaktion) schon in der Kälte violette Färbung und werden durch Bromwasser gefällt.

III. Trennung der organischen und anorganischen Gifte.

Hat die Vorprüfung die Abwesenheit von Phosphor, Blausäure, Chloroform, Phenol etc. ergeben, so geht man zur Prüfung auf nicht flüchtige (und schwer flüchtige) Gifte über. Hier handelt es sich zunächst darum, die organischen Gifte — es sollen hier nur die hauptsächlichsten Alkaloide, sowie Pikrotoxin und Digitalin in den Gang einbezogen werden — von den anorganischen (Metall-)Giften zu trennen, wenn wenigstens gleichzeitig auf beide Gruppen geprüft werden soll.

Die Trennung beruht darauf, dass die weinsauren Salze der Alkaloide, sowie das Pikrotoxin und das Digitalin in Alkohol sich lösen, während die hier in Betracht kommenden Metallverbindungen von starkem Alkohol nicht gelöst werden.

Es ergibt sich hieraus folgende Trennung:

I. Ist die giftige Substanz als Uebungsobjekt in Bier gegeben, so setze man zunächst — falls dies noch nicht geschehen — etwas Weinsäure bis zur entschieden sauren Reaktion (aber nicht mehr) zu und verdampfe auf dem Wasserbade bis zur Konsistenz eines dünnen Syrups. Man lässt nun erkalten und lässt unter fortwährendem Durcharbeiten mit dem Glasspatel aus einem Hahntrichter Alkohol zufließen, damit das Dextrin — und mit ihm die eventuell vorhandenen Metallverbindungen — sich abscheiden. (Man giebt den Alkohol tropfenweise zu, damit das Dextrin sich flockig und nicht in Klumpen abscheide, d. h. nicht zu viel der Lösung einschliesse.) Nachdem die überstehende alkoholische Lösung klar geworden, giesst man sie durch ein Filter ab in eine Schale und engt sie auf dem Wasserbade zum Syrup ein. Diesen fällt man nochmals mit starkem Alkohol und filtriert wieder.

Die Dextrinfällungen, denen die Metallgifte beige-mengt sind, prüft man — wie später zu besprechen — auf deren Gegenwart; die alkoholische Lösung, welche Alkaloide, sowie Pikrotoxin und Digitalin (auch Quecksilberchlorid und -cyanid) enthalten kann, erwärmt man auf dem Wasserbade bis zur Verjagung des Alkohols und prüft dann die wässrige Lösung auf die organischen Gifte. (Analog wäre bei Untersuchung von Tinkturen zu verfahren.)

II. Ist die Substanz in Speisen, Contentis (auch in Drogenpulvern) u. s. w. aufzusuchen, so vermischt man dieselben, eventuell nach passender Zerkleinerung, mit dem

doppelten Gewichte möglichst starken, fuselfreien Alkohols, setzt Weinsäure bis zur entschieden sauren Reaktion zu (nicht mehr) und digeriert am Rückflusskühler in einem Kolben bei gelinder Wärme. Nach dem Erkalten wird der Auszug filtriert und das Filtrat in gelinder Wärme (auf dem Wasserbad) eingedampft.

Beim Verdunsten scheiden sich fast immer Fett und harzige Stoffe aus; von diesen filtriert man die wässrige Flüssigkeit durch ein mit Wasser benetztes Filter ab. Den bei der ersten Filtration, sowie jetzt hier auf dem Filter verbleibenden Rückstand, der Metallgifte enthalten kann, reserviert man zur Prüfung auf diese. Das Filtrat und das Waschwasser verdampft man auf dem Wasserbade bis zur Extraktkonsistenz.

Dieser Rückstand wird nun nach und nach mit absolutem Alkohol verdünnt und dann giebt man (nach und nach) soviel Alkohol zu, als zur Ausscheidung des dadurch Fällbaren erforderlich ist. Der alkoholische Auszug wird — nach mehrstündigem Stehen — durch ein mit Alkohol benetztes Filter abgegossen. Die Fällung wird — mit dem Uebrigen, vgl. oben! — auf Metallgifte untersucht, der alkoholische Auszug dagegen wird verdunstet, der verbleibende Rückstand in Wasser gelöst und auf Alkaloide, Pikrotoxin und Digitalin (sowie Quecksilberchlorid, respektive -cyanid) geprüft.

IV. Nachweis der organischen Gifte.

Hat man die Trennung der organischen und anorganischen Gifte durchgeführt, so geht man zunächst zum Nachweise der organischen Gifte über. Wir folgen hier dem von *J.* und *R. Otto* modifizierten *Stas'schen* Gange, der die wichtigsten organischen und anorganischen Gifte zu trennen und erkennen gestattet. (Der *Dragendorff'sche* Gang, bei dem eine viel grössere Anzahl giftiger Stoffe berücksichtigt ist, soll hier nicht in Betracht gezogen werden.)

(Dass es sich empfiehlt, vor Beginn der eigentlichen Analysen die Reaktionen der Alkaloide, sowie des Pikrotoxins und Digitalins, wie sie später zusammengestellt sind, durchzuprüfen, ist wohl selbstverständlich.)

Beim *Stas-Otto'schen* Gange wird die auf Alkaloide, sowie Pikrotoxin und Digitalin zu prüfende Lösung, wenn sie sehr sauer sein sollte, mit verdünnter Natronlauge abgestumpft, muss aber sauer bleiben. (Freie Weinsäure würde in den Aether übergehen; saures weins. Natrium thut dies nicht.) Nun wird im Scheidetrichter mit nicht zu wenig Aether geschüttelt. Man lässt zum Absitzen stehen und trennt die Aetherschicht von der wässerigen Lösung. (Sollte beim Schütteln Emulgierung eintreten, d. h. sollte

sich die ätherische und wässrige Schicht beim Stehen nicht trennen, so füge man wenige Tropfen Alkohol zu und schüttele nochmals gelinde.) Man giebt zur wässrigen Lösung im Scheidetrichter neuen Aether, schüttelt wieder u. s. w., bis schliesslich der Aether beim Schütteln nicht mehr gefärbt wird. In den Aether gehen über: färbende und harzige Substanzen, sowie Reste von Fett, dann:

Colchicin
Digitalin
Pikrotoxin,

ferner Spuren von Atropin und Veratrin. (Atropin und Veratrin, sowie besonders Colchicin sind sehr schwache Basen: Colchicin geht deshalb, wenn nicht sehr viel freie Säure vorhanden, völlig aus saurer Lösung in Aether über, ebenso thun dies, aber nur in Spuren, Atropin und Veratrin. Letztere wird man deshalb der Hauptmasse nach nur aus alkalischer Lösung in Aether überführen können.) Dieser saure Aetherauszug wird zur weiteren Untersuchung zurückgestellt.

Die durch Behandeln mit Aether von obigen Verbindungen befreite und gleichzeitig gereinigte Alkaloidsalzlösung wird durch gelindes Erwärmen vom Aether befreit und dann mit Natronlauge so alkalisch gemacht, dass sie Curcupapier lebhaft bräunt und die Finger eben schlüpfrig macht, um die Alkaloide aus den Salzen in Freiheit zu setzen und ferner etwa vorhandenes Morphin im Ueberschusse der Lauge zu lösen. Man schüttelt nun wieder mit Aether; in diesen alkalischen Aetherauszug gehen über:

Nicotin	Brucin
Coniin	Strychnin
Veratrin	Aconitin
Narcotin	Atropin
Codein	Chinin
Cocaïn	

d. h. alle hier in Betracht gezogenen Alkaloide mit Ausnahme von Morphin und Narceïn. (Hier können sich ferner, wenn nicht völlig in saure Lösung übergegangen, noch finden Colchicin und auch Digitalin.)

Eine Probe dieses ätherischen Auszuges filtriert man durch ein trocknes Filter auf ein Uhrglas oder in eine kleine Glasschale und verdunstet nun bei nicht zu hoher Temperatur, um zu erkennen, ob der Aether überhaupt etwas aufgenommen hat. (Die ätherische Lösung ist immer etwas wasserhaltig, würde also beim Verdunsten schliesslich Wasser hinterlassen, wodurch die Krystallisation der Alkaloide beeinträchtigt wird. — Verdunstet man den Aether bei gewöhnlicher Temperatur, so entzieht er die zum Uebergange aus flüssigem in dampfförmigen Zustand nötige Wärme der Luft, d. h. es wird sich aus der Luft nun Wasser auf die Schale niederschlagen. Verdunstet man den Aether bei zu hoher Temperatur, etwa bei

beginnendem Sieden desselben, so kriecht die Lösung an den Rändern des Uhrglases über. Man verdunste deshalb nicht bei zu niedriger und nicht bei zu hoher Temperatur, am besten auf einem angewärmten, aber nicht über 30° warmen Ziegelstein.)

Zeigt sich, dass der Aether aus alkalischer Lösung etwas aufgenommen hat, so entzieht man durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether der Lösung alles Alkaloid, bis eben der zuletzt verwendete Aether nichts mehr aufnimmt.

Die rückbleibende wässerige Lösung kann von Alkaloiden noch Morphin und Narceïn enthalten und wird zur Prüfung auf diese beiseite gestellt, während man zweckmässig zuerst zur Prüfung des alkalischen Aetherausuges übergeht.

1. Prüfung des alkalischen Aetherausuges auf Alkaloide.

Es sei zunächst daran erinnert, dass Coniin und Nicotin flüssige Verbindungen sind und beim Verdunsten der ätherischen Lösung als ölige Tropfen hinterbleiben; die übrigen Alkaloide hinterbleiben als feste Massen. (Bemerkt man, dass beim Verdunsten des Aethers sich ölige Tropfen bilden, so verdunste man, da Coniin und Nicotin flüchtig sind, vorsichtig und nicht bei zu hoher Temperatur. Man gebe überhaupt nur in die Mitte des Uhrglases die zu verdunstende Aetherlösung; es bildet sich beim Verdunsten am Rande des Aethers ein Wall von festem Rückstand; giebt man dann allmählich den Rest der Lösung ins Innere dieses Ringes, so wird der Wall sich verstärken und zuletzt werden im Innern des Ringes sich reinere Abscheidungen, gegebenen Falls deutliche Krystalle bilden. Letztere verwende man für die feineren entscheidenden Reaktionen. Sollten die Alkaloide zu unrein hinterblieben sein — hat man nicht sorgfältig genug in saurer Lösung ausgeschüttelt — so löst man sie nochmals in Wasser unter Zusatz einer Spur Weinsäure, entfernt durch Ausschütteln dieser Lösung mit Aether die Verunreinigungen, macht die gereinigte Lösung mit Natronlauge alkalisch und gewinnt dann durch Ausschütteln mit Aether reines Alkaloid.)

Zunächst ist nun immer zu konstatieren, ob das, was vorliegt, auch wirklich ein Alkaloid ist, und dazu dienen die sogenannten **Gruppenreagentien**. Man löse eine Probe des Rückstandes in Wasser und einer Spur verdünnter Salzsäure und verdampfe nun auf dem Uhrglase bei Wasserbadwärme bis zur Trockne und bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden. Man löse den Rückstand in einigen Tropfen Wasser, verteile mittelst eines Glasstäbchens auf verschiedene Uhrgläser und setze nun — ebenfalls mit Glasstab — zu den

einzelnen Proben einen Tropfen des Reagens. Sind Alkaloide vorhanden, so werden Niederschläge eintreten:

Jodjodkalium (Lösung von Jod in Jodkalium) bewirkt flockige, kermesfarbige bis braune Niederschläge; ein Teil von ihnen wird allmählich krystallinisch. (Es fallen Superjodide der Alkaloide, beim Strychnin z. B. $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot HJ \cdot J^2$.)

Kaliumzinkjodid, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumquecksilberjodid geben amorphe weisse Niederschläge, die allmählich gelblich und krystallinisch werden. Kaliumwismuthjodid fällt orangerot, meist amorph. (Es fallen Doppelsalze der jodwasserstoffs. Alkaloide mit Zinkjodid etc., z. B. $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot HJ \cdot HgJ^2$.)

Phosphormolybdänsäure giebt amorphe, meist gelbliche Niederschläge, die z. T. allmählich durch Reduktion der Molybdänsäure blau oder grün werden. (Zur Darstellung der Reagenslösung wird Ammonmolybdat in salpeters. Lösung zu einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Natriumphosphat gebracht, der nach 24 Stunden entstandene Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und in Sodalösung gelöst. Diese Lösung wird verdunstet, der Rückstand erhitzt, solange Ammoniak entweicht, dann in Wasser gelöst und mit soviel Salpetersäure versetzt, dass der ursprünglich entstandene Niederschlag wieder verschwindet.) — Durch Phosphormolybdänsäure entstehen Niederschläge, die dem Ammoniummolybdophosphat $PO^4H^3 \cdot (NH^3)^3 \cdot 12MoO^3$ ähnlich zusammengesetzt sind, aber an Stelle von Ammoniak das Alkaloid enthalten. — Aehnlich wie Phosphormolybdänsäure verhalten sich Phosphorwolframsäure und Phosphorantimonsäure.

Gerbsäure (Lösung von Tannin) bringt weisse oder gelbliche amorphe Niederschläge hervor. (Es fallen die gerbs. Salze der Alkaloide; Morphin wird kaum gefällt.)

Pikrinsäurelösung giebt gelbe z. T. krystallinische Niederschläge. (Es werden gefällt die Pikrate.)

Platinchloridlösung giebt gelbliche bis gelbe, häufig krystallinische Niederschläge. (Es entstehen die dem Platinsalmiak entsprechenden Doppelsalze, z. B. $(C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot HCl)^2 \cdot PtCl^4$.) — Goldchlorid liefert analoge, meist etwas hellere Niederschläge des Golddoppelsalzes, z. B. $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot HCl \cdot AuCl^3$.

Man überzeuge sich also, ob das angebliche Alkaloid Reaktionen mit Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure giebt, ob wirklich ein Alkaloid vorliegt.

a. Liegen nun die flüssigen Alkaloide, Coniin und Nicotin vor, so werden diese zunächst am Geruch zu unterscheiden sein; dann ist folgendes zu beachten:

Nicotin ist leichter in Wasser löslich als Coniin; die wässerige Lösung trübt sich nicht beim Erwärmen. Das salzsaure Salz ist amorph und wird beim Verdunsten der Lösung als Firniss erhalten. (Vgl. auch das Verhalten zu Jod-

lösung.)

Coniin ist in Wasser weniger leicht löslich; die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen. Das salzsaure Salz ist krystallinisch und doppelbrechend.

b. Liegen starre Alkaloide vor, so könnte es sich handeln um: Aconitin, Atropin, Brucin, Chinin, Cocaïn, Codeïn, Narcotin, Strychnin, Veratrin; ferner könnten sich noch finden Reste von Colchicin und Digitalin. Man orientiere sich zunächst in folgender Weise:

1. Man löse auf einem Uhrglase eine Kleinigkeit des Alkaloids in konz. Schwefelsäure und lasse stehen:

Aconitin: löst sich gelb; die Farbe geht allmählich durch Gelbrot in Violett über.

Narcotin: die Farbe der Lösung geht in Gelb, Rötlich und (nach einigen Tagen) in Himbeerfarben über.

Veratrin: löst sich gelb, die Farbe geht allmählich durch Orange in Kirschrot über.

(Digitalin löst sich mit rötlichbrauner Farbe, die allmählich in Kirschrot übergeht. — Colchicin löst sich gelb.)

2. Eine andere Probe löse man in konz. Schwefelsäure und erwärme:

Veratrin färbt sich kirschrot.

Narcotin färbt sich violettrot.

Codeïn färbt sich blau.

Cocaïn löst sich farblos; die Lösung giebt (im Reagensgläschen erwärmt) ein Sublimat von Benzoesäure und es tritt ein charakteristischer Geruch auf (nach Methylbenzoat?).

Atropin giebt Geruch nach Orangenblüten (oder nach Blüten von Prunus Padus? oder Spiraea Ulmaria?).

3. Man löst in konz. Schwefelsäure und giebt etwas Salpetersäure zu:

Brucin giebt blutrote Färbung, die bald in Gelb übergeht.

Narcotin giebt zuerst fast braune, dann tiefrote Färbung.

(Colchicin giebt grün, blau, violett und endlich gelb gefärbte Mischung.)

4. Man löse eine Probe in konz. Schwefelsäure und gebe ein Körnchen Kaliumdichromat zu:

Strychnin giebt die charakteristischen violetten bis blauen Streifen.

5. Zu einer Probe giebt man etwas Salpetersäure:

Brucin bewirkt Rotfärbung.

Man wird so im Allgemeinen orientiert sein, welches der hier besprochenen Alkaloide vorliegt, und geht nun zu den in der später folgenden Zusammenstellung besprochenen Spezialreaktionen über. Da einige der hier oben erwähnten Reaktionen weniger scharf sind, einzelne Alkaloide sich auch nach obiger Zusammenstellung nicht finden lassen, prüfe man gegebenen Falls noch auf:

Aconitin mit Phosphorsäure;
 Atropin mit rauchender Salpetersäure und alkoholischer
 Kalilauge;
 Cocain mit Chlorwasser und Palladiumchlorür;
 Chinin mit Chlorwasser und Ammoniak.
 (Sollten Colchicin und Digitalin sich hierher verirrt haben,
 so überzeuge man sich, dass sie aus saurer Lösung in Ae-
 ther überführbar sind.)

2. Prüfung der rückbleibenden wässerigen Lösung auf Morphin und Narcein.

In der nach Ausschüttelung mit Aether aus alkalischer Lösung hinterbleibenden Flüssigkeit können noch enthalten sein Morphin und Narcein, die aus alkalischer Lösung nicht in Aether übergehen.

a. Man prüfe zunächst auf Morphin mittelst der Jodsäurereaktion. Nach dem Verjagen des von der Ausschüttelung her noch vorhandenen Aethers, gebe man eine Probe der Flüssigkeit in ein Reagensglas, säure mit verdünnter Schwefelsäure an und füge etwas Chloroform und dann ein Körnchen Jodsäure oder etwas konz. Jodsäurelösung zu. Morphin reduziert diese zu Jod; schüttelt man nun durch und lässt die Chloroformschicht sich absetzen, so wird diese durch Jod rotgefärbt erscheinen. Da auch andere Körper Jodsäure reduzieren — es sei nur an die zuweilen hieher verschleppte arsenige Säure erinnert — ist die Gegenwart von Morphin noch nicht sicher erwiesen und es ist deshalb das Morphin zu isolieren.

Man macht zu diesem Behufe die Lösung durch Zusatz von nicht zu wenig Salmiak ammoniakalisch und schüttelt sofort mit reinem Amylalkohol aus, der das Morphin aufnimmt. Besser macht man die alkalische Lösung zunächst durch Zusatz von Salzsäure sauer, giebt Amylalkohol zu, erwärmt auf dem Wasserbade auf ca. 70°, macht nun erst durch Ammoniak ammoniakalisch und schüttelt sofort aus.

Es geht so das Morphin leicht in den Amylalkohol über, hinterbleibt aber beim Verdunsten des Amylalkohols (auf dem Wasserbade) meist stark verunreinigt. Zur Reinigung nimmt man nochmals in Amylalkohol auf und schüttelt diesen mit angesäuertem Wasser aus; die Verunreinigungen bleiben grösstenteils im Amylalkohol, Morphin geht als Salz ins Wasser über. Man bringt so durch öfteres Ausschütteln alles Morphin ins Wasser und entzieht es diesem wieder nach Zusatz von Ammoniak wie oben durch reinen Amylalkohol. — Statt mit Amylalkohol auszuschütteln, kann man geeigneter aus ammoniakalischer Lösung mit Chloroform ausschütteln, dem man 10% Alkohol zugesetzt hat (*Kippenberger*): man umgeht so

das lästige Arbeiten mit Amylalkohol und erhält reinere Ausschüttelungen.

Von dem nun nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibenden Rückstande löst man eine Kleinigkeit in Wasser, das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist, und wiederholt die Prüfung mit Jodsäure: tritt wieder Reaktion ein, so ist Morphin vorhanden, das man durch die weiteren Reaktionen (mit Schwefelsäure und Salpetersäure, Eisenchlorid etc.), besonders aber durch die im Ernstfalle entscheidende *Pellagri'sche* Reaktion identifiziert. Eine sehr gute Vorprüfung (nicht definitiven Nachweis) giebt auch das von *Marquis* zum Nachweise von Morphin empfohlene Reagens, eine Mischung von 2 Tropfen Formaldehydlösung und 3 cc konz. Schwefelsäure: Giebt man zu einer Spur Morphin, d. h. zu dem Eindampfungsrückstand der ammoniakalischen Chloroformausschüttelung einige Tropfen des Reagens, so tritt bei Gegenwart von Morphin schöne Violettfärbung ein. Die Reaktion gelingt noch mit Bruchteilen von $\frac{1}{10}$ mg des Alkaloids, ist daher weit empfindlicher als die Reaktion mit Jodsäure. Auch hier sind selbstverständlich die weiteren Morphinreaktionen erforderlich!

b. Zur Prüfung auf Narceïn entzieht man dasselbe der Lösung, wie oben, durch Amylalkohol oder alkoholhaltiges Chloroform. Den eventuell gereinigten Verdunstungsrückstand prüft man mit Jodwasser; tritt Blaufärbung ein, so ist Narceïn vorhanden und durch die weiteren Reaktionen zu bestätigen. — Da Narceïn hiebei nur teilweise in Lösung geht, verdunste man die ausgeschüttelte Lösung unter Zugabe von Sand oder Glaspulver zur Trockne und digeriere den Rückstand mit absolutem Alkohol. In die so erhaltene Lösung leite man trockne Kohlensäure, filtriere vom Carbonatniederschlag ab und verdampfe die Lösung. Diesen Rückstand nehme man (zur Beseitigung von Fett etc.) in warmem Wasser auf, dampfe wieder ein und löse nochmals in Alkohol. Den nun beim Verdunsten hinterbleibenden Rückstand prüfe man gleichfalls auf Narceïn.

3. Prüfung des sauren Aetherausguges auf Pikrotoxin, Colchicin und Digitalin.

Der durch Ausschütteln mit Aether aus saurer Lösung erhaltene Auszug kann enthalten Pikrotoxin, Colchicin, Digitalin, daneben aber fettige, harzige und färbende Substanzen, die der Aether aufgenommen hat. Man behandelt den Abdampfungsrückstand desselben unter gelindem Erwärmen mit Wasser, lässt, um Fett, Harz etc. möglichst zu trennen, wieder erkalten und filtriert ab. Die Lösung kann nun eines dieser Gifte — mehr oder weniger rein — enthalten, vielleicht

auch etwas Atropin oder Veratrin. (Sollte die Lösung stark sauer reagieren, z. B. durch mitausgeschüttelte Weinsäure, so versetzt man sie mit gefällttem Calciumcarbonat, filtriert und schüttelt wieder mit Aether aus.)

Die wässerige Lösung wird stark bitter schmecken, wenn sie Pikrotoxin enthält, wird gelb sein bei Gegenwart von Colchicin, schäumen bei Anwesenheit des Digitalins.

Man prüfe zunächst Tropfen der Lösung mit Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure:

Colchicin giebt mit allen diesen Gruppenreagentien Niederschläge (ebenso Veratrin und Atropin);

Digitalin wird (und zwar in nicht zu verdünnter Lösung) nur durch Gerbsäure,

Pikrotoxin überhaupt nicht gefällt.

(Mit Jodjodkalium könnten hier scharlachrote Niederschläge entstehen bei Anwesenheit von Quecksilberchlorid, bezw. Quecksilbercyanid. Zum Nachweise des Quecksilbers fälle man dies aus der wässerigen Lösung durch Schwefelammonium als Sulfid und erkenne letzteres, wie später zu besprechen, nach dem Lösen in Königswasser an seiner Fällbarkeit durch Zinnchlorür; die Blausäure des Cyanides würde sich im Filtrate des Schwefelammoniumniederschlags als Ammoniumrhodanid finden. Vgl. oben bei Blausäure!)

a. Scheint nach dieser Vorprüfung Colchicin vorzuliegen, so prüfe man einen Teil des Verdampfungsrückstandes der wässerigen Lösung auf dasselbe mit Salpetersäure, ob Violett-färbung eintritt, sowie nachher diese mehr oder minder deutlich violett gefärbte Masse mit Alkali auf die zu erwartende orangerote Färbung.

(Ist das Colchicin zu stark verunreinigt, so nimmt man es in Wasser auf, fällt aus der filtrierten Lösung das Alkaloid durch Gerbsäure als Tannat, zersetzt den abfiltrierten Niederschlag durch feuchtes Bleihydroxyd — aus Acetat durch Ammoniak zu fällen — und entzieht der Masse mit Aether oder Chloroform das reine Alkaloid.)

b. Auf Digitalin prüft man mit Schwefelsäure und Bromwasser: ist es vorhanden, so tritt Rotfärbung ein.

(Unreines Digitalin nimmt man in Wasser auf, giebt zur Lösung Bleiacetat, so lange Fällung erfolgt, filtriert ab, entleitet das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und schüttelt es mit Aether aus, der dann das reine Digitalin aufnimmt.)

c. Ist Pikrotoxin wahrscheinlich vorhanden, so suche man es stets krystallinisch zu erhalten durch Aufnehmen in Weingeist und freiwilliges Verdunsten. (Unreines Pikrotoxin ist hiezu wie Digitalin durch Füllen mit Bleiacetat etc. zu reinigen.) Es bildet dann farblose, biegsame, meist büschelförmig gruppierte seidenglänzende Nadeln. Löst man hievon

etwas ins Wasser und erwärmt gelinde nach Zusatz von *Fehling'scher* Lösung, so tritt Fällung von Kupferoxydul ein.

Dass man stets auch bei genügendem Material die sonstigen Reaktionen zu erhalten sucht, ist wohl selbstverständlich.

V. Quantitative Bestimmung der Alkaloide, sowie des Digitalins und Pikrotoxins.

In ähnlicher Weise, wie der qualitative Nachweis, lässt sich — wenigstens bei den nichtflüchtigen, starren Alkaloiden, sowie bei Digitalin und Pikrotoxin — meist auch die quantitative Bestimmung mit genügender Genauigkeit durchführen. Es sei hier der Gang dieser Bestimmung für in Bier als Uebungsanalyse (in Mengen von 30 bis 100 mg etwa) gegebene Gifte kurz besprochen.

a. Am einfachsten gestaltet sich die Durchführung für die aus alkalischer Lösung in Aether übergehenden starren Alkaloide: Man entfernt (nach pag. 10) durch zweimalige Fällung mit Alkohol aus der angesäuerten und konzentrierten Lösung Dextrin und sonst Fällbares; da bei der Fällung des Dextrins Alkaloid in Spuren mit niedergerissen wird, löst man schliesslich die beiden Dextrinfällungen in wenig Wasser und fällt nochmals mit Alkohol, um auch diese Spuren in den Alkohol überzuführen. Die alkoholischen Lösungen vereinigt man, verjagt den Alkohol und schüttelt dann die genügend saure wässrige Lösung mehrmals mit Aether aus, um fettige, harzige und färbende Stoffe durch den Aether zu entfernen. Zu der so gereinigten wässrigen Lösung giebt man nach Verjagen des Aethers Alkali bis zur stark alkalischen Reaktion und schüttelt nun wiederholt mit Aether aus, bis dieser kein Alkaloid mehr aufnimmt. Die ätherischen Auszüge verdunstet man vorsichtig in einer gewogenen Glasschale, trocknet bei 100° und wägt. (Ist das Alkaloid nicht genügend rein erhalten worden, so löst man es in weinsäurehaltigem Wasser und wiederholt die Ausschüttelungen aus saurer und alkalischer Lösung.) — Bei Veratrin und Atropin ist zu beachten, dass sie aus saurer Lösung in Aether übergehen können; man schüttele deshalb zuerst in stark saurer Lösung mit Aether aus und zwar mit nicht zu grossen Aethermengen.

b. Morphin lässt sich in ähnlicher Weise bestimmen. Hat man, wie oben, von Dextrin etc. getrennt, so schüttelt man zunächst in saurer Lösung mit Aether aus, giebt alkoholhaltiges Chloroform (s. o.) zur Lösung, dann Ammoniak und schüttelt nun aus. Die Ausschüttelung ist auch hier mehrmals zu wiederholen.

Auch durch Ausschütteln mit reinem Amylalkohol lässt sich die Bestimmung annähernd durchführen, wenn man in folgender Weise arbeitet: Man giebt zuerst den Amylalkohol

zu und erwärmt, wie früher angegeben; dann erst fügt man Ammoniak zu und schüttelt mehrmals aus. Der Amylalkohollösung entzieht man zur Reinigung das Morphin durch angesäuertes Wasser und nimmt es aus diesem schliesslich wieder in obiger Weise in reinem Amylalkohol auf.

c. Die Bestimmung von Colchicin, Digitalin und Pikrotoxin bietet, da diese aus saurer Lösung auszuschütteln sind und deshalb die vorgängige Reinigung der Lösung unterbleibt, Schwierigkeiten, doch gelingt z. B. die Pikrotoxinbestimmung ganz gut, wenn man das beim Verdunsten des sauren Aetherauszuges hinterbleibende Rohpikrotoxin in der pag. 19 besprochenen Weise (Aufnehmen in Wasser, Behandeln der wässrigen Lösung mit Bleiacetat etc.) reinigt. Analog wäre Digitalin zu reinigen; Colchicin wäre in das Tannat überzuführen und dieses, wie angegeben, mit Bleihydroxyd zu zersetzen. Digitalin geht nur schwer völlig in den Aether über; deshalb öfter ausschütteln! Colchicin schüttele man aus nicht zu verdünnter und nur schwach saurer oder aus alkalischer Lösung aus.

VI. Zusammenstellung der Reaktionen der wichtigsten Alkaloide, sowie des Digitalins und Pikrotoxins.

Aconitin.

1. Das „deutsche“ Aconitin aus den Knollen des Sturmhutes (*Aconitum Napellus*), ein Gemenge des die giftige Wirkung wesentlich bedingenden Aconitins $C^{34}H^{47}NO^{11}$ mit Pseudoaconitin $C^{36}H^{49}NO^{12}$, Pikroaconitin $C^{31}H^{43}NO^{11}$ (?) und Zersetzungsprodukten dieser Basen, ist ein weisses bis gelbliches amorphes Pulver von bitterm, hinterher kratzendem Geschmack. Geht aus saurer Lösung nicht in Aether über, aber leicht aus alkalischer Lösung.

2. Giebt mit Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure Fällungen.

3. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die allmählich beim Stehen durch Gelbrot, Rotbraun in Violetrot übergeht (*Dragendorff*).

4. Löst man deutsches Aconitin in 1—2 cc. offic. Phosphorsäure und verdampft auf dem Wasserbad, so tritt violette Färbung ein (*Herbst*).

5. Giebt man zu dem in einem Tropfen essigsäurehaltigen Wassers gelösten Aconitin ein Körnchen Jodkalium und lässt stehen, so krystallisiert das jodwasserstoffs. Salz in rhombischen (?) tafelförmigen Krystallen aus, die an den spitzen Kanten abgestumpft und zuweilen schief kreuzförmig durchwachsen sind. (*Jürgens*. Diese Reaktion kommt dem reinen Aconitin zu, das die anderen Reaktionen nicht zeigt.)

Atropin.

1. Das Atropin, $C^{17}H^{23}NO^3$, eines der Solaneenalkaloide, bildet säulen- oder nadelförmige Krystalle von bitterem Geschmack, Fp. 115° . Geht aus saurer Lösung spurenweise in Aether über; aus seinen Salzen durch Alkalien in Freiheit gesetzt, lässt es sich leicht in Aether aufnehmen.

2. Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure fallen aus den Salzlösungen.

3. Erwärmt man nach *Guglielmo* Atropin mit konz. Schwefelsäure, so tritt Geruch nach Orangenblüten auf. (*Dragendorff* vergleicht den Geruch mit dem der Blüten von *Prunus Padus*, *Otto* mit dem der *Spiraea Ulmaria*.) Schärfere tritt der Geruch hervor (*Dragendorff*), wenn man das Alkaloid in ein auf 150° erhitztes Gemisch von konz. Schwefelsäure und Kaliumdichromat einträgt und darauf einige Tropfen Wasser einspritzt. *Brunner* empfiehlt Atropin mit einigen Krystallen Chromsäure so lange zu erwärmen, bis die Chromsäure zu grünem Chromoxyd reduziert ist.

4. Löst man nach *Vitali* Atropin in einem Schälchen in einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, dampft im Wasserbade ab und giebt zu dem erkalteten farblosen Rückstand einige Tropfen einer zehnpromzentigen Lösung von Aetzkali in abs. Alkohol, so tritt prachtvoll violette Färbung ein, die bald in kirschrot übergeht.

Brucin.

1. Das Brucin, $C^{23}H^{26}N^2O^4 \cdot 4H^2O$, eines der beiden Strychnosalkaloide, bildet monokline Tafeln oder glänzende federartige Krystalle oder ein krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack. In Wasser schwer löslich, in Weingeist, selbst in absolutem Alkohol löslich. Bildet bitter schmeckende Salze, aus denen es durch Alkalien gefällt und dann in Aether übergeführt werden kann.

2. Durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure wird das Brucin aus seinen Lösungen gefällt.

3. Konz. Salpetersäure färbt Brucin rot bis blutrot, die Farbe geht durch Orange in Gelb über. Giebt man zur gelben Lösung Zinnchlorür, so tritt prachtvoll rotviolette Färbung ein.

4. Brucin löst sich in konz. Schwefelsäure farblos; giebt man eine Spur Salpetersäure zu, so tritt blutrote Färbung ein, die bald in Gelb übergeht.

Chinin.

1. Das Chinin, $C^{20}H^{24}N^2O^3$, die wichtigste der Chinabasen, bildet feine, seideglänzende, oft büschelförmig ver-

einigte Nadeln; wird beim Verdunsten seiner Aetherlösung als amorphe weisse Masse erhalten. Ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich; geht aus seinen Salzen, durch Alkalien in Freiheit gesetzt, in Aether über. Schmeckt bitter; die wässerigen Lösungen sind linksdrehend und zeigen bei Gegenwart von Schwefelsäure schön blaue Fluorescenz.

2. Durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure werden die Lösungen gefällt.

3. Konz. Schwefelsäure löst farblos.

4. Giebt man zur Lösung eines Chininsalzes 1—2 cc nicht zu starkes Chlorwasser, so tritt zunächst keine Färbung ein; fügt man dann aber Ammoniak zu, so erfolgt intensiv smaragdgrüne Färbung (Thalleiochinreaktion). — Giebt man nach dem Zusatz des Chlorwassers 1 Tropfen Ferrocyankaliumlösung, dann einige Tropfen Ammoniak (nicht zu viel!) zu, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot.

Cocaïn.

1. Das Cocaïn, $C^{17}H^{21}NO^4$, das Alkaloid der Cocablätter (von Erythroxyton Coca), bildet farblose monokline Prismen von bitterlichem Geschmack, die Zungennerven betäubend; ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Bildet mit Säuren Salze, aus denen es durch Alkalien gefällt und in Aether übergeführt werden kann.

2. Mit Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure giebt das Cocaïn Fällungen.

3. Konz. Schwefelsäure löst das Cocaïn farblos; löst man in einem Reagiergläschen und erwärmt, so erhält man ein Sublimat von Benzoesäure und es tritt ein charakteristischer Geruch auf (nach Methylbenzoat?).

4. Giebt man zu einigen Tropfen einer nicht zu verdünnten Cocaïnlösung einige cc Chlorwasser, dann Palladiumchlorürlösung, so entsteht ein zinnoberroter Niederschlag, in Alkohol und Aether unlöslich, in Natriumthiosulfatlösung löslich (*Geithner*).

Codeïn.

1. Das Codeïn, $C^{18}H^{21}NO^3$, eines der wichtigeren Opiumalkaloide, krystallisiert aus Aether in kleinen Nadeln, aus Wasser in grossen Octaedern, besitzt bitteren Geschmack und löst sich in Wasser ziemlich leicht zu einer stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Geht aus alkalischer Lösung in Aether über. Bildet krystallinische, bitter schmeckende Salze.

2. Wird durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure gefällt.

3. Codeïn löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte farblos. Lässt man die Lösung tagelang stehen, so färbt sie sich bläulich; ebenso, aber rasch beim Erwärmen.

Erwärmt man die Lösung des Codeins in Schwefelsäure auf ca. 150° und fügt nach dem Erkalten etwas Salpetersäure zu, so färbt sie sich blutrot.

4. *Fröhde's* Reagens (vgl. p. 27) löst in der Kälte grünlich; die Lösung wird allmählich indigblau (*Dragendorff*).

5. Giebt man zur Lösung in konz. Schwefelsäure einige Tropfen konz. Rohrzuckerlösung, so färbt sie sich purpurrot (*Schneider*).

Colchicin.

1. Colchicin, $C^{23}H^{25}NO^6$, das giftige Alkaloid der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*), ist ein weisses bis gelbes amorphes Pulver von bitterem Geschmack, Fp. 145°. Löst sich leicht in Wasser mit gelber Farbe und hinterbleibt beim Verdunsten als gelber amorpher Rückstand. Leicht löslich in Weingeist; geht aus saurer wässriger Lösung in Aether oder Chloroform über. (Wird durch verdünnte Säuren in Colchicein, $C^{21}H^{23}NO^6$, übergeführt. Krystallinisches Alkaloid, das die gleichen charakteristischen Reaktionen zeigt, wie das Colchicin.)

2. Wird durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure auch aus verdünnter Lösung gefällt.

3. Giebt man zu Colchicin im Porzellanschälchen einige Tropfen konz. Salpetersäure (1,4 spez. G.), so tritt violette Färbung auf, die bald in braunrot übergeht. (Verdünnere Salpetersäure löst nur gelb; lässt man aber vorsichtig etwas konz. Schwefelsäure zufließen, so kommt an der Einflussstelle um den Schwefelsäuretropfen die violette Färbung vorübergehend zum Vorschein.) Verdünnt man mit Wasser und giebt nun zu der gelben Flüssigkeit Kali- oder Natronlauge, so tritt orange- bis ziegelrote Färbung ein (*Kubel*).

4. Colchicin löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; giebt man einen Tropfen Salpetersäure zu, so erhält man eine grün, blau, violett und endlich gelb gefärbte Mischung. Ist Gelbfärbung eingetreten, so macht Zusatz von Kalilauge ziegelrot.

Coniin.

1. Das Coniin, $C^8H^{17}N$, das giftige Alkaloid des Schierlings (*Conium maculatum*), ist eine ölige, farblose, an der Luft sich färbende und verharzende Flüssigkeit von unangenehem, angeblich an Mäuseharn erinnerndem Geruch. Löst sich in kaltem Wasser schwieriger als Nicotin; die wässrige, alkalisch reagierende Lösung trübt sich beim Erwärmen. Ist für sich und mit den Wasserdämpfen flüchtig. Bildet mit

Säuren Salze, aus denen es durch Alkalien in Freiheit gesetzt und in Aether übergeführt werden kann.

2. Durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure wird Coniin aus etwas konzentrierteren Lösungen gefällt.

3. Löst man Coniin in verdünnter Salzsäure und verdampft auf dem Wasserbade, so hinterbleibt das salzsaure Salz krystallinisch. Betrachtet man sofort das Salz unter dem Mikroskop, so beobachtet man nadel- oder säulenförmige Krystalle, die zu Drusen sternförmig zusammengelagert oder balkengerüstartig in einander gewachsen, mitunter auch dendritisch, moos- oder schilffartig sind (*Dragendorff, Zalewsky*). (Die Krystalle zeigen bei Betrachtung in polarisiertem Licht schönes Farbenspiel und sind dadurch am sichersten von Salmiakkrystallen zu unterscheiden. — Salzs. Coniin ist in Alkohol löslich, Salmiak dagegen unlöslich).

4. Uebergießt man Coniin mit Wasser und fügt Chlorwasser zu, so entsteht ein weisser, in Salzsäure leicht löslicher Niederschlag.

Digitalin.

1. Das käufliche „Digitalin“, aus den Blättern des roten Fingerhutes (*Digitalis purpurea*) nach verschiedenen Vorschriften dargestellt, ist ein je nach der Bereitungsweise wechselndes Gemenge verschiedener Glucoside (nach *Schmiedeberg* Digitalin, Digitalein, Digitoxin, Digitonin und Spaltungsprodukte). Diese „Digitaline“ lösen sich in Wasser zu einer farblosen schäumenden Flüssigkeit und zeigen gegen Reagentien folgendes Verhalten. Digitalin geht aus saurer Lösung in Aether über.

2. Löst man Digitalin in konz. Schwefelsäure, so löst es sich mit rötlichbrauner Farbe, die allmählich in kirschrot übergeht. Giebt man in die Lösung des Digitalins in der Säure dagegen wenig Bromwasser, so tritt violett-rötliche Färbung ein, etwa der Färbung der Blütenblätter der *Digitalis purpurea* entsprechend. (Man nehme nicht zu viel Bromwasser! *Grandeau'sche* Reaktion.)

3. Löst man Digitalin und etwas gereinigte Galle (*Fel tauri dep.*) in Wasser oder verd. Weingeist und fügt konz. Schwefelsäure zu, so tritt rote Färbung ein. (Tritt diese *Brunner'sche* Reaktion nicht infolge der Erwärmung beim Zumischen der Säure freiwillig ein, so erwärme man gelinde auf 60—80°.)

4. Erwärmt man Digitalin mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt der eigentümliche, süßliche Geruch des Digitalisaufgusses auf.

5. Zur Unterscheidung der verschiedenen Digitalisstoffe benutzt *Kiliani* eisenoxydhaltige Schwefelsäure (100 cc

reine konz. Schwefelsäure, 1 cc einer Lösung von Ferrisulfat, 5 gr auf 100 cc Wasser). Man übergießt einige Stäubchen der zu prüfenden Substanz mit 4—5 cc der Mischung und bringt mit Hilfe eines Glasstäbchens zur Auflösung. Digitalin (Dig. verum) färbt sich im ersten Moment intensiv goldgelb und löst sich dann mit roter Farbe; diese geht rasch in ein prachtvolles, beständiges Rotviolett über. (Digitaligenin liefert gleiche, aber intensivere Reaktion.) Digitoxin färbt zuerst ganz dunkel, dann entsteht schmutzig braunrote Lösung. (Digitoxigenin färbt die Säure langsam eigenartig rot und entwickelt starke Fluorescenz.) Digitonin (und Digitogenin) verursachen keine Färbung, höchstens schwachgelblichen Farbenton. — Kombiniert man diese Methode mit einer von Keller gegebenen Reaktion, d. h. löst Digitoxin in 3—4 cc. einer Mischung von 100 cc Eisessig und 1 cc der Ferrisulfatlösung und schichtet darunter das gleiche Volum eisenhaltiger Schwefelsäure, so entsteht sofort an der Grenze beider Schichten eine tief dunkle Zone; nach 2 Min. zeigt sich über dieser ein blauer Streifen und nach 30 Min. ist der ganze Eisessig indigblau gefärbt, während die Schwefelsäure sich so gut wie nicht färbt. (Digitoxigenin giebt die Reaktion nicht.) Digitalin (und Digitaligenin) färben nur die Schwefelsäure, wie oben angegeben. Das Gemenge beider Glucoside färbt die Schwefelsäure rotviolett und gleichzeitig den Eisessig indigblau. Digitonin und Digitogenin rufen auch hier keinerlei Reaktion hervor.

Morphin.

1. Das Morphin. $C^{17}H^{19}NO^3$, das wichtigste der Opiumalkaloide, bildet glänzende Nadeln oder rhombische Prismen, in Wasser schwer löslich, leichter löslich in Weingeist; wird von Aether in krystallisiertem Zustande nicht aufgenommen, dagegen von Amylalkohol und Chloroform (besonders bei Gegenwart von Alkohol). Löst sich in Aetzalkalien und wird aus diesen Lösungen durch Chlorammonium abgeschieden. Besitzt bitteren Geschmack.

2. Morphin wird durch Jodjodkalium und Phosphormolybdänsäure gefällt; Gerbsäure bewirkt höchstens schwache Trübung.

3. Aus einer Lösung von Jodsäure setzt Morphin Jod in Freiheit. Giebt man deshalb zu einer Morphinlösung etwas Jodsäure (oder eine mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumjodat), dann (farblosen) Schwefelkohlenstoff oder Chloroform und schüttelt gelinde, so färben sich diese durch Aufnahme des Jodes rot.

4. Giebt man zu einer Spur Morphin einige Tropfen Formalin-Schwefelsäure (Mischung von 2 Tropfen Form-

aldehydlösung und 3 cc. konz. Schwefelsäure), so tritt schöne Violettfärbung ein.

5. Morphin löst sich in konz. Salpetersäure mit blutroter Färbung, die allmählich in Gelb übergeht und dann durch Zinnchlorür nicht violett gefärbt wird.

6. Morphin löst sich in konz. Schwefelsäure farblos; erwärmt man die Lösung $\frac{1}{2}$ St. lang auf dem Wasserbad, so geht unter Auftreten eines Stiches ins Rötliche das Morphin in Apomorphin über. Giebt man nun nach dem Erkalten eine Spur Salpetersäure zu, so tritt violette Färbung ein, die in dunkles Blutrot übergeht (*Husemann*).

7. Löst man nach *Pellagri* Morphin in 1—1,5 cc rauchender Salzsäure, fügt einige Tropfen konz. Schwefelsäure zu und dunstet im Wasserbade ein, so tritt unter Apomorphinbildung purpurrote Färbung ein. Giebt man nun wieder eine Kleinigkeit Salzsäure zu und versetzt mit Natriumbicarbonat bis zur Neutralität oder schwachen Alkaleszenz, dann etwas alkoholische Jodlösung, so tritt smaragdgrüne Färbung ein. Schüttelt man jetzt mit Aether und lässt absitzen, so zeigt sich die Aetherschicht purpurrot gefärbt.

8. Löst man Morphin in einer Spur verdünnter Salzsäure, verdunstet auf dem Wasserbade und giebt zum so erhaltenen neutralen salzs. Salz etwas Eisenchloridlösung, so tritt Blaufärbung ein. Es ist frisch bereitete, möglichst neutrale und genügend verdünnte Eisenchloridlösung langsam in kleinen Mengen zuzusetzen.

Narceïn.

1. Das Narceïn, $C^{23}H^{27}NO^3$, eines der Opiumalkaloide, bildet lange, seidenglänzende Nadeln oder rhombische Prismen, in kaltem Wasser und Weingeist wenig, leichter beim Erwärmen löslich. In Kalilauge löslich; unlöslich in Aether. In Amylalkohol und Chloroform löslich, lässt es sich doch seinen Lösungen nur zum Teil durch Ausschütteln entziehen.

2. Narceïn giebt mit Jodjodkalium und Phosphormolybdänsäure, auch mit Gerbsäure Fällungen.

3. Konz. Schwefelsäure löst Narceïn graubraun; die Lösung färbt sich beim Erhitzen blutrot (langsam auch bei gewöhnlicher Temperatur).

4. Durch Jodwasser wird Narceïn (ähnlich wie Stärke) intensiv blau gefärbt (*Dragendorff*).

5. Fällt man eine Narceïnlösung mit einer Lösung von Kaliumzinkjodid, so erhält man lange weisse Nadeln, die sich bald unter Zersetzung und Jodabspaltung blau färben. Enthält die Lösung des Reagens schon von vornherein freies Jod, so fällt der Niederschlag direkt blau aus (*Dragendorff, Stein*).

Narcotin.

1. Das Narcotin, $C^{22}H^{29}NO_7$, ist nächst dem Morphin das wichtigste der im Opium enthaltenen Alkaloide; kristallisiert in Prismen oder Nadeln ohne charakteristischen Geschmack. In kaltem Wasser fast unlöslich, auch in heissem Wasser sehr schwer löslich; die Lösung reagiert neutral. Löst sich in verdünnten Säuren (ausser Essigsäure); aus den wenig beständigen Salzen wird es durch Alkalien gefällt und geht dann in Aether über.

2. Durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure wird das Narcotin gefällt.

3. Gegen Schwefelsäure verhält sich Narcotin folgendermassen (*Husemann, Dragendorff, Couerbe*): Löst man in der Kälte in konz. Schwefelsäure und lässt die Lösung stehen, so wird sie gelb, dann rötlich und zuletzt (nach Tagen) blaurosa (himbeerfarben). Giebt man nach 1—2 Stunden wenig Salpetersäure zu, so tritt Rotfärbung ein. Löst man Narcotin in verdünnter Schwefelsäure (1:5) und verdunstet langsam, so erhält man einen roten Rückstand, der durch eine Spur Salpetersäure deutlich violett wird. Erwärmt man stärker (ca. 200°), so färbt sich auch ohne Salpetersäure die Flüssigkeit tief violettrot.

4. *Fröhde's* Reagens (konz. Schwefelsäure, die pro cem 1 cg Natriummolybdat enthält) löst grün. Nimmt man pro cem SO_4H_2 5 cg Molybdat, so geht die grüne Färbung bald in prachtvolles Kirschrot über (*Dragendorff*).

Nicotin.

1. Das Nicotin, $C^{10}H^{14}N^2$, das giftige Alkaloid der Tabaksblätter (von *Nicotiana Tabacum* etc.), ist eine ölige farblose, an der Luft gelb werdende und verharzende Flüssigkeit von ätherischem, an Tabak erinnerndem Geruch, in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung färbt Curcumapapier braun; sie trübt sich nicht beim Erwärmen. Ist für sich und mit den Wasserdämpfen flüchtig. Bildet mit Säuren Salze; setzt man aus diesen das Alkaloid durch Natronlauge in Freiheit, so geht es beim Schütteln der Flüssigkeit mit Aether in diesen über.

2. Durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure wird Nicotin auch aus verdünnten Lösungen gefällt.

3. Löst man Nicotin in verdünnter Salzsäure und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, so hinterbleibt das salzsaure Salz als firnissartige, amorphe Masse (*Dragendorff* und *Zalewsky*).

4. Giebt man zu einer ätherischen Nicotinlösung eine ätherische Jodlösung, so scheiden sich rubinrote, dunkelblau

schillernde Nadeln aus, die sog. *Roussin'schen* Krystalle. (Diese Reaktion tritt nach *Dragendorff* in Lösungen 1 : 500 ein, wenn auch erst im Verlaufe von vier Stunden.)

Pikrotoxin.

1. Pikrotoxin, $C^{30}H^{34}O^{13}$ (?) (Verbindung von Pikrotoxinin $C^{16}H^{16}O^6$ und Pikrotin $C^{15}H^{18}O^7$ oder ein Gemenge beider), der giftige Bitterstoff der Kokkelskörner (der Früchte von *Menispermum* oder *Anamirta Cocculus*), bildet stark bitter schmeckende Krystalle und scheidet sich aus seiner Lösung in Wasser oder Alkohol in farblosen, biegsamen, seideglänzenden Nadeln ab, die meist büschelförmig gruppiert sind. Geht aus saurer Lösung in Aether und Chloroform über.

2. Wird durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Gerbsäure aus seinen Lösungen nicht gefällt.

3. Giebt man zu Pikrotoxin einige Tropfen Natronlauge, worin es sich leichter löst als in Wasser, dann etwas *Fehling'sche* Lösung und erwärmt gelinde, so scheidet sich gelbes bis rotes Kupferoxydul aus.

4. Konzentrierte Schwefelsäure färbt zunächst orangerot und löst dann gelb. Giebt man etwas Kaliumdichromat zu, so tritt bräunliche Färbung ein, die schliesslich in Grün übergeht.

5. Mischt man nach *Langley* mit der dreifachen Menge Salpeter, durchfeuchtet dann mit Schwefelsäure und fügt schliesslich überschüssige konz. Kali- oder Natronlauge zu, so tritt rötlichgelbe bis ziegelrote Färbung ein.

Strychnin.

1. Das Strychnin, $C^{21}H^{22}N^2O^2$, eines der beiden Strychnosalkaloide, äusserst giftig, von intensiv bitterem Geschmack, bildet glänzende rhombische Säulen oder ein körnig krystallinisches Pulver. In Wasser fast unlöslich, in Weingeist löslich, in absolutem Alkohol fast unlöslich. Bildet Salze von äusserst bitterem Geschmack, aus denen es durch Alkalien gefällt und dann in Aether aufgenommen werden kann.

2. Durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Gerbsäure wird das Strychnin gefällt.

3. Salpetersäure wird durch Strychnin nur gelb gefärbt.

4. Strychnin löst sich in konz. Schwefelsäure farblos; trägt man einige Körnchen Kaliumdichromat in die Lösung ein, so bilden sich von den Krystallen ausgehend violette bis blaue Streifen in der Flüssigkeit (*J. Otto*). — Man kann auch aus der Lösung eines Strychninsalzes durch

Kaliumdichromatlösung das Strychnin als Chromat fällen und dieses Salz dann noch feucht in konz. Schwefelsäure eintragen. (Ebenso verhält sich die durch Ferricyankalium gefällte Ferricyanverbindung des Strychnins.)

Veratrin.

1. Das Veratrin, $C^{32}H^{49}NO^9$, ist der alkaloidische, giftige Bestandteil der Sabadillsamen (von *Schoenocaulon officinale*); es besteht aus zwei isomeren, schwer trennbaren Alkaloiden, dem krystallisierbaren in Wasser unlöslichen Cevadin und dem amorphen in Wasser löslichen Veratridin. Besitzt brennend scharfen Geschmack; ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Bildet mit Säuren Salze, aus denen es durch Alkalien in Freiheit gesetzt und dann in Aether aufgenommen werden kann. Greift die Schleimhäute an und reizt zum Niesen.

2. Veratrin wird durch Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure aus seinen Lösungen gefällt.

3. Veratrin löst sich in konz. Schwefelsäure gelb, die Farbe geht allmählich durch Orange in Kirschrot über. Giebt man zur gelben Lösung etwas Bromwasser, so tritt sofort die Rotfärbung ein. — Erwärmt man die Lösung in Schwefelsäure, so färbt sie sich rasch kirschrot.

4. Löst man Veratrin in kochender konz. Salzsäure, so entsteht eine prachtvoll rote Lösung, deren Färbung sich lange erhält (*Trapp*).

5. Mischt man Veratrin nach *Weppen* mit der 2—4-fachen Menge Zucker und durchfeuchtet mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure, so färbt sich das Gemisch zuerst gelb, dann grün, schliesslich blau.

6. Nach *Vitali* bleibt beim Verdunsten der Lösung in Salpetersäure ein gelber Rückstand, der mit alkoh. Kalilauge sich rotviolett bis orangerosa färbt.

VII. Nachweis der anorganischen Gifte.

Will man in den nach pag. 10 und 11 erhaltenen Dextrinfällungen und Filtrerrückständen, resp. überhaupt in Speiseresten, Contentis etc. die Metallgifte nachweisen, so sind sie zunächst zur Zerstörung der organischen Substanz mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium zu oxydieren.

Man versetze die eventuell genügend zerkleinerte Substanz — nachdem man gegebenen Falles durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade den anhaftenden Alkohol verjagt hat — mit reiner Salzsäure, so dass diese etwa der vorhandenen (trocken gedachten) Substanz an Gewicht gleichkommt. Sollte die Flüssigkeit hiedurch nicht dünnflüssig werden, so ist

destilliertes Wasser zuzufügen. Das Gemisch wird in einen Kolben gebracht, der kalten Flüssigkeit (nach *Dragendorff*) auf je ca. 360 g 6—8 g Kaliumchlorat zugefügt und nun auf dem Wasserbade erwärmt; bei dem so allmählich erfolgenden Warmwerden der Mischung wirkt das Chlor ganz besonders energisch zerstörend. Später — sobald ein Dunkelwerden der Flüssigkeit anzeigt, dass alles Salz verbraucht und noch weiterer Zusatz erforderlich ist — füge man je etwa 2 g zu. Das verdunstende Wasser ist von Zeit zu Zeit zu ersetzen. Ist die Oxydation vollendet, d. h. bleibt die Flüssigkeit weingelb, so erwärmt man, ebenfalls unter Ersatz des verdunstenden Wassers, bis zur Verjagung des Chlors, filtriert heiss ab und wäscht mit heissem Wasser nach.

Man hat nun im Allgemeinen die Metalle als Chloride in der Lösung, Arsen als Arsensäure; Chlorblei ist in heissem Wasser löslich, kann aber, wenn in grösseren Mengen vorhanden, beim Erkalten auskrystallisieren; Chlorsilber wird zum grössten Teile ungelöst hinterbleiben, geht aber unter Umständen z. T. in die Lösung über. Ungelöst könnten sich ferner im Filtrerrückstande finden schwefels. Blei und schwefels. Baryum. Von sonstigen Elementen sind hier zu berücksichtigen: Kupfer, Quecksilber, Zinn; dann Antimon und Wismuth (diese beiden wegen Verwendung ihrer Verbindungen als Arzneimittel), ferner Zink und Chrom.

a) **Prüfung des Filtrerrückstandes auf Silber, Blei und Baryum.**

Der Rückstand kann, wie erwähnt, Chlorsilber, Chlorblei, schwefels. Blei und schwefels. Baryum, ausserdem aber Fett, unzerstörte Reste organischer Substanz, Papierfasern etc. enthalten. Man äschere ihn nach dem Trocknen samt Filter vorsichtig in einem Porzellantiegel ein und schmelze die nun hinterbleibende kohlige Masse mit einem Gemenge von Salpeter und Natriumcarbonat, das man in Portionen langsam zusetzt, damit die Reaktion nicht zu heftig wird; es könnte sonst Detonation eintreten. Die Schmelze weicht man in Wasser auf, leitet — zur Fällung etwa noch gelösten Bleicarbonates — Kohlensäure in die Lösung, lässt absitzen und prüft nun den Bodensatz, nachdem man ihn bis zum Verschwinden der Salzsäure-, bzw. Schwefelsäurereaktion durch Dekantieren ausgewaschen hat.

War im ursprünglichen Lösungsrückstand Silber als Chlorsilber vorhanden, so ist dies nun reduziert und man findet Silberkügelchen oder gewöhnlich graue Silberflitterchen. Man löst diese in Salpetersäure und prüft zunächst mit Salzsäure (es fällt Chlorsilber, in Ammoniak löslich) und führt gegebenenfalls auch weitere Reaktionen aus. Zu quantitativer Bestimmung kann man das Chlorsilber in bekannter Weise wägen.

Ist der Bodensatz nicht metallisch grau, sondern weiss, so handelt es sich um Blei oder Baryum, die in Form der Carbonate vorliegen. Ihre Unterscheidung bietet keine Schwierigkeiten: man löse in wenig verdünnter Salpetersäure und prüfe zunächst eine kleine Probe mit Schwefelwasserstoff. Entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei, so fälle man zu weiterer Konstatierung einen zweiten Teil der Lösung mit Salzsäure (Niederschlag von Chlorblei), den Rest fälle man mit Schwefelsäure. Es fällt schwefels. Blei, dessen Löslichkeit in basisch weins. Ammon man zu weiterer Charakterisierung benutzt. — Quantitativ bestimmt man Blei (durch Fällen als Sulfid, Oxydation des Sulfides mit Salpetersäure, Verdampfen und Abrauchen mit Schwefelsäure) als Sulfat.

Giebt bei obiger Prüfung Schwefelwasserstoff keine Fällung, so konstatierte man Baryum durch seine Fällbarkeit mit Ammoncarbonat, resp. mit Schwefelsäure. Eine Probe der salpeters. Lösung kann man auch am Platindraht auf die charakteristische Färbung der nicht leuchtenden Flamme prüfen. — Quantitative Bestimmung als Sulfat.

b) **Trennung** der vom unlöslichen Rückstand abfiltrierten Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Durch die hinreichend verdünnte Lösung, die sich in einem Kolben auf dem Wasserbad befindet, leitet man unter gelindem Erwärmen (auf ca. 70°) einen langsamen Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas (vgl. pag. 2). Man lässt, wenn man längere Zeit eingeleitet hat, unter fortwährendem Einleiten erkalten und dann gut verschlossen 12–24 Stunden lang stehen. Sollte die Flüssigkeit nach dieser Zeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechen, so wiederholt man das so lange, bis die Flüssigkeit nach dem Stehen noch stark nach dem Gase riecht.

Entsteht ein dunkler Niederschlag, so ist wohl Kupfer, Blei, Wismuth oder Quecksilber (auch Silber) vorhanden. Ist der Niederschlag nicht dunkel gefärbt, so dürften die genannten Metalle nicht vorhanden sein; es werden wohl nur Antimon, Zinn oder Arsen sich im Niederschlage finden. (Ein geringer Niederschlag bildet sich übrigens fast immer.)

Der Schwefelwasserstoffniederschlag wird auf einem nicht zu grossen Filter (60mm Radius) gesammelt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird, gegebenen Falls durch Eindampfen konzentriert, nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. w., bis eben Alles gefällt ist.

Der aus Schwefelmetallen bestehende Niederschlag wird noch feucht mit warmem gelbem Schwefelammonium, das mit etwas ammoniakhaltigem Wasser verdünnt ist, behandelt. Es gehen (neben organischer Substanz) in Lösung:

Arsen als Ammoniumthioarseniat, $\text{AsS}^4(\text{NH}^4)^3$,
 Antimon als Ammoniumthioantimoniat, $\text{SbS}^4(\text{NH}^4)^3$,
 Zinn als Ammoniumthiostannat. $\text{SnS}^3(\text{NH}^4)^2$, ferner z.
 Teile

Kupfer als $\text{Cu}^2\text{S}^7(\text{NH}^4)^2 = 2\text{CuS} \cdot (\text{NH}^4)^2\text{S}^5$.

Ungelöst bleiben:

Kupfer (z. T.), Quecksilber, Blei, Wismuth (und Silber) als Sulfide.

Wir haben also nun zu untersuchen die Schwefelammonlösung und den in Schwefelammonium unlöslichen Teil der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Sulfide.

c) **Untersuchung der Schwefelammonlösung.**

Die Trennung von Arsen, Antimon und Zinn wird, da in der Schwefelammonlösung organische Substanz wohl immer enthalten ist, am besten nach der *Meyer'schen* Methode durchgeführt. Es wird hierbei die organische Substanz, die schädlich wirkt, weggeschafft und auch eine sichere Trennung von Antimon und Arsen bewirkt. Die Methode beruht auf der Unlöslichkeit des pyroantimons. Natriums in Wasser bei Gegenwart von Alkali; Zinn kann als Zinnoxid leicht geschieden werden und arsens. Natrium ist leicht in Wasser löslich. Die Ausführung der Trennung geschieht in folgender Weise.

Die Schwefelammonlösung wird in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand wird mit höchst konzentrierter Salpetersäure übergossen und nun mit dieser behufs Oxydation abgedampft; dies wird erforderlichen Falls wiederholt, bis die Oxydation vollendet ist. Nun giebt man zum Rückstande zunächst Natronlauge zur Neutralisation, dann Natriumcarbonat und etwas Natronsalpeter, dampft die Masse in einem Porzellantiegel zur Trockne ab und erhitzt vorsichtig bis zum Schmelzen. Die anfangs braune Schmelze wird schliesslich hell erscheinen, wenn alle organische Substanz zerstört ist; andern Falls giebt man noch etwas Natronsalpeter zu.

Man nimmt die Schmelze in Wasser auf, wobei, wie erwähnt, Arsen als arsens. Natrium in Lösung geht, Antimon als Pyroantimoniat, $\text{Sb}^2\text{O}^7\text{H}^2\text{Na}^2$, ungelöst bleibt. Zinnoxid würde zum Teil direkt ungelöst hinterbleiben, zum Teil als zinn. Natrium in Lösung gehen: um alles Zinnoxid abzuscheiden, leitet man daher in die (eventuell trübe) Lösung der Schmelze Kohlensäure ein. Kupfer würde in der Lösung als schwarzes Oxyd suspendiert sein, ebenso kann sich Eisenoxyd suspendiert finden. Man trennt durch Filtration und prüft, wie folgt.

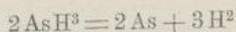
1) **Nachweis von Arsen.** (Verfahren von *Berzelius-Marsh.*)
 Die wie angegeben erhaltene Lösung des arsensauren Natriums enthält noch neben Carbonat und Sulfat auch Nitrit und Nitrat. Das Arsen soll nun später im *Marsh'schen*

Apparate in Form von Arsenwasserstoff entwickelt und erkannt werden; deshalb müssen zunächst salpetrige und Salpetersäure entfernt werden, welche die Bildung gasförmigen Arsenwasserstoffs verhindern. Man giebt zur Lösung vorsichtig reine verdünnte Schwefelsäure in genügendem Ueberschuss und dampft über einer Asbestplatte langsam ab, bis schliesslich Schwefelsäuredämpfe entweichen. Die nun verbleibende saure Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser und prüft sie im *Marsh'schen* Apparate. (Man verdünnt sie, falls man zweckmässig die qualitative mit der quantitativen Bestimmung vereinigen will, auf ein bestimmtes Volum und benutzt zu beiden Prüfungen gemessene Mengen der Lösung.)

Der *Marsh'sche* Apparat besteht aus einer zweihalsigen *Woulff'schen* Flasche mit Trichterrohr und Gasableitungsrohr. Letzteres ist mit einem Trockenrohr verbunden, das zur Hälfte mit Aetzkalkstücken, zur anderen Hälfte mit gekörntem Chlorcalcium beschickt ist. An dieses schliesst sich das Reduktionsrohr an. Dieses Reduktionsrohr ist hergestellt aus schwerschmelzbarem, bleifreiem Glase (von 6—8 mm lichter Weite); es ist an einer oder an zwei Stellen durch Ausziehen verengt und am Ende in einen aufsteigenden, in eine Spitze ausgezogenen Schenkel aufgebogen. (Die *Woulff'sche* Flasche kühlt man vorteilhaft durch Einstellen in ein Gefäss mit Wasser.)

Man giebt nun zunächst in die *Woulff'sche* Flasche reines Zink, gekörnt oder in Stücken, dann Wasser, bis das Trichterrohr unten abgesperrt ist. Nun lässt man durch das Trichterrohr verdünnte reine Schwefelsäure (1 T. Schwefelsäure, 3 T. Wasser) zufließen, um die Wasserstoffentwicklung einzuleiten. Ist man sicher, dass alle Luft verdrängt ist, so entzündet man den Wasserstoff an der Spitze des Reduktionsrohres und erhitzt dieses vor einer der Verengerungen bis zum beginnenden Erweichen. Lässt man nun eine Zeit lang (im Ernstfalle mindestens eine Stunde lang) unter fortgesetztem Erhitzen Wasserstoff durch das Rohr streichen, so darf, falls die verwendeten Reagentien rein sind, in der Verengung kein dunkler Belag, kein Spiegel entstehen; andernfalls wäre der Versuch mit reinen Materialien zunächst zu wiederholen. Sind die Materialien arsenfrei befunden, so lässt man einen kleinen Teil der zu prüfenden Flüssigkeit durch das Trichterrohr zufließen, indem man weiter erhitzt.

Ist in der Flüssigkeit Arsen enthalten, so mischt sich dem Wasserstoff Arsenwasserstoff bei; da dieser beim Glühen nach



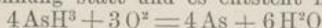
zerlegt wird, bildet sich nun, mehr oder weniger rasch, in der Verengung des Rohres ein glänzender schwarzbrauner bis schwarzer Arsen-Spiegel. (Bei ganz geringem Arsengehalt

der Flüssigkeit wird man eine grössere Menge zum Versuch verwenden und genügend lange abwarten müssen.)

Hat man den Spiegel erhalten, so stellt man das Erhitzen ein; die Wasserstoffflamme, der nun der Arsenwasserstoff zugeführt wird, färbt sich bald bläulich-weiss, indem dieser zunächst zu arseniger Säure verbrennt:



Kühlt man aber die Flamme durch Hineinhaltens eines Schälchens aus echtem Porzellan ab, so findet nur mehr partielle Verbrennung statt und es entsteht nach



metallisches Arsen, das sich als glänzend schwarzbrauner Arsenfleck auf dem Porzellanschälchen ablagert. Man stelle so in mehreren Schälchen sich Flecken her.

Sind auch die Flecken erhalten, so dreht man die Ausströmungsöffnung des Reduktionsrohres nach unten, löscht die Wasserstoffflamme, verbindet mit einem Gasleitungsrohrchen und lässt nun das Gas in (mit Salpetersäure angesäuerte) Silbernitratlösung treten. Es färbt sich bald die Lösung dunkel und scheidet sich nach



metallisches Silber aus, während arsenige Säure in Lösung geht.

(Dass man sich bei all diesen Versuchen vor dem Einatmen des stark giftigen Arsenwasserstoffs hüten muss, ist wohl selbstverständlich.)

Hat man so das Arsen als Spiegel und Fleck, sowie in Form von arseniger Säure erhalten, so stelle man zu weiterer Identifizierung noch folgende Versuche an:

Den Arsenfleck in dem einen Schälchen prüfe man auf sein Verhalten zu einer Lösung von unterchlorigs. Natrium; liegt wirklich Arsen vor, so wird der Fleck beim Betupfen mit der Lösung rasch verschwinden. (Antimon löst sich nicht.) — Betupft man einen zweiten Fleck mit Schwefelammonium, so löst er sich bei gelindem Erwärmen; verdunstet man nun die Lösung, so hinterbleibt gelbes Schwefelarsen. (Antimon würde orangerotes Schwefelantimon liefern.) — Schneidet man das Reduktionsrohr an der Stelle des Spiegels auseinander und hält den einen Teil mit einem Teil des Spiegels in eine kleine Flamme, so tritt der charakteristische Knoblauchgeruch auf. — Zu der durch Einleiten des Arsenwasserstoffs in die Silbernitratlösung erhaltenen, vom Niederschlage abfiltrierten, arsenigen Säure enthaltenden Lösung giebt man vorsichtig tropfenweise Ammoniak; es wird bei genauer Neutralisation sich gelbes arsenigs. Silber abscheiden. Besser überschichtet man die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit; es wird dann in der Berührungszone der gelbe Niederschlag auftreten.

Zur quantitativen Bestimmung dient der gemessene

Rest der teilweise zum qualitativen Nachweise benutzten Lösung. Man kann in derselben Arsen in bekannter Weise als Magnesiumammoniumarseniat fällen und nach Trocknen bei 105° dieses als $\text{AsO}^4\text{MgNH}^4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ wägen. Oder man reduziert die Lösung mit wässriger schwefliger Säure, fällt nach dem Verjagen der überschüssigen schwefligen Säure mit Schwefelwasserstoff das Arsen als Trisulfid, sammelt auf gewogenem Filter, wäscht mit Schwefelkohlenstoff aus und wägt nach dem Trocknen bei 100° .

2) **Nachweis von Zinn, Antimon und Kupfer.** Der beim Anziehen der Arsenschmelze eventuell hinterbleibende Rückstand kann enthalten Zinn als weisses Zinnoxid, Antimon als weisses pyroantimons. Natrium, endlich Kupfer als schwarzes Kupferoxyd.

Ist nach der Farbe des auf einem kleinen Filter gesammelten und ausgewaschenen Rückstandes Kupfer zu vermuten, so löst man die in der Regel geringe Menge desselben in einigen Tropfen Salpetersäure und prüft die Lösung in bekannter Weise mit Ammoniak, das Blaufärbung hervorrufen wird. (Diese Lösung vereinigt man mit der an anderer Stelle zu findenden Hauptmenge, wenn der quantitative Versuch mit dem qualitativen verbunden werden soll.)

Ist der Rückstand weiss, also auf Zinn und Antimon zu prüfen, so äschert man samt dem Filter im Porzellantiegel ein; zur hinterbleibenden Asche giebt man etwas Cyankalium und erhitzt im Tiegel bis zum beginnenden Glühen. Es entsteht so metallisches Zinn oder Antimon, das man nach dem Aufweichen der Schmelze sammelt. Es kann dann das Metall nach dem Trocknen gewogen werden, wodurch man in bequemster Weise die quantitative Bestimmung mit dem Nachweis verbinden kann.

Man erwärmt nun das Metall mit etwas Salzsäure: ist es Zinn, so geht es als Zinnchlorür leicht in Lösung. In der Lösung weist man es durch die bekannten Reaktionen nach. Ein Teilchen der Lösung versetzt man mit etwas Quecksilberchloridlösung: es entsteht zunächst weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür, der allmählich, besonders bei Zusatz von etwas mehr Zinnlösung in graues, fein verteiltes metallisches Quecksilber übergeht. Einen andern Teil der Zinnlösung fällt man mit Schwefelwasserstoff: es fällt schwarzes Zinnsulfür. Löst man dies in wenig schwach gelbem Schwefelammonium und fällt wieder mit Salzsäure, so schlägt sich nun gelbes Zinnsulfid nieder.

Antimon ist in Salzsäure unlöslich; giebt man aber einige Tropfen Salpetersäure zu und erwärmt wieder, so löst es sich zu Antimonchlorür (oder Chlorid). Verjagt man überschüssige Salpetersäure durch längeres gelindes Erwärmen, und giebt zu einem Teile der Lösung Wasser, so fällt basisches

Antimonchlorür (oder Pyroantimonsäure) aus. In einen zweiten Teil der Lösung leitet man Schwefelwasserstoff: es entsteht der bekannte orangefarbene Niederschlag von Antimonsulfür (oder Sulfid).

d. Untersuchung des in Schwefelammon unlöslichen Teils des Schwefelwasserstoff-Niederschlags.

Dieser unlösliche Rückstand kann, wie erwähnt, enthalten: Blei, Kupfer, Wismuth, Quecksilber, auch Silber als Sulfide.

Man behandelt den Niederschlag — am besten nachdem man ihn, wenn möglich, vom Filter abgespült hat — mit mässig konzentrierter Salpetersäure unter gelindem Erwärmen: die Sulfide von Blei, Kupfer, Wismuth und Silber gehen als Nitrate in Lösung, Quecksilbersulfid bleibt ungelöst zurück.

Bleibt deshalb hier ein schwarzer Rückstand von Quecksilbersulfid, so löst man dies in der Salpetersäure nach Zusatz von Salzsäure als Chlorid auf; die Lösung befreit man durch (eventuell wiederholtes) Abdampfen auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne von Salpetersäure und prüft nun in bekannter Weise mit Zinnchlorür. Man giebt dies zur Lösung und wird sehen, dass zunächst der weisse Niederschlag von Quecksilberchlorür, dann bei weiterem Zusatz der graue Niederschlag von metallischem Quecksilber entsteht. — Zur quantitativen Bestimmung kann man so das Quecksilber aus der ganzen Menge der Lösung fällen, in einem gewogenen Porzellantiegelchen sammeln, durch Decantation (unter Zusatz von Salzsäure) sorgfältig auswaschen und nach dem Trocknen bei gelinder Wärme wägen. — Besser löst man das gefällte Quecksilber (nach sorgfältigem Auswaschen durch Dekantieren) wieder in Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure auf, verjagt, wie oben, die Salpetersäure, vereinigt das Quecksilberchlorid mit der Hauptlösung, fällt als Sulfid, sammelt dies auf einem bei 100° getrockneten Filter, wäscht mit Schwefelkohlenstoff in bekannter Weise aus, trocknet bei 100° und wägt.

Hat sich der Niederschlag in der Salpetersäure gelöst, so prüft man zunächst mit Schwefelsäure auf Blei. Entsteht ein Niederschlag, so sammelt man diesen — nach völliger Ausfällung der ganzen Lösung — zur quantitativen Bestimmung auf einem Filterchen, äschert dies samt Niederschlag im gewogenen Porzellantiegel ein, raucht den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure und dann mit etwas Schwefelsäure ab, glüht und wägt. (Sollte beim Lösen des ursprünglichen Schwefelbleiniederschlags in Salpetersäure sich etwas unlösliches Bleisulfat gebildet haben, so wäre dies bei der quantitativen Bestimmung mit beizuziehen.) — Zur weiteren Konstatierung des Bleies kann man den Rückstand von Bleisulfat in bekannter Weise durch Alkalicarbonat zersetzen,

das erhaltene Bleicarbonat in Salpetersäure lösen und diese Lösung mit Kaliumchromat, Jodkalium etc. prüfen.

Bringt Schwefelsäure keinen Niederschlag hervor, so prüft man die Flüssigkeit weiter mit Salzsäure: es kann Chlorsilber ausfallen. (S. oben pag. 30.)

Entsteht durch Salzsäure ebenfalls keine Fällung, so giebt man nun Ammoniak im Ueberschuss zu. Entsteht ein weisser Niederschlag, so ist wohl Wismuth vorhanden; man überzeuge sich durch Lösen desselben in wenig Salzsäure und Zusatz von Wasser: es muss eine Fällung von basischem Chlorwismuth entstehen. — Da der durch Ammoniak entstehende Niederschlag häufig Spuren von Eisen enthält, auch wohl etwas hieher verschlepptes Calciumphosphat enthalten kann, löse man zur quantitativen Bestimmung in verdünnter Salzsäure und fälle mit Schwefelwasserstoff als Wismuthsulfid; dies löse man in verdünnter Salpetersäure, fälle mit Ammoniak Wismuth als Hydroxyd und führe es schliesslich in Wismuthoxyd über.

Ist Kupfer vorhanden, so wird nach Zusatz von Ammoniak zur Lösung die bekannte Blaufärbung eintreten, kann aber leicht — da hier Eisen und organische Substanzen wohl nie fehlen — auch Eisen in Lösung bleiben, d. h. die Lösung durch Ammoniak missfarbig werden. In diesem Falle verfähre man folgendermassen: Man säure die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure an und fälle mit Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbade aus; das gefällte Schwefelkupfer sammle man auf einem Filter und wasche aus. Es wird dann mit dem Filter zur Zerstörung der organischen Substanz eingeäschert, der Rückstand in Salpetersäure aufgenommen und die nun erhaltene Lösung wieder mit Ammoniak versetzt: Eisen wird jetzt als Hydroxyd gefällt, Kupfer dagegen an der Blaufärbung der Lösung erkannt werden. — Zur quantitativen Bestimmung fällt man Kupfer als Sulfid und bestimmt dies entweder in bekannter Weise durch Glühen im *Rose'schen* Tiegel, oder äschert das Sulfid samt Filter ein, löst in Salpetersäure, fällt mit Natronlauge unter Zusatz von etwas reinem Traubenzucker, sammelt den Niederschlag, wäscht aus, glüht und wägt schliesslich als Kupferoxyd.

e. Prüfung des Filtrates vom Schwefelwasserstoffniederschlage (Nachweis von Zink, Chrom und Baryum).

Zur Prüfung auf Baryum, das sich hier noch finden könnte, versetzt man einen Teil der frisch filtrierten, noch klaren Lösung mit Alkalisulfatlösung. Ist Baryum vorhanden, so entsteht ein Niederschlag von Baryumsulfat. Man fälle völlig aus und behandle des Weiteren den Niederschlag, wie früher (pag. 30) für das bei der Oxydation mit Kaliumchlorat unlöslich gebliebene Baryumsulfat angegeben wurde, d. h. man zerlege ihn mit Natriumcarbonat und Salpeter u. s. w.

Ob Chrom vorhanden ist, wird sich wohl aus der Färbung, bezw. dem Farbumschlag durch Reduktion der Chromsäure beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ergeben haben. Zum Nachweise dampfe man die Lösung ein, mische den Rückstand mit Potasche und Salpeter und trage das Gemisch in einzelnen Portionen in einen Porzellantiegel ein, in dem man es zum Schmelzen erhitzt. Es entsteht aus dem Chromoxyd chroms. Kalium unter Gelbfärbung der Schmelze. Die Schmelze laugt man mit Wasser aus und filtriert die Lösung vom Ungelösten (Eisenoxyd u. s. w.) ab.

Enthält diese Lösung Chrom, so ist sie gelb gefärbt; sättigt man die Lösung mit Essigsäure und setzt Bleiacetlösung zu, so fällt gelbes Bleichromat (neben Sulfat). — Zur quantitativen Bestimmung verfährt man nach *Otto* in der Weise, dass man den Sulfat enthaltenden Bleichromatniederschlag auswäscht und in einem Kölbchen mit Salzsäure und Alkohol erwärmt. Ist Reduktion des Chromates zu Chromchlorid eingetreten, so erwärmt man die Flüssigkeit, ohne das ungelöste Sulfat zu entfernen, mit etwas Schwefelsäure, um Chrom- und Bleichlorid in die Sulfate überzuführen, verjagt Salzsäure und Alkohol, filtriert vom Bleisulfat ab und fällt nun das Chrom durch Ammoniak als Hydroxyd, um dies schliesslich als Oxyd zu wägen.

Vermutet man in der Lösung nicht Chrom, sondern Zink, so giebt man nach *Otto* zu derselben Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und dann Schwefelammonium. Es fällt Schwefeleisen, Calciumphosphat etc., sowie eventuell vorhandenes Zink als Zinksulfid aus. Man lässt den Niederschlag sich scheiden und giebt dann verdünnte Essigsäure zu. Die Phosphate, sowie die Hauptmasse des Schwefeleisens lösen sich, Zinksulfid bleibt (eisenhaltig) zurück. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und samt Filter in einem Porzellantiegelchen eingäschert. Den hier verbleibenden Rückstand löst man in Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, neutralisiert die Lösung mit Natriumbicarbonat, giebt dann essigs. Natrium und etwas Essigsäure zu und erhitzt nun zum Sieden. Es wird sich die Flüssigkeit beim Zusatz des essigs. Natriums meist rot färben (Bildung neutralen Eisenacetates) und sich beim Kochen meist ein geringer rotbrauner Niederschlag (basisches Eisenacetat) bilden. Man filtriert vom Niederschlage heiss ab und leitet in das farblose Filtrat Schwefelwasserstoff ein: ist Zink vorhanden, so fällt weisses Zinksulfid aus. Dies sammelt man und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Mit der Lösung des Schwefelzinks stellt man die üblichen Zinkreaktionen an (Fällung und Wiederauflösung durch Natronlauge, Fällung der alkalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff). — Zur quantitativen Bestimmung kann man das Zinksulfid nach Einäscherung in etwas Säure lösen und nach Fällung als basisch Zinkcar-

bonat (durch Natriumcarbonat) als Zinkoxyd wägen.

(Will man auf Zink und Chrom prüfen, d. h. liegen keine speziellen Anzeichen vor, so teile man die Lösung in 2 Teile, prüfe den einen auf Chrom, den andern auf Zink, wie angegeben.)

VIII. Quantitative Bestimmung der anorganischen Gifte.

Es ist in Obigem bereits stets an geeigneter Stelle die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung bei den einzelnen Giften betont worden. Dabei ist angenommen worden, dass dieselbe Hand in Hand mit dem qualitativen Nachweise gehe. Dies setzt natürlich voraus, dass alle Operationen beim ganzen Gange ohne Verluste, unter richtigem Ausfällen u. s. w. vorgenommen werden. Vielfach dürfte es — besonders bei Uebungsanalysen — besser und einfacher sein, die quantitative von der qualitativen Bestimmung zu trennen. Hierüber einige weitere Angaben!

Silber fällt man, wenn es in Lösung vorliegt, mit Salzsäure als Chlorsilber, löst dies wieder in Ammoniak und fällt dann mit Salpetersäure aufs Neue als Chlorsilber aus, das in üblicher Weise gewogen wird. — Liegen feste Massen, Contenta etc. vor, so oxydiert man mit Salzsäure und Kaliumchlorat, unter Vermeidung grösseren Ueberschusses an Salzsäure; es bleibt, wie erwähnt, Silber als Chlorsilber im Rückstand, das man nach pag. 30 mit Soda und Salpeter schmelzt: das so erhaltene Silber kann man direkt wägen oder in Salpetersäure lösen und in der Lösung Silber als Chlorsilber bestimmen. (Vgl. pag. 30.)

Blei fällt man aus Lösungen direkt als Sulfat; das Sulfat sammelt man auf einem kleinen, gemessenen Filter, äschert es im Porzellantiegel ein, raucht den Rückstand zunächst mit etwas Salpetersäure, dann mit etwas Schwefelsäure ab, glüht und wägt als Sulfat. — Liegen feste Massen vor, so oxydiert man mit Salzsäure und Kaliumchlorat und giebt zur warmen, eventuell bereits durch Bleisulfat getrübbten Flüssigkeit noch verd. Schwefelsäure zur völligen Fällung des Bleies als Sulfat, das man wie oben weiter behandelt. (Vgl. pag. 31.)

Baryum wäre analog als Sulfat zu bestimmen. (Vgl. pag. 31.)

Kupfer, Wismuth, Antimon, Zinn fällt man nach Oxydation der Lösung, bzw. der festen Massen mit Salzsäure und Kaliumchlorat und nach Verjagen des überschüssigen Chlors mit Schwefelwasserstoff als Sulfide aus. (Muss man hiebei die Lösung verdünnen, so füge man bei Gegenwart von Antimon der Lösung etwas Weinsäure zu!) Den Sulfidniederschlag sammelt man auf einem Filter, äschert zur Zerstörung der beigemengten organischen Substanz ein, nimmt wieder in

Säure (Salzsäure, eventuell Zusatz von wenig Salpetersäure) auf und fällt nun aus der Lösung:

Kupfer mit Natronlauge (Bestimmung als Oxyd).

Wismuth mit Ammoniak (Bestimmung als Oxyd).

Antimon mit Schwefelwasserstoff (Bestimmung als Trisulfid unter Erhitzen im Kohlensäurestrom zur Entfernung des Schwefels, vgl. Gewichtsanalyse pag. 115).

Zinn mit Schwefelwasserstoff (Bestimmung als Zinnoxid nach Einäscherung und Behandlung des Rückstandes mit konz. Salpetersäure, vergl. Gewichtsanalyse pag. 70).

(Vgl. bez. Kupfer p. 37, Wismuth p. 37, Antimon p. 35, Zinn p. 35.)

Quecksilber fällt man (nach Oxydation mit Salzsäure und chlors. Kalium) mit Schwefelwasserstoff als Sulfid; den Niederschlag wäscht man durch Dekantieren aus, löst nochmals in Salzsäure und wenig Salpetersäure auf und bestimmt wie bereits besprochen (vgl. p. 36). — Beim Dekantieren giesst man durch ein kleines Filter ab; zeigt sich hier etwas Sulfid, so löst man dies gleichfalls in etwas Königswasser und giebt zur Hauptmasse.

Arsen fällt man (nach Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat) mit Schwefelwasserstoff; den Niederschlag wäscht man durch Dekantieren aus, löst in Salzsäure und wenig Salpetersäure auf, reduziert in der Lösung — nach Verjagen des überschüssigen Chlors — die Arsensäure zu arseniger Säure etc., d. h. bestimmt das Trisulfid wie pag. 35 angegeben. — Beim Dekantieren giesst man durch ein kleines Filter ab und löst dann eventuell anhaftendes Schwefelarsen in Ammon auf. — Man kann natürlich auch im Anschluss an pag. 34 als Magnesiumarseniat bestimmen, auch Arsen als Arsenchlorür durch Destillation mit Eisenchlorür übertreiben und dann im Destillat als Trisulfid bestimmen (vgl. Gewichtsanalyse pag. 89).

Chrom bestimmt man, wie pag. 38 angegeben, als Chromoxyd unter Eindampfen der ursprünglichen oder der durch Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhaltenen Lösung.

Zink bestimmt man als Oxyd im Anschluss an p. 38 unter Verwendung der ursprünglichen oder der durch Oxydation erhaltenen Lösung.

Trennungen zweier anorganischer Gifte sind hier nicht berücksichtigt, nur bezüglich Chrom und Blei (Bleichromat), sowie Kupfer und Arsen (Schweinfurter Grün) sei Folgendes bemerkt!

Zur Trennung von Chrom und Blei reduziert man die Lösung in Salzsäure und Kaliumchlorat nach Verjagen des Chlors mit Alkohol, fällt Blei als Sulfat; im Filtrat bestimmt man dann Chrom wie oben.

Zur Trennung von Arsen und Kupfer destilliert man (vgl. oben) Arsen als Chlorür aus der Lösung ab; im Destillate bestimmt man Arsen als Sulfür, im Destillationsrückstand Kupfer nach Fällung als Sulfid etc. in Form von Oxyd.

Wertbestimmung von Drogen, Extrakten etc.;
Prüfung von Verbandstoffen.

Bestimmung des Extraktgehaltes vegetabilischer Drogen.

Der Wert einer zur Extraktdarstellung zu verwendenden vegetabilischen Droge wird zunächst bestimmt durch die Menge des daraus (nach den Vorschriften des Arzneibuches) erhältlichen Extraktes. Die Helfenberger Annalen geben hierzu folgende Vorschriften:

a. Folia. Wässeriges Extrakt. 10 g fein zerschnittener Blätter übergießt man in einem gewogenen Becherglase mit 100 g siedenden Wassers und lässt 24 Stunden in Berührung. Nachdem man das verdampfte Wasser ergänzt, filtriert man durch ein trockenes Filter. 10 cc Filtrat = 1 g Droge dampft man zur Trockne ein und trocknet bei 100° bis zu Gewichtskonstanz.

Dies die allgemeine Vorschrift; Folia Sennae übergießt man mit dem siedenden Wasser in einer gewogenen Infundierbüchse, erhitzt 5 Minuten im Dampfbad, lässt erkalten, ergänzt das verdampfte Wasser, filtriert und verfährt weiter wie oben; Folia trifolii fibrini übergießt man mit dem siedenden Wasser in einem gewogenen Becherglase, lässt unter öfterem Umrühren bei 35—40° sechs Stunden stehen, ergänzt das verdunstete Wasser, filtriert u. s. w.

Extraktmenge nach *Dieterich*:

Folia Belladonnae	23,90—32,90%
„ Digitalis	38,43%
„ Sennae Tinnev.	25,00—32,65%
„ Trif. fibrini	30,80—43,56%

b. Flores. Alkoholisches Extrakt. 10 g der zerriebenen Blüten übergießt man in einem gewogenen Becherglas mit 100 cc eines Gemisches aus 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Wasser und wägt. Man lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen, ergänzt den etwa verdunsteten Alkohol, lässt absitzen und filtriert durch ein trockenes Filter. 20 cc des Filtrates = 2 g Droge dampft man ein u. s. w.

c. Fructus. Wässeriges Extrakt. Von Fructus Juniperi, Sambuci, Rhamni catharticae giebt man je 10 g

gut zerquetscht in ein gewogenes Becherglas, übergießt mit 40 g kochenden Wassers, bedeckt das Glas gut und stellt 24 Stunden unter wiederholtem Umrühren beiseite. Man bringt das Ganze dann auf 110 g, lässt absitzen und seiht durch. 20 cc der Seihflüssigkeit behandelt man nach der allgemeinen Methode für Folia.

Andere Früchte werden ähnlich, in möglichster Anlehnung an die Extraktvorschrift untersucht.

Grenzwerte nach *Dieterich*:

Fructus Juniperi	28,00—41,00 %
„ Sambuci	33,18—43,77 %
„ Rhamni cath.	36,00—42,40 %

d. Herbae. Allgemeine Vorschrift für Bestimmung des alkoholischen Extraktes, vgl. bei Flores, für Bestimmung des wässerigen Extraktes bei Folia! Im Einzelfalle möglichste Anlehnung an die betr. Extraktvorschriften.

Grenzwerte nach *Dieterich*:

Herba Absinthii,	alkohol. Extrakt	20,10 ; 25,70 %
„ Hyoscyami,	wässer. „	24,90—31,10 %
„ Cardui bened.,	„	18,00 ; 21,40 %

e. Cortices. Wässeriges Extrakt: Von Cortex Cascarillae übergießt man 10 g fein gepulverter Rinde in einem gewogenen Becherglase mit 100 g siedenden Wassers, stellt unter öfterem Umrühren 24 Stunden beiseite, ergänzt das Wasser, lässt absitzen und filtriert. 20 cc = 2 g Rinde dampft man in gewogenem Schälchen ein u. s. f. Von Cortex Chinae übergießt man 10 g fein gepulverter Rinde in einem Becherglase mit 100 g kalten Wassers und lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen. Man lässt absitzen u. s. f.

Alkoholisches Extrakt: Von Cortex Cascarae Sagradae, C. Condurango übergießt man 10 g (feingepulvert) in einem gewogenen Becherglase mit 100 cc eines Gemisches aus 1 T. Alkohol und 2 T. Wasser und wägt. Man lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen, ergänzt den Alkohol, lässt absitzen, filtriert. 20 cc = 2 g Rinde dampft man ein u. s. f. Bei Cortex Chinae nimmt man verdünnten Alkohol statt des obigen Gemisches.

Andere Rinden sind unter möglichster Anlehnung an die Extraktvorschriften zu untersuchen.

Grenzwerte nach *Dieterich*:

Cort. Cascarillae,	wässer. Extrakt	4,10—13,25 %
„ Chinae,	„	11,10—26,00 %
„ „	alkoh. „	34,00—39,50 %
„ Cascarae Sagr.	„	22,90—32,20 %

f. Radices. Allgemeine Vorschrift für wässeriges Extrakt: 10 g fein gepulverter Wurzel übergießt man in einem Becherglase mit 100 g kalten Wassers und lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen. Man filtriert durch ein trockenes Filter. 20 cc Filtrat = 2 g Wurzel dampft man ein u. s. f.

Für alkoh. Extrakt: Man benützt ein Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Wasser für Radix Senegae und R. Valerianae, von 2 Teilen Alkohol und 3 Teilen Wasser für Radix Rheï und verfährt wie bei Bestimmung des wässerigen Extraktes.

Für Radix Liquiritiae: 10 g möglichst fein zerschnittener und zerstoßener Wurzel übergießt man in einem Gefäß mit 300 g kalten Wassers und lässt unter öfterem Umrühren 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Darauf erhitzt man allmählich bis zum Sieden und lässt nach Beginn des Siedens noch $\frac{1}{2}$ Stunde kochen. Man ergänzt das verdampfte Wasser soweit, dass das Gesamtgewicht 210 g beträgt, lässt erkalten und kontrolliert das Gewicht nach dem Erkalten nochmals. Während des Kochens und Erkalten rührt man öfter um. Man lässt dann absetzen und bringt das Ganze auf ein trockenes Filter. 20 cc Filtrat = 1 g Wurzel dampft man ein u. s. f.

Grenzwerte nach *Dieterich*:

Radix Belladonnae,	wässer. Extrakt	20,00—23,33 %
" Gentianae	" "	31,90—50,36 %
" Liquiritiae hisp.	" "	19,50—34,50 %
" " ross.	" "	32,80—38,50 %
" Ratanhiae	" "	8,15—17,33 %
" Rheï	" "	28,57—42,05 %
" "	alkoh.	40,05—53,20 %
" Senegae	" "	20,40—33,30 %

Andere Wurzeln untersucht man unter Anlehnung an die Extraktionsvorschriften.

g. Rhizomata: Man bestimmt je nachdem das wässrige oder das alkoholische Extrakt wie bei Radices.

Grenzwerte nach *Dieterich*:

Rhizoma Hydrastis, alkoholisches Extrakt 20,04—28 %.

h. Aloe. Man löst 20 g in 100 g siedenden Wassers, lässt 24 Stunden absetzen und giesst klar ab. 10 cc dieser Lösung = 2 g Substanz dampft man in einem gewogenen Porzellanschälchen ein und trocknet bei 100° zur Gewichtskonstanz.

Grenzwerte nach *Dieterich*: 45,0—69,0 %.

Bestimmung des Alkoholgehaltes in Tinkturen, des Wassergehaltes in Extrakten.

Der Alkoholgehalt in Tinkturen lässt sich, sofern sonstige leichtflüchtige Stoffe nicht vorhanden, durch Destillation bestimmen. Eine gemessene oder gewogene Menge unterwirft man bei vorgelegtem Kühler der Destillation; man destilliert circa $\frac{2}{3}$ ab, ergänzt das Destillat auf das ursprüngliche Volum oder Gewicht und bestimmt nun das spec. Gewicht, woraus der Alkoholgehalt ohne Weiteres zu entnehmen.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes in Extrakten trocknet man eine gewogene Menge desselben bei 100° bis zur Gewichtskonstanz; der Gewichtsverlust giebt, wenn nicht sonstige flüchtige Stoffe vorhanden, den Wassergehalt an. — Hieran kann sich dann eventuell noch die Aschenbestimmung anschliessen.

Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Drogen und Extrakten.

Allgemeine Bemerkungen.

Die Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Drogen und Extrakten erfolgt am einfachsten und besten in ähnlicher Weise, wie im Vorhergehenden für Bestimmung in vergifteten Objekten angegeben, d. h. durch Extraktion und Ausschüttelung, wobei für ausgesprochene Basen sich die Titration mit verdünnten Säuren bekannten Gehaltes beziehen lässt. Selbstverständlich muss die zu wählende Methode einerseits der Natur des Alkaloides, andererseits aber auch dem Verhalten der sonstigen in dem Objekte enthaltenen Stoffe genau und meist speziell angepasst sein, wenn das Alkaloid vollständig, aber auch frei von fremden Stoffen isoliert und erhalten werden soll. — Da die Alkaloide meist in den Pflanzenteilen an Säuren (Gerbsäure etc.) gebunden sind, müssen sie gegebenen Falls zuerst durch Basen in Freiheit gesetzt werden, ehe sie extrahiert werden können. Man kann indessen auch zuerst mit Säuren extrahieren, in saurer Lösung manche Beimengungen durch geeignete Mittel entfernen und dann erst durch Basen die Alkaloide in Freiheit setzen.

(Bezüglich anderer Methoden, z. B. der *Mayer-Dragendorff*-schen, der *Kippenberger*'schen Methode sei hier nur auf die Litteratur verwiesen: *Dragendorff*, Chem. Wertbestimmung starkwirkender Drogen. *Kippenberger*, Fresenius Zeitschrift. analyt. Chemie 1896. — Sehr Schätzenswertes enthalten die *Helfenberger Annalen*. Selbstverständlich sind die Vorschriften des Deutschen Arzneibuches berücksichtigt, sowie die Vorschriften des Ergänzungsbuches hiezu: Arzneimittel, welche in dem Arzneibuch nicht enthalten sind, bearbeitet und herausgegeben von dem Deutschen Apothekerverein.)

Vorschriften des Arzneibuches.

Durch Wägen wird bestimmt von eigentlichen Alkaloiden das Chinin in *Chininum ferrocitricum* und *Chin. tannicum* und die Alkaloide in *Extractum Hydrastis fluidum*, dann Coffein in *Coffeino-Natrium salicylicum* und Theobromin in *Theobrominum*

natrio-salicylicum, schliesslich auch das Cantharidin der Canthariden.

Unter Verwendung von Titerflüssigkeiten werden bestimmt:

a. Mit $\frac{1}{10}$ Normalflüssigkeiten: unter Verwendung von Jodeosin als Indicator Morphin in Opium, Extractum Opii, Tinctura Opii crocata und simplex; unter Verwendung von Hämatoxylin als Indicator der Alkaloidgehalt von Cortex Chinae, Extractum Chinae spirituosum und aquosum.

b. Mit $\frac{1}{100}$ Normalflüssigkeiten und Jodeosin als Indicator: der Alkaloidgehalt von Cortex Granati, Extractum Belladonnae und Hyoscyami, von Semen, Extractum und Tinctura Strychni, Radix Ipecacuanhae, Tubera Aconiti. (Bei Semen Strychni und Radix Ipecacuanhae findet $\frac{1}{10}$ Säure und $\frac{1}{100}$ Lauge Anwendung.)

Bezüglich der verwendeten Normalflüssigkeiten und Indicatoren sei Folgendes aus dem Arzneibuche angeführt:

Zehntel-Normal-Salzsäure. Acidum hydrochloricum volumetricum $\frac{1}{10}$ normale. „Sie soll 3,646 g Chlorwasserstoff in 1 Liter enthalten. Bei Bedarf durch Mischen von 10 cc Normal-Salzsäure und 90 cc Wasser zu bereiten.“

Hundertel-Normal-Salzsäure. Acidum hydrochloricum volumetricum $\frac{1}{100}$ normale. „Sie soll 0,3646 g Chlorwasserstoff in 1 Liter enthalten. Bei Bedarf durch Mischen von 10 cc Zehntel-Normal-Salzsäure und 90 cc Wasser zu bereiten.“

Wie Normal-Salzsäure hergestellt wird, ist in der Massanalyse besprochen. — Die direkte Verdünnung von Normal-säure auf $\frac{1}{100}$ Säure ist unstatthaft. — Zweckmässiger dürfte es sein zur Erzielung grösserer Genauigkeit die $\frac{1}{10}$ Säure unter Verwendung von $\frac{1}{10}$ Silberlösung direkt herzustellen, vgl. Massanalyse (Fällungsanalysen)!

Zur Herstellung der $\frac{1}{10}$ Salzsäure kann man sich auch vorteilhaft des jetzt im Handel genügend rein vorkommenden Natriumbicarbonates bedienen. Man benutzt hiezu das Natrium bicarbonicum purissimum crystallatum pro analysi, von dessen Reinheit man sich noch durch Prüfung nach dem Arzneibuche überzeugen kann. Zur Darstellung der $\frac{1}{10}$ Salzsäure wägt man in einem Platintiegel 8,406 g (= 3,646 g HCl = 1 Liter $\frac{1}{10}$ Salzsäure) ab und glüht gelinde bis zur Gewichtskonstanz. Ist das Salz rein, so werden 5,0305 g Na^2CO^3 hinterbleiben. Dieses Natriumcarbonat löst man nun zu 1 Liter. Andererseits verdünnt man Salzsäure soweit, dass sie etwas über 3,646 g pro Liter enthält. Man misst nun 20 cc der Natriumcarbonatlösung in ein Erlenmeyerkölbehen ab, giebt einige Tropfen Methylorangelösung zu und lässt von der einzustellenden Salzsäure so lange zufließen, bis die gelbe Farbe in Zwiebelrot umschlägt. Das wiederholt man mit neuen Mengen bis übereinstimmende Resultate vorliegen und verdünnt dann die Säure auf $\frac{1}{10}$ Normal. Hätte man z. B. gefunden,

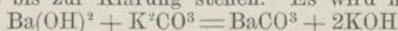
dass 20 cc Lauge = 19,7 cc Säure sind, so wären je 19,7 cc der Säure auf 20 cc mit Wasser zu verdünnen.

Das Methyl- oder richtiger Dimethylorange, $\text{HSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, wird in 1000 T. Wasser gelöst; zur Titration genügen von der Lösung 3 Tropfen. Giebt man diese zu der alkalischen Lösung, so färbt sie sich gelb; beim Ansäuern mit einer starken Säure entsteht Rosafärbung. Man titriert am besten bis zur leicht erkennbaren Uebergangsfarbe Zwiebelrot. Methylorange lässt sich auch bei Gegenwart von Kohlensäure in der Lösung als Indicator verwenden, da es als starke Säure gegen Kohlensäure unempfindlich ist.

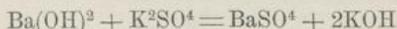
Zehntel-Normal-Kalilauge. *Liquor Kali caustici volumetricus $\frac{1}{10}$ normalis.* „Sie soll 5,616 g Kaliumhydroxyd in 1 Liter enthalten; bei Bedarf durch Mischen von 10 cc Normal-Kalilauge und 90 cc Wasser zu bereiten und alsdann gegen Zehntel-Normal-Salzsäure unter denjenigen Versuchsbedingungen einzustellen, welche bei der Verwendung der Zehntel-Normal-Kalilauge obwalten.“

Hundertel-Normal-Kalilauge. *Liquor Kali caustici volumetricus $\frac{1}{100}$ normalis.* „Sie soll 0,5616 g Kaliumhydroxyd in 1 Liter enthalten; bei Bedarf durch Mischen von 10 cc Zehntel-Normal-Kalilauge und 90 cc Wasser zu bereiten und alsdann gegen Hundertel-Normal-Salzsäure unter denjenigen Bedingungen einzustellen, welche bei der Verwendung der Hundertel-Normal-Kalilauge obwalten.“

Bezüglich Herstellung der Normal-Kalilauge vgl. Massanalyse! Hier dürfte es zweckmässig sein, eine kohlenstofffreie Lauge herzustellen und gegen die $\frac{1}{10}$ Salzsäure einzustellen. Zur Herstellung solcher kohlenstofffreier Lauge verfährt man in folgender Weise. Man giebt zu einer möglichst kohlenstofffreien Natronlauge einige cc Barytwasser und lässt längere Zeit bis zur Klärung stehen. Es wird nach



das immer in geringer Menge vorhandene Kaliumcarbonat in Hydroxyd übergeführt. Man filtriert dann bei möglichstem Luftabschluss ab und giebt nun zur Entfernung der überschüssigen Barythydrates etwas Kaliumsulfatlösung zu. Von dem nach



entstandenen Niederschläge filtriert man nach dem Absetzen gleichfalls ab. Einen entsprechenden Teil der so gereinigten Lauge verdünnt man soweit, dass sie etwas stärker als $\frac{1}{10}$ normal ist und stellt sie gegen die $\frac{1}{10}$ Säure ein.

Die hiezu und zu den Alkaloidbestimmungen zu verwendenden Indicatoren sind Jodeosin und Haematoxylin.

Jodeosin. *Eosinum jodatum.* „Scharlachrotes, kristallinisches Pulver, welches sich in Weingeist mit tieferer, in Aether mit gelbroter Farbe löst. In Wasser, welches mit einer Spur Salzsäure angesäuert ist, soll Jodeosin unlöslich sein.“

Jodeosinlösung. *Solutio Eosini iodati.* „1 Teil Jodeosin ist in 500 T. Weingeist zu lösen. Uebergiesst man in einer Flasche aus weissem Glase 100 cc Wasser mit einer 1 cm hohen Schicht Aether, fügt 1 Tropfen Hundertel-Normal-Salzsäure und 5 Tropfen Jodeosinlösung zu, so bleibt die untere wässerige Schicht nach kräftigem Umschütteln ungefärbt. Fügt man hierauf der Mischung 2 Tropfen Hundertel-Normal-Kalilauge hinzu, so wird die untere wässerige Schicht, nach kräftigem Umschütteln, blassrosa gefärbt.“

Das Jodeosin ist Tetrajodfluoresceïn, $C_{20}H_{18}J_4O_5$; es ist in freiem Zustande in Wasser unlöslich; durch Alkali wird es in das in Wasser lösliche Alkalisalz verwandelt. (Die oben angegebenen Prüfungen sollen die Verwechslung mit den zur Titration untanglichen Salzen des Jodeosins verhüten.)

Haematoxylin. *Haematoxylinum.* „Farblose Nadeln, wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Weingeist und in Aether löslich. Die wässerige Lösung des Haematoxylins wird durch ätzende und kohlen-saure Alkalien bei Luftzutritt blaviolett gefärbt.“

Das Haematoxylin, $C^{16}H^{14}O^6 \cdot 3H^2O$, ist der farbgebende Bestandteil des Campecheholzes. Die wässerige Lösung wird mit Säuren gelb, mit Basen bei Luftzutritt violett. (Es entstehen unter Oxydation Alkaliverbindungen des wasserstoffärmeren Haemateïns, $C^{16}H^{12}O^6$.) Es ist vor Licht geschützt aufzubewahren, da es sonst unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft geröthet wird. Findet bei der Titration von Chinin Anwendung, da hier Jodeosin nicht zu brauchen ist.

Die Einstellung der $\frac{1}{10}$ Lauge gegen die $\frac{1}{10}$ Säure und die Prüfung der $\frac{1}{100}$ Lauge gegen $\frac{1}{100}$ Säure ist nun unter den gleichen Verhältnissen durchzuführen, unter denen später die Lauge bei den Alkaloidtitrierungen benutzt werden soll, d. h. unter Verwendung von Jodeosin, bzw. für Benützung bei Chinintitrierungen unter Verwendung von Haematoxylin als Indicator.

Zur Einstellung der $\frac{1}{10}$ Kalilauge z. B. gegen die $\frac{1}{10}$ Salzsäure unter Verwendung von Jodeosin giebt man in eine Flasche aus weissem Glase mit eingeschlif-fenem Glasstöpsel 20 cc der Säure, dann soviel Aether, dass die Höhe der Aetherschicht etwa 1 cm beträgt und 5 Tropfen der Jodeosinlösung und lässt nun, unter jeweiligem kräftigem Umschütteln die einzustellende, annähernd verdünnte Kalilauge zuerst ccweise, schliesslich tropfenweise zufließen, bis die untere wässerige Schicht nach dem letzten Absitzen blassrosa gefärbt ist. Man wiederholt bis zur Erzielung übereinstimmender Resultate und kann nun entweder die Lauge der gefundenen Zahl entsprechend genau verdünnen oder auch — bei geringer Differenz — diese Zahl direkt zur Umrechnung auf $\frac{1}{10}$ Lauge jeweils benutzen.

Die so unter Verwendung von Jodeosin hergestellten

$\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{100}$ Laugen sind bei allen Alkaloidtitrierungen ausser denen des Chinins zu benutzen; die zu Chininbestimmungen zu benutzenden $\frac{1}{10}$ Laugen stellt man unter Verwendung von Haematoxylin ein: Man giebt in einem Erlenmeyerkölbchen zu 20 cc $\frac{1}{10}$ Salzsäure die frisch bereitete Lösung eines Körnchens Haematoxylin in 1 cc Weingeist und lässt unter Umrühren dann soviel der einzustellenden, annähernd richtigen Kalilauge zufließen, bis die Mischung eine gelbliche, bei kräftigem Umschütteln rasch in bläulich-violett übergehende Färbung angenommen hat.

I. Bestimmung durch Wägung.

1. **Chininum ferro-citricum.** Eisenchinincitrat. „Wird eine Lösung von 1 g Eisenchinincitrat in 4 cc Wasser mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und alsdann 3mal mit je 7 ccm Aether ausgeschüttelt, so soll die abgehobene ätherische Schicht nach dem Verdunsten und Trocknen des Rückstandes bei 100° mindestens 0,09 g Chinin liefern.“

Man bringe 1 g des Citrates mit Hilfe von 4 cc Wasser in einen Scheidetrichter, füge, um das Chinin in Freiheit zu setzen, die nötige Lauge zu, dann 7 cc Aether, schüttele gut durch und trenne die Aetherschicht, die man klar in eine gewogene Glasschale bringt und dort durch Stehenlassen verdunstet. Man wiederholt dies, wie angegeben, noch 2mal mit je 7 cc Aether. Der Rückstand in der Glasschale wird dann bei 100° (im Wassertrockenschrank) getrocknet und nach dem Erkalten (im Exsiccator) gewogen. — 100 T. des Citrates sollen 9—10 Teile Chinin enthalten.

Ferner ist vom Arzneibuche vorgeschrieben die Bestimmung des Eisengehaltes. „1 g Eisenchinincitrat wird in einem Porzellantiegel mit Salpetersäure durchfeuchtet, diese in gelinder Wärme verdunstet, und der Rückstand geglüht, bis alle Kohle verbrannt ist. Es sollen nicht weniger als 0,30 g Eisenoxyd hinterbleiben, welches an heisses Wasser nichts abgiebt und rotes Lackmuspapier nicht bläut.“

Nach dem Glühen lässt man im Exsiccator erkalten und wägt; der Tiegel war selbstverständlich vorher gewogen. Man glüht nun wieder, wägt wieder etc., bis Gewichtskonstanz erzielt ist. — Der Rückstand ist dann, wie gesagt, zu prüfen, ob er nicht Alkalisalze enthält.

2. **Chininum tannicum.** Chinintannat. „Wird 1 g Chinintannat mit 4 cc Wasser gemischt, mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt und die Mischung dreimal mit je 7 cc Aether ausgeschüttelt, so sollen, nach dem Verdunsten der abgehobenen ätherischen Schicht und Trocknen des Rückstandes bei 100°, mindestens 0,3 g Chinin hinterbleiben.“ Vgl. oben 1.

3. Extractum Hydrastis fluidum. Hydrastis-Fluidextrakt. „Zur Bestimmung des Hydrastingehaltes dampft man 15 g Hydrastis-Fluidextrakt in einem gewogenen Schälchen im Wasserbade auf etwa 5 g ein, spült den Rückstand mit etwa 10 cc Wasser in ein Arzneiglas, fügt 10 g Petroleumbenzin, 50 g Aether und 5 g Ammoniakflüssigkeit zu und lässt die Mischung unter häufigem, kräftigem Umschütteln eine Stunde lang stehen. Von der klaren Aetherlösung filtriert man hierauf 50 g durch ein trocknes Filter in einen Scheidetrichter, fügt 10 cc einer Mischung aus 1 T. Salzsäure und 4 T. Wasser zu und schüttelt damit die Lösung einige Minuten lang kräftig durch. Nach dem Klären lässt man die saure Flüssigkeit in ein Arzneiglas fließen, schüttelt den Aether noch zweimal mit je 5 cc Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, aus und vereinigt diese Auszüge mit dem ersteren. Diese Auszüge übersättigt man alsdann mit Ammoniakflüssigkeit, fügt 50 g Aether zu und lässt die Mischung unter häufigem, kräftigem Umschütteln eine Stunde lang stehen. Von der klaren Aetherlösung filtriert man hierauf 40 g durch ein trockenes Filter in ein gewogenes, trockenes Kölbchen, destilliert den Aether ab, trocknet den Rückstand bei 100° und wägt ihn nach dem Erkalten. Derselbe soll wenigstens 0,2 g betragen.“

In dem Extrakte sind enthalten das therapeutisch wirksame Alkaloid Hydrastin $C^{21}H^{21}NO^6$ und das unwirksame Berberin $C^{20}H^{17}NO^4$ neben harzigen Bestandteilen und Phytosterin. Um die Alkaloide in Freiheit zu setzen, wird Ammoniak zugegeben; lässt man nun mit Aetherpetroläther stehen, so geht wesentlich nur Hydrastin in diesen in Lösung (neben Phytosterin), während Berberin darin nahezu unlöslich ist. Schüttelt man die Aether-Petrolätherlösung dann mit wässriger Salzsäure, so geht das Hydrastin als salz. Salz in die wässrige Flüssigkeit; Phytosterin scheidet sich in gelben Flocken ab. Der salzsauren Lösung wird dann, nach Zusatz von Ammoniak, das Hydrastin (als freie Base) entzogen; es wird nach dem Verjagen des Aethers gewogen.

40 g der letzten Aetherlösung sollen 0,2 g Hydrastin enthalten; der ganzen Aetherschicht (50 g Aether) würden sonach 0,25 g entsprechen. Diese waren enthalten in 50 g der Aether-Petroläthermischung; da diese ursprünglich 60 g betrug, wäre nochmals von 5 auf 6 umzurechnen, d. h. in 15 g Fluidextrakt sind verlangt 0,3 g = 2% Alkaloid. Es sind, dieser Umrechnung halber, die Vorschriften der Bestimmung genau einzuhalten. Die Forderung ist (nach den Kommentaren) eine hohe.

4. Coffeïno-Natrium salicylicum. Coffeïn-Natrium-salicylat. „Werden 0,5 g Coffeïn-Natrium-salicylat wiederholt mit je 5 cc Chloroform ausgekocht, so soll das abfiltrierte Chloroform nach dem Verdunsten mindestens 0,2 g trockenes

Coffein hinterlassen.“

Das Coffein-Natriumsalicylat verhält sich bei Extraktion mit Chloroform wie eine Mischung, d. h. giebt das Coffein ab: es enthält auf 1 Mol. Coffein ($C^8H^{10}N^4O^2$) reichlich 2 Mol. Natriumsalicylat. Verlangt sind auf 0,5 g 0,2 g Coffein: „Ein vorschriftsmässiges Präparat wird gewöhnlich etwas mehr als 40% Coffein hinterlassen; der volle Gehalt (gegen 44%) kann nur mittelst Extraktionsapparates gewonnen werden“.

5. **Theobrominum natrio-salicylicum.** Theobromin-natriosalicylat. „2 g Theobrominnatriosalicylat werden in einem Porzellanschälchen in 10 cc Wasser durch gelindes Erwärmen gelöst; diese Lösung wird mit etwa 5 cc oder soviel Normal-Salzsäure versetzt, dass blaues Lackmuspapier kaum merklich gerötet wird, hierauf wird ein Tropfen verdünnte Ammoniakflüssigkeit (1 = 10) zugefügt, und die jetzt sehr schwach alkalische Mischung nach gutem Umrühren 3 Stunden lang bei 15–20° stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wird sodann auf ein bei 100° getrocknetes und nachher gewogenes Filter von 8 cm Durchmesser gebracht, zweimal mit je 10 cc kaltem Wasser gewaschen, im Filter bei 100° getrocknet und gewogen; sein Gewicht soll mindestens 0,8 g betragen.“

Das Theobromin-Natriosalicylat (= Diuretin) ist wohl eine „Kombination“ (Verbindung oder Gemisch?) von Theobromin-natrium $C^7H^7NaN^4O^2$ mit Natriumsalicylat. Durch die Salzsäure wird das Theobromin, $C^7H^8N^4O^2$, aus der Natriumverbindung in Freiheit gesetzt. Um nun das Freiwerden von Salicylsäure zu verhüten, wird Ammoniak zugefügt. Das ausgeschiedene Theobromin wird gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Verlangt sind 0,8 g = 40%. Nach der Formel $C^7H^7NaN^4O^2$, $C^7H^8O^3Na$ berechnen sich 49,7% Theobromin; es wird der Löslichkeit des Theobromins in der Salicylatlösung und den Waschwässern halber weniger gefunden.

6. **Cantharides.** Spanische Fliegen. „Zur Bestimmung des Cantharidingehaltes übergiesst man 25 g mittelfein gepulverte Spanische Fliegen in einem Arzneiglase mit 100 g Chloroform und 2 cc Salzsäure, lässt das Gemisch unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang stehen und filtriert alsdann 52 g der Chloroformlösung durch ein trockenes Filter gut bedeckt in ein genau gewogenes Kölbchen. Hierauf destilliert man das Chloroform ab, übergiesst den Destillationsrückstand mit 5 cc Petroleumbenzin und lässt die Mischung unter zeitweiligem Umschwenken 12 Stunden lang verschlossen stehen. Als dann filtriert man die Flüssigkeit durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes, zuvor mit Petroleumbenzin befeuchtetes Filter von 5 cm Durchmesser, übergiesst das Ungelöste unter Umschwenken zweimal mit je 10 cc Petroleumbenzin und filtriert dieses auch durch jenes Filter, ohne dabei auf die an

den Wänden des Kölbchens haftenden Krystalle Rücksicht zu nehmen. Hierauf trocknet man das Filter und das Kölbchen, wäscht beide mit kleinen Mengen Wasser, dem auf je 10 cc ein Tropfen Ammoncarbonatlösung zugesetzt ist, so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nur noch gelb gefärbt erscheint, und wäscht schliesslich noch einmal mit 5 cc Wasser nach. Nach dem Austropfen des Kölbchens und dem vollständigen Abtropfen des Filters trocknet man beide, bringt dann das Filter mit Inhalt in das Kölbchen und trocknet so lange bei 100°, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr erfolgt. Das Gewicht des krystallinen Rückstandes soll alsdann mindestens 0,1 g betragen.⁴

Das Cantharidin, $C^{10}H^{12}O^4$, ist in den Canthariden zum grösseren Teil frei, z. T. an Basen gebunden vorhanden; um aus der Verbindung dasselbe in Freiheit zu setzen, wird Salzsäure zugefügt, dann folgt die oben beschriebene Extraktion und Reinigung. — Will man das freie Cantharidin für sich bestimmen, so extrahiert man ohne Säurezusatz. — Cantharidin ist mit Chloroform- und Wasserdämpfen flüchtig, daher Vorsicht! — Verlangt sind 0,1 g Cantharidin; diese Menge war in 52 g des Chloroformauszuges enthalten. Angewandt 100 g Chloroform. Auf 25 g Fliegen würden also 0,2 g = 0,8% verlangt sein; die in der Litteratur gegebenen Zahlen sind häufig niedriger.

II. Bestimmung durch Titration.

a. Titration mit $\frac{1}{10}$ Lauge.

1. **Opium.** „Zur Bestimmung des Morphingehaltes reibt man 6 g mittelfeines Opiumpulver mit 6 g Wasser an, spült die Mischung mit Wasser in ein trockenes, gewogenes Kölbchen und bringt dessen Inhalt durch weiteren Wasserzusatz auf das Gewicht von 54 g. Nachdem die Mischung unter häufigem Umschütteln eine Stunde lang gestanden hat, presst man die Masse durch ein trockenes Stück Leinwand, filtriert von der abgepressten Flüssigkeit 42 g durch ein trockenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser in ein trockenes Kölbchen ab, fügt zu diesem Filtrat 2 g Natriumsalicylatlösung (1 = 2) und schüttelt kräftig um. Hierauf filtriert man 36 g der geklärten Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser in ein Kölbchen ab, mischt dieses Filtrat durch Umschwenken mit 10 g Aether und fügt noch 5 g einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser zu. Als dann verschliesst man das Kölbchen, schüttelt den Inhalt 10 Minuten lang kräftig und lässt ihn 24 Stunden lang ruhig stehen. Darauf bringt man zuerst die Aetherschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser, giebt zu der im Kölbchen zurückgebliebenen, wässrigen Flüssigkeit nochmals

10 g Aether, bewegt die Mischung einige Augenblicke lang und bringt dann zunächst wieder die Aetherschicht auf das Filter. Nach dem Abfließen der ätherischen Flüssigkeit giesst man die wässrige Lösung, ohne auf die an den Wänden des Kölbchens haftenden Krystalle Rücksicht zu nehmen, auf das Filter und spült dieses, sowie das Kölbchen dreimal mit je 5 g mit Aether gesättigtem Wasser nach. Nachdem das Kölbchen gut ausgelaufen, und das Filter vollständig abgetropft ist, löst man die Morphinkrystalle nach dem Trocknen in 25 cc Zehntel-Normal-Salzsäure, giesst die Lösung in einen Kolben von 100 cc Inhalt, wäscht Filter und Kölbchen sorgfältig mit Wasser nach und verdünnt die Lösung schliesslich auf 100 cc. Von dieser Lösung misst man hierauf 50 cc in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase ab und fügt etwa 50 cc Wasser und soviel Aether zu, dass die Schicht des letzteren die Höhe von etwa 1 cm erreicht. Nach Zusatz von 5 Tropfen Jodeosinlösung lässt man alsdann soviel Zehntel-Normal-Kalilauge, nach jedem Tropfen die Mischung kräftig umschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässrige Schicht eine blassrote Färbung angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 5,4 cc und nicht weniger als 4,1 cc Lauge erforderlich sein. Der zum Titrieren nicht benutzte Teil der wässrigen salzsauren Lösung soll die Reaktionen des Morphinhydrochlorids geben.“

Im Opium sind eine Reihe von Alkaloiden vorhanden, darunter als wichtigstes das Morphin $C^{17}H^{19}NO^3$ (bis zu 20%), dann Narcotin $C^{22}H^{23}NO^7$ (2—4%, aber auch bis 10%), Thebain, Papaverin, Codein, Narcein etc. Sie sind z. T. als schwefelsaure, z. T. als mekonsaure Salze vorhanden. 100 T. Opium (von den Rumexfrüchten befreit) sollen 10—12 T. Morphin enthalten und durch Trocknen bei 100° nicht mehr als 8 T. an Gewicht verlieren. — Bei der Bestimmung, die durch Abscheidung des Morphins erfolgt, handelt es sich hauptsächlich um Entfernung des in Lösung gegangenen Teiles des Narcotins etc. Hat man deshalb, wie oben angegeben, die Salze mit Wasser in Lösung gebracht, so giebt man Natriumsalicylatlösung zu, das (neben schmierigen Substanzen) die Hauptmasse von Narcotin, Narcein und Papaverin fällt. Nun fällt man (nach Zusatz von Aether) das Morphin durch Ammoniak; die weitere Behandlung s. o.! Das Morphin wird schliesslich in $\frac{1}{10}$ Salzsäure gelöst und die überschüssige Säure mit Jodeosin als Indicator durch $\frac{1}{10}$ Lauge zurücktitriert.

Genommen werden 6 g Opiumpulver; von den daraus erhaltenen 54 g Lösung werden genommen 42 g \cong 4,66 g Opium. Von diesen 42 g werden (nach Fällung durch Natriumsalicylat) 36 g = 4 g Opium zur Fällung des Morphins verwendet. Das gefällte Morphin wird in 25 cc $\frac{1}{10}$ Säure aufgenommen und die Hälfte hiervon = 2 g Opium mit $\frac{1}{10}$ Lauge zurücktitriert. Zur Lösung waren verwendet 25 cc $\frac{1}{10}$ Lauge für 4 g, also

$$\times \quad 54 : 6 = 42 : x$$

$$x = \frac{6 \times 42}{54}$$

$$x = 4,66$$

12,5 cc Säure für 2 g. Zum Zurücktitrieren sollen verbraucht werden 4,1—5,4 $\frac{1}{10}$ Lauge. Das Morphin entspricht also für 2 g Opium $12,5 - 4,1 = 8,4$ cc bis $12,5 - 5,4 = 7,1$ cc $\frac{1}{10}$ Salzsäure. $C^{17}H^{19}NO^3 = 285,23$; 1 cc $\frac{1}{10}$ Säure also = 0,028523 g. Es berechnen sich also 10,12—11,90/o.

(Will man mit diesen Arbeiten den Nachweis der Mekonsäure und des Narcotins verbinden, so verfährt man in folgender Weise:

a. Der Opiumrückstand, der nach der Behandlung des Opiums mit Wasser hinterbleibt, wird mit circa 30 cc Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, ausgezogen, die Lösung filtriert und mit kohlensaurem Natrium in schwachem Ueberschusse versetzt. Das ausgeschiedene Narcotin filtriert man ab, trocknet es und kocht das Filter samt Inhalt mit etwas Alkohol aus. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man krystallinisches Narcotin; bez. der Reaktionen desselben vgl. p. 27.

b. Das Filtrat, das nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen Morphinkrystalle sich ergibt, wird zum Zwecke des Nachweises der Mekonsäure im Wasserbade zum Verjagen des Aethers und Ammoniaks erhitzt, hierauf mit 1—2 Tropfen Salzsäure schwach sauer gemacht. Eine kleine Menge dieser Flüssigkeit, wenn nötig filtriert, wird mit Wasser bis zum Eintreten einer schwach gelben Farbe verdünnt und 1 Tropfen Eisenchlorid zugesetzt, wodurch blutrote Färbung die Mekonsäure zu erkennen giebt.)

2. **Extractum Opii.** Opiumextrakt. „Zur Bestimmung des Morphingehaltes löst man 3 g Opiumextrakt in 40 g Wasser, versetzt die Lösung mit 2 g Natriumsalicylatlösung (1 = 2) und filtriert nach kräftigem Umschütteln 30 g der geklärten Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser in ein trockenes Kölbchen ab. Dieses Filtrat mischt man durch Umschwenken mit 10 g Aether und fügt noch 5 g einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser zu. Alsdann verschliesst man das Kölbchen und schüttelt den Inhalt 10 Minuten lang kräftig und lässt ihn 24 Stunden lang ruhig stehen. Darauf bringt man zuerst die Aetherschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser, giebt zu der im Kölbchen zurückgebliebenen, wässrigen Flüssigkeit nochmals 10 g Aether, bewegt die Mischung einige Augenblicke lang und bringt zunächst wieder die Aetherschicht auf das Filter. Nach dem Ablaufen der ätherischen Flüssigkeit giesst man die wässrige Lösung, ohne auf die an den Wänden des Kölbchens haftenden Krystalle Rücksicht zu nehmen, auf das Filter und spült dieses, sowie das Kölbchen dreimal mit je 5 g mit Aether gesättigtem Wasser nach. Nachdem das Kölbchen gut ausgelaufen, und das Filter vollständig abgetropft ist, löst man die Morphinkrystalle nach dem Trocknen in 25 cc Zehntel-Normal-Salzsäure, giesst die Lösung in einen

Kolben von 100 cc Inhalt, wäscht Filter und Kölbchen sorgfältig mit Wasser nach und verdünnt die Lösung schliesslich auf 100 cc. Von dieser Lösung misst man hierauf 50 cc in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase ab und fügt etwa 50 cc Wasser und soviel Aether zu, dass die Schicht des letzteren die Höhe von etwa 1 cm erreicht. Nach Zusatz von 5 Tropfen Jodeosinlösung lässt man alsdann soviel Zehntel-Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig umschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässrige Schicht eine blassrote Färbung angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 6,5 ccm und nicht weniger als 5,5 ccm Lauge erforderlich sein.“

Vgl. Opium! 3 g Extrakt werden zu 45 g (mit Einrechnung der Natriumsalicylatlösung) gelöst. Hievon werden 30 g = 2 g Extrakt zur Fällung verwendet. Das gefällte Morphin wird in $\frac{1}{10}$ HCl und Wasser zu 100 cc gelöst. Zur Titration werden verwendet 50 g = 1 g Extrakt. Diese verbrauchen 12,5 — 6,5 = 6 cc bis 12,5 — 5,5 = 7 cc $\frac{1}{10}$ HCl; es berechnen sich sonach für 1 g Extrakt 17,11—19,97% Morphin.

3. **Tinctura Opii crocata.** Safranhaltige Opiumtinktur. Zur Bestimmung des Morphingehaltes dampft man 50 g safranhaltige Opiumtinktur in gewogener Schale auf 15 g ein, verdünnt alsdann mit Wasser bis zum Gewichte von 38 g, fügt 2 g Natriumsalicylatlösung (1 = 2) zu und filtriert nach kräftigem Umschütteln 32 g der geklärten Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser in ein trockenes Kölbchen ab. Dieses Filtrat mischt man durch Umschwenken mit 10 g Aether und fügt noch 5 g einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser zu. Alsdann verschliesst man das Kölbchen, schüttelt den Inhalt 10 Minuten lang kräftig und lässt ihn 24 Stunden lang ruhig stehen. Darauf bringt man zuerst die Aetherschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser, giebt zu der im Kölbchen zurückgebliebenen, wässrigen Flüssigkeit nochmals 10 g Aether, bewegt die Mischung einige Augenblicke lang und bringt zunächst wieder die Aetherschicht auf das Filter. Nach dem Ablaufen der ätherischen Flüssigkeit giebt man die wässrige Lösung, ohne auf die an den Wänden des Kölbchens haftenden Krystalle Rücksicht zu nehmen, auf das Filter und spült dieses, sowie das Kölbchen dreimal mit je 5 g mit Aether gesättigtem Wasser nach. Nachdem das Kölbchen gut ausgelaufen, und das Filter vollständig abgetropft ist, löst man die Morphinkrystalle nach dem Trocknen in 25 cc Zehntel-Normal-Salzsäure, giesst die Lösung in einen Kolben von 100 cc Inhalt, wäscht Filter und Kölbchen sorgfältig mit Wasser nach und verdünnt die Lösung schliesslich auf 100 cc. Von dieser Lösung misst man hierauf 50 cc in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase ab und fügt etwa 50 cc Wasser und soviel Aether zu, dass die Schicht des letzteren die Höhe von etwa

1 cm erreicht. Nach Zusatz von 5 Tropfen Jodeosinlösung lässt man alsdann soviel Zehntel-Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig umschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässrige Schicht eine blassrote Färbung angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 5,5 ccm und nicht weniger als 4,2 cc Lauge erforderlich sein.“

Vgl. Opium! 50 g Tinktur schliesslich = 40 g Lösung, davon genommen 32 g = 40 g Tinktur. Hieraus Morphin gefällt und in 25 cc $\frac{1}{10}$ HCl gelöst zu 100 cc. 50 cc hievon = 20 g Tinktur titriert. Hieraus berechnen sich 12,5—5,5 = 7,0 cc und 12,5—4,2 = 8,3 cc, und daraus 0,19966 = 0,998%, resp. 0,23674 = 1,183% Morphin.

4. **Tinctura Opii simplex.** Einfache Opiumtinktur. Gleiche Vorschrift wie 3!

5. **Cortex Chinae.** Chinarinde. „Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes übergiesst man 12 g feines, bei 100° getrocknetes Chinarindenpulver in einem Arzneiglas mit 90 g Aether und 30 g Chloroform, versetzt die Mischung mit 10 cc Natronlauge und lässt sie unter häufigem, kräftigem Umschütteln 3 Stunden lang stehen. Hierauf fügt man 10 cc oder nötigenfalls soviel Wasser zu, bis sich das Chinarindenpulver beim kräftigen Umschütteln zusammenballt, und die darüber stehende Chloroform-Aetherlösung sich vollständig klärt. Nach einstündigem Stehen filtriert man alsdann 100 g von der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa die Hälfte derselben ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 cc eines Gemisches von 3 T. Aether und 1 T. Chloroform nach und schüttelt alsdann die vereinigten Flüssigkeiten mit 25 cc Zehntel-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nötigenfalls nach Zusatz von soviel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der saueren Flüssigkeit schwimmt, filtriert man letztere durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Kolben von 100 cc. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 cc Wasser aus, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesamte Flüssigkeit mit Wasser zu 100 cc. Von dieser Lösung misst man schliesslich 50 cc ab, fügt die frisch bereitete Lösung eines Körnchens Hämatoxylin in 1 cc Weingeist zu und lässt unter Umschwenken soviel Zehntel-Normalkalilauge zufließen, bis die Mischung eine gelbliche, beim kräftigen Umschwenken rasch in bläulich-violett übergehende Färbung angenommen hat. Die Menge der hierzu verbrauchten Lauge soll nicht mehr als 4,3 cc betragen.“

Die zu bestimmenden Alkaloide (hauptsächlich Chinin und Chinidin, $C^{20}H^{24}N^2O^2$, Cinchonin und Cinchonidin, $C^{19}H^{22}N^2O$, sind als gerbsaure Salze in der Rinde enthalten;

sie werden durch die Natronlauge in Freiheit gesetzt und in Aether-Chloroform übergeführt. Aus der Chloroform-Aetherlösung, die noch fremde Stoffe enthält, werden sie in Salzsäure und Wasser aufgenommen; in der Hälfte dieser Lösung wird dann die überschüssige Säure mit $\frac{1}{10}$ Lauge zurücktitriert. — Verwendet werden 12g Rindenpulver; das Basengemenge wird in 120g Aether-Chloroform übergeführt. Von dieser Lösung werden 100g = 10g Rindenpulver weiter verarbeitet. Die Basen werden nun in 25cc $\frac{1}{10}$ Salzsäure aufgenommen und diese Lösung auf 100cc gebracht. In 50cc hievon = 5g Rinde wird die überschüssige Säure zurücktitriert. Es sollen hierbei höchstens 4,3cc $\frac{1}{10}$ Lauge verbraucht werden, zur Neutralisation der Basen also $12,5 - 4,3 = 8,2$ cc $\frac{1}{10}$ Säure erforderlich sein. Chinin und Cinchonidin, $C^{20}H^{24}N^2O^2$, haben das Mol.-Gew. 324,32, Cinchonin und Cinchonidin, $C^{19}H^{22}N^2O$, das Mol.-Gew. 294,30; nehmen wir das Mittel, so ist dies 309,31, womit wir rechnen könnten. Die Basen sind aber in relativ verschiedenen Mengen vorhanden; Keller nimmt deshalb als mittleres Mol.-Gew. 304. Unter dieser Annahme berechnen sich für 5g Pulver $8,2 \cdot 0,0304 = 0,24928 = 4,99\%$ als Minimalgehalt. (Bei Annahme von 309,31 würden sich berechnen $0,25634 = 5,07\%$.)

6. **Extractum Chinae aquosum.** Wässeriges Chinaextrakt. „Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes löst man 2g wässeriges Chinaextrakt in einem Arzneiglase in 5g Wasser und 5g absolutem Alkohol. Zu dieser Lösung giebt man 50g Aether und 20g Chloroform, sowie, nach kräftigem Durchschütteln, 10cc Natriumcarbonatlösung (1=3) und lässt die Mischung hierauf unter häufigem Umschütteln eine Stunde lang stehen. Alsdann filtriert man 50g der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa die Hälfte derselben ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5ccm eines Gemisches von 3 Teilen Aether und 1 Teil Chloroform nach und schüttelt alsdann die vereinigten Flüssigkeiten mit 10cc Zehntel-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nötigenfalls nach Zusatz von noch so viel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, filtriert man letztere durch ein kleines mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Kolben von 100cc. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10cc Wasser aus, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesamte Flüssigkeit mit Wasser zu 100cc. Von dieser Lösung misst man schliesslich 50cc ab, fügt die frisch bereitete Lösung eines Körnchens Haematoxylin in 1cc Weingeist zu und lässt unter Umschwenken soviel Zehntel-Normal-Kalilauge zufließen, bis die Mischung eine gelbliche,

beim kräftigen Umschwenken rasch in bläulich-violett übergehende Färbung angenommen hat. Die Menge der hierzu verbrauchten Lauge soll nicht mehr als 3,7 cc betragen.“

Vgl. bei Cortex Chinae! — 2 g Extrakt liefern 75 g Alkohol-Aether-Petrolätherlösung; hiervon werden 50 g = 1,33 g Extrakt weiter verarbeitet und schliesslich in 10 cc $\frac{1}{10}$ HCl und Wasser zu 100 cc aufgenommen. 50 cc dieser Lösung = 0,67 g Extrakt werden zur Titration benutzt; sie enthalten 5 cc $\frac{1}{10}$ HCl; zum Zurücktitrieren sollen höchstens 3,7 cc $\frac{1}{10}$ KOH verbraucht werden; $5,0 - 3,7 = 1,3$ cc. Der Minimalgehalt ist also (vgl. oben!) $1,3 \cdot 0,0304 = 0,039529 = 5,93\%$ (resp. $1,3 \cdot 0,30931 = 0,4021 = 6,03\%$).

7. **Extractum Chinae spirituosum.** Weingeistiges Chinaextrakt. Gleiche Vorschrift! nur sollen zum Zurücktitrieren nicht mehr als 2,3 cc Lauge verbraucht werden. Der Minimalgehalt ist also, da $5 - 2,3 = 2,7$ cc, $2,7 \cdot 0,0304 = 0,08208$ g = $12,31\%$ (resp. $2,7 \cdot 0,30931 = 0,8351$ g = $12,53\%$).

b. Titration mit $\frac{1}{100}$ Lauge.

1. **Cortex Granati.** Granatrinde. „Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes übergiesst man 12 g mittelfein gepulverte, bei 100° getrocknete Granatrinde in einem Arzneiglas mit 90 g Aether und 30 g Chloroform, fügt, nach kräftigem Durchschütteln, 10 cc einer Mischung aus 2 T. Natronlauge und 1 T. Wasser zu und lässt das Gemisch hierauf, unter häufigem kräftigem Umschütteln, 3 Stunden lang stehen. Alsdann versetzt man die Mischung noch mit 10 cc oder nötigenfalls soviel Wasser, bis sich das Granatrindenpulver beim kräftigen Umschütteln zusammenballt, und die darüber stehende Chloroform-Aetherlösung sich vollständig klärt. Nach einstündigem Stehen filtriert man von der klaren Chloroform-Aetherlösung 100 g durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in einen Scheidetrichter. Letztere Lösung schüttelt man hierauf mit 50 cc Hundertel-Normal-Salzsäure aus, filtriert diese nach vollständiger Klärung durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Kolben von 100 cc Inhalt, wiederholt das Ausschütteln noch dreimal mit je 10 cc Wasser, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres mit Wasser nach und verdünnt die gesamte Flüssigkeit mit Wasser zu 100 cc. Von dieser Lösung misst man schliesslich 50 cc ab, bringt in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase und fügt etwa 50 cc Wasser und soviel Aether zu, dass die Schicht des letzteren die Höhe von etwa 1 cm erreicht. Nach Zusatz von 5 Tropfen Jodeosinlösung lässt man alsdann soviel Hundertel-Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig durchschüttelnd, zufließen, bis die untere wässrige Schicht eine blassrote Farbe angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 11 cc Lauge erforderlich sein.“

In der Granatrinde sind an Gerbsäure gebunden ent-

halten Punicin (= Pelletierin, $C^8H^{15}NO$), Isopunicin ($C^8H^{15}NO$), Methylpunicin ($C^9H^{17}NO$) und Pseudopunicin ($C^9H^{15}NO$). Sie werden durch die Natronlauge in Freiheit gesetzt etc. — 12 g Rinde = 120 g Aetherchloroformlösung; davon verarbeitet 100 g = 10 g Rinde. In 50 cc $\frac{1}{100}$ Säure und Wasser zu 100 cc aufgenommen; zur Titration verwendet 50 cc = 25 cc $\frac{1}{100}$ Säure = 5 g Rinde. Zum Zurücktitrieren sollen höchstens 11 cc $\frac{1}{100}$ Lauge gebraucht werden. Rechnen wir auf Punicin (Mol.-G. 141,19) als das Hauptalkaloid, so haben wir in 5 g Rinde, da 25 — 11 = 14 cc Säure, $14 \cdot 0,0141 = 0,1974$ g = 0,395 % Alkaloide. Rechnen wir mit dem mittleren Mol.-G. der 4 Alkaloide $\left(\frac{2 \cdot 141 + 155 + 153}{4}\right) = 147,5$, so finden wir $14 \cdot 0,01475 = 0,2065 = 0,413$ %. Gute Rinde enthält mehr, etwa 0,5 — 0,7 %.

2. **Extractum Belladonnae.** Belladonnaextrakt. „Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes löst man 2 g Belladonnaextrakt in einem Arzneiglase in 5 g Wasser und 5 g absolutem Alkohol und giebt zu dieser Lösung 50 g Aether und 20 g Chloroform, sowie, nach kräftigem Durchschütteln, 10 cc Natriumcarbonatlösung (1 = 3) und lässt die Mischung, unter häufigem, kräftigem Umschütteln, eine Stunde lang stehen. Alsdann filtriert man 50 g der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa die Hälfte derselben ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen dreimal mit je 5 cc Aether nach und schüttelt alsdann die vereinigten Flüssigkeiten mit 20 cc Hundertel-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nötigenfalls nach Zusatz von noch so viel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der saueren Flüssigkeit schwimmt, filtriert man letztere durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 cc Wasser aus, filtriert auch diese Anzüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesamte Flüssigkeit mit Wasser bis auf etwa 100 cc. Nach Zusatz von so viel Aether, dass die Schicht des letzteren etwa die Höhe von 1 cm erreicht, und 5 Tropfen Jodeosinlösung, lässt man alsdann soviel Hundertel-Normal Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig umschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässrige Schicht eine blassrote Färbung angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 13 cc Lauge erforderlich sein.“

Das Extrakt enthält gebundenes Atropin, neben Hyoscyamin, beide $C^{17}H^{27}NO^3$; sie werden durch Na^2CO^3 in Freiheit gesetzt und in Aether-Chloroform aufgenommen. Verwendet werden 2 g Extrakt, die zu 75 g Alkohol-Aether-Chloroformlösung gelöst werden. Hiervon 50 g (= 1,33 g Extr.) in 20 cc.

$\frac{1}{100}$ HCl aufgenommen und zurücktitriert. Es sollen höchstens 13 cc $\frac{1}{100}$ Lauge gebraucht werden. Daraus berechnet sich, da $20 - 13 = 7$ cc und das Mol.-G. 289,27 ist, für 1,33 g Extrakt $7 \cdot 0,28927 = 0,0202489$ g = 1,52% Alkaloid.

3. **Extractum Hyoscyami.** Bilsenkrautextrakt. Gleiche Vorschrift, nur werden 10 cc $\frac{1}{100}$ Säure genommen und sollen zum Zurücktitrieren nicht mehr als 6,5 ccm Lauge erforderlich sein. Enthält Hyoscyamin, Atropin etc. Da nur 6,5 cc $\frac{1}{100}$ Lauge zum Zurücktitrieren gebraucht werden dürfen, haben wir $3,5 \cdot 0,028927 = 0,01012445$ g = 0,759% Alkaloide.

4. **Semen Strychni.** Brechnuss. „Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes übergiesst man 15 g mittelfein gepulverte, bei 100° getrocknete Brechnuss in einem Arzneiglase mit 100 g Aether und 50 g Chloroform, sowie nach kräftigem Umschütteln, mit 10 ccm einer Mischung aus 2 T. Natronlauge und 1 T. Wasser und lässt die Masse unter häufigem Schütteln 3 Stunden lang stehen. Alsdann versetzt man die Mischung noch mit 15 cc oder nötigenfalls soviel Wasser, bis sich das Brechnusspulver beim kräftigen Umschütteln zusammenballt und die darüber stehende Chloroform-Aetherlösung sich vollständig klärt. Nach einstündigem Stehen filtriert man alsdann 100 g von der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa die Hälfte davon ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 cc eines Gemisches von 3 T. Aether und 1 T. Chloroform nach und schüttelt dann die vereinigten Flüssigkeiten mit 10 ccm Zehntel-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nötigenfalls nach Zusatz von noch soviel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, filtriert man letztere durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Kolben von 100 cc. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 cc Wasser aus, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres mit Wasser nach und verdünnt die gesamte Flüssigkeit mit Wasser zu 100 cc. Von dieser Lösung misst man schliesslich 50 cc ab, bringt sie in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase, fügt etwa 50 cc Wasser und soviel Aether, dass die Schicht des letzteren etwa die Höhe von 1 cm erreicht, und 5 Tropfen Jodeosinlösung zu und lässt alsdann soviel Hundertel-Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig umschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässrige Schicht eine blassrote Farbe angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 15,6 cc Lauge erforderlich sein.“

In den Brechnüssen sind an Säuren gebunden vorkommende Strychnin $C^{21}H^{22}N^2O^2$ (Mol.-G. 334,30) und Brucin $C^{23}H^{26}N^2O^4$ (Mol.-G. 394,34). Sie werden durch Natronlauge

in Freiheit gesetzt, dann in 10 cc $\frac{1}{10}$ HCl = 100 cc $\frac{1}{100}$ HCl aufgenommen. Zurücktitiert wird mit $\frac{1}{100}$ KOH. — Genommen werden 15 g Pulver und mit 150 g Aether-Chloroform extrahiert. 100 g dieser Lösung = 10 g Pulver werden in Salzsäure und Wasser zu 100 cc gelöst. 50 cc dieser Lösung = 5 g Pulver werden mit $\frac{1}{100}$ KOH zurücktitiert. Gebraucht werden höchstens 15,6 cc $\frac{1}{100}$ KOH. Der Berechnung legt man wohl am besten das mittlere Mol.-G. 364,32 zu Grunde. Wir haben dann als Minimalgehalt, da $50 - 15,6 = 34,4$ cc, in 5 g $34,4 \cdot 0,0036432 = 0,1253$ g = 2,506% Strychnin + Brucin.

5. Extractum Strychni. Brechnussextrakt. „Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes löst man 1 g Brechnussextrakt in einem Arzneiglase in 5 g Wasser und 5 g absolutem Alkohol und giebt zu dieser Lösung 50 g Aether und 20 g Chloroform, sowie, nach kräftigem Durchschütteln, 10 cc Natriumcarbonatlösung (1=3) und lässt die Mischung hierauf, unter häufigem, kräftigem Umschütteln, eine Stunde lang stehen. Alsdann filtriert man 50 g der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa die Hälfte davon ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 cc eines Gemisches von 3 T. Aether und 1 T. Chloroform nach und schüttelt dann die vereinigten Flüssigkeiten mit 50 cc Hundertel-Normal-salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nötigenfalls nach Zusatz von soviel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der saueren Flüssigkeit schwimmt, filtriert man letztere durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 cc Wasser aus, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesamte Flüssigkeit mit Wasser auf etwa 100 cc. Nach Zusatz von soviel Aether, dass die Schicht des letzteren etwa die Höhe von 1 cm erreicht, und von 5 Tropfen Jodeosinlösung, lässt man alsdann soviel Hundertel-Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig umschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässrige Schicht eine blassrote Farbe angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 18 cc Lange gebraucht werden.“

Vgl. bei Semen Strychni. Hier wird $\frac{1}{100}$ HCl und $\frac{1}{100}$ KOH verwendet; ferner Natriumcarbonat zum Freimachen der Basen. — 1 g Extrakt mit 75 g Alkohol-Aether-Chloroform extrahiert; hievon genommen 50 g = 0,67 g Extrakt, in 50 cc $\frac{1}{100}$ HCl aufgenommen; zum Zurücktitiern zulässig bis 18 cc $\frac{1}{100}$ KOH. Wir haben also in 0,67 g Extrakt, da $50 - 18 = 32$ cc, $32 \cdot 0,036432 = 0,1166$ g = 17,49% Strychnin + Brucin.

6. Tinctura Strychni. Brechnusstinktur. „Zur Be-

stimmung des Alkaloidgehaltes dampft man 50 g Brechnuss-tinktur in einem gewogenen Schälchen auf 10 g ein, bringt diesen Rückstand, unter Nachspülen mit 5 g absolutem Alkohol in ein Arzneiglas und giebt 50 g Aether und 20 g Chloroform, sowie, nach kräftigem Durchschütteln, 10 cc Natriumcarbonatlösung (1 = 3), die zuvor zum weiteren Nachspülen des Verdampfungsrückstandes benutzt war, zu und lässt diese Mischung hierauf, unter häufigem, kräftigem Umschütteln, eine Stunde lang stehen. Alsdann filtriert man 50 g der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa die Hälfte davon ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 cc eines Gemisches von 3 T. Aether und 1 T. Chloroform nach und schüttelt dann die vereinigten Flüssigkeiten mit 40 cc Hundertel-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nötigenfalls nach Zusatz von noch soviel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, filtriert man letztere durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 cc Wasser aus, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesamte Flüssigkeit mit Wasser auf etwa 100 cc. Nach Zusatz von soviel Aether, dass die Schicht des letzteren etwa die Höhe von 1 cm erreicht, und 5 Tropfen Jodeosinlösung, lässt man alsdann soviel Hundertel-Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig umschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässerige Schicht eine blassrote Färbung angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 17 cc Lauge erforderlich sein.“

Vgl. Semen und Extractum Strychni. Man dampfe in einem Erlenmeyer ein und gebe dort gleich die Ausschüttelungsflüssigkeit zu. — 50 g Tinktur = 75 g Alkohol-Aether-Chloroform; davon weiter verarbeitet 50 g = 33,33 g Tinktur. Zur Ueberführung angewendet 40 cc $\frac{1}{100}$ HCl; zum Zurücktitrieren zulässig 17 cc $\frac{1}{100}$ KOH. Wir haben also, da 40—17 = 23 cc, in 33,33 g Tinktur $23 \cdot 0,0036432 = 0,08379$ g = 0,2514% Strychnin + Brucin.

7. **Radix Ipecacuanhae.** Brechwurzel. „Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes übergiesst man 12 g feines, bei 100° getrocknetes Brechwurzelpulver in einem Arzneiglas mit 90 g Aether und 30 g Chloroform, fügt, nach kräftigem Durchschütteln, 10 cc einer Mischung aus 2 T. Natronlauge und 1 T. Wasser zu und lässt das Gemisch hierauf, unter häufigem, kräftigem Umschütteln, 3 Stunden lang stehen. Hierauf versetzt man die Mischung noch mit 10 cc oder nötigenfalls soviel Wasser, bis sich das Brechwurzelpulver beim kräftigen Umschütteln zusammenballt, und die darüberstehende Chloro-

form-Aetherlösung sich vollkommen klärt. Nach einstündigem Stehen filtriert man alsdann 100 g von der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa die Hälfte davon ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 cc Aether nach und schüttelt dann die vereinigten Flüssigkeiten mit 12 cc Zehntel-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nötigenfalls nach Zusatz von noch soviel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der saueren Flüssigkeit schwimmt, filtriert man letztere durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Kolben von 100 cc. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 cc Wasser aus, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt dann die gesamte Flüssigkeit mit Wasser zu 100 cc. Von dieser Lösung misst man schliesslich 50 cc ab, bringt sie in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase und fügt noch etwa 50 cc Wasser und soviel Aether zu, dass die Schicht des letzteren die Höhe von etwa 1 cm erreicht. Nach Zusatz von 5 Tropfen Jodeosinlösung lässt man alsdann soviel Hundertel-Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig durchschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässerige Schicht eine blassrote Farbe angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 20 cc Lauge erforderlich sein.“

Die Brechwurzel enthält als Alkaloid Emetin (vielleicht ein Gemenge von Emetin und Cephaëlin). Es wird durch Natronlauge in Freiheit gesetzt etc. Verwendet wird zur Ueberführung ins Salz $\frac{1}{10}$ HCl, zurücktitiert mit $\frac{1}{100}$ KOH. — Genommen 12 g Wurzelpulver, gelöst in 120 g Aether-Chloroform. Genommen dann 100 g Lösung = 10 g Pulver = 100 cc salzsaure Lösung. Davon 50 cc zurücktitiert. Angewandt für 10 g 12 cc $\frac{1}{10}$ Säure = 120 cc $\frac{1}{100}$ Säure; auf 5 g also 60 cc $\frac{1}{100}$ Säure. Zum Zurücktitiern zulässig bis 20 cc Lauge. Als Formel des Emetins sei die von *Kunz* aufgestellte genommen: $C^{30}H^{40}N^2O^5$; Mol. Gew. 508,48 = 2 HCl. Wir haben also minimal in 5 g Pulver, da $60 - 20 = 40$ cc $\frac{1}{100}$ Säure, $40 \cdot 0,0025424 = 0,101696$ g = 2,034% Alkaloid. Gute Wurzelsorten enthalten 2—3, sogar bis 4%.

8. *Tubera Aconiti*. Aconitknollen. „Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes übergiesst man 12 g mittelfein gepulverte, bei 100° getrocknete Aconitknollen in einem Arzneiglase mit 90 g Aether und 30 g Chloroform, sowie nach kräftigem Umschütteln mit 10 cc einer Mischung aus 2 T. Natronlauge und 1 T. Wasser und lässt das Gemisch hierauf, unter häufigem, kräftigem Schütteln, 3 Stunden lang stehen. Alsdann versetzt man die Mischung noch mit 10 cc oder nötigenfalls soviel Wasser, bis sich das Aconitknollenpulver beim kräftigen

Umschütteln zusammenballt, und die darüberstehende Chloroform-Aetherlösung sich vollständig klärt. Nach einstündigem Stehen filtriert man alsdann 100 g von der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa die Hälfte davon ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 cc eines Gemisches von 3 T. Aether und 1 T. Chloroform nach und schüttelt dann die vereinigten Flüssigkeiten mit 25 cc Hundertel-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nötigenfalls nach Zusatz von noch soviel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der saueren Flüssigkeit schwimmt, filtriert man letztere durch ein kleines, mit Wasser durchfeuchtetes Filter in einen Kolben von 100 cc. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 cc Wasser aus, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die ganze Flüssigkeit mit Wasser zu 100 cc. Von dieser Lösung misst man schliesslich 50 cc ab, bringt sie in eine etwa 200 cc fassende Flasche aus weissem Glase und fügt etwa 50 cc Wasser und soviel Aether zu, dass die Schicht des letzteren die Höhe von 1 cm erreicht. Nach Zusatz von 5 Tropfen Jodeosinlösung, lässt man alsdann soviel Hundertel-Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig durchschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässrige Schicht eine blässrote Farbe angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 8,5 cc Lauge erforderlich sein.⁴

Dem in den Akonitknollen enthaltenen Alkaloid, dem Aconitin, werden verschiedene Formeln zugeschrieben: von *Dunstan* $C^{33}H^{46}NO^{12}$ (Mol.-G. 647,49), von *Freund* $C^{34}H^{47}NO^{11}$ (Mol.-G. 645,51) etc. Es wird durch Natronlauge in Freiheit gesetzt etc. — Genommen 12 g Pulver; extrahiert mit 120 g Aether-Chloroform. Davon verwendet 100 g = 10 g Pulver. Aufgenommen in 25 cc $\frac{1}{100}$ HCl und auf 100 cc gebracht. Davon zur Titration 50 cc = 5 g Pulver = 12,5 cc $\frac{1}{100}$ HCl. Zur Sättigung zulässig bis 8,5 cc $\frac{1}{100}$ KOH. Es berechnen sich sonach, da $12,5 - 8,5 = 4$ cc $\frac{1}{100}$ HCl, $4 \cdot 0,0064749 = 0,0258996 = 0,518\%$, resp. $4 \cdot 0,0064551 = 0,0258204 = 0,516\%$ Emetin.

Sonstige Bestimmungen.

1. **Bestimmung des Cocaïns in Folia Coca.** 12 g gepulverte Cocablätter übergiesst man in einem Medicinglase von 250 cc Inhalt mit 120 g Aether, fügt nach ca. 10 Minuten 10 cc Ammoniak hinzu und schüttelt die Mischung wiederholt kräftig um. Nach einer halben Stunde giebt man 20 cc Wasser hinzu und bewirkt die Abscheidung der Droge durch anhaltendes kräftiges Schütteln. Darauf gießt man 100 g der

dunkelgrün gefärbten ätherischen Lösung ab und lässt sie einige Zeit stehen, wobei sich eine geringe Menge feinsten Drogenpulvers und Wassertröpfchen am Boden des Kölbchens ablagern, bringt dann die klare Lösung in einen Scheidetrichter und schüttelt sie zuerst mit 50, dann noch einmal mit 25 cc verdünnter Salzsäure (0,5% HCl) aus. Die saure wässrige Lösung wird nötigenfalls filtriert, im Scheidetrichter mit Ammoniak alkalisch gemacht und zweimal mit je 40 cc Aether ausgeschüttelt. Die klare ätherische Lösung wird aus einem tarierten Kölbchen abdestilliert, der Rückstand im Wasserbade getrocknet und gewogen.

Das Alkaloid hinterbleibt in Form eines fast farblosen, nur schwach gelblichen Firnisses, welcher nach einiger Zeit, allerdings oft erst nach Wochen, in prachtvolle, büschelförmig gruppierte Krystallnadeln übergeht.

Da das Cocaïn eine kräftige alkalische Reaktion besitzt, kann es ohne Schwierigkeiten mit $\frac{1}{20}$ Normalsalzsäure titriert werden; 1 cc $\frac{1}{20}$ HCl entspricht 0,01515 Cocaïn = $C^{17}H^{21}NO^4$. Man löst den Alkaloidrückstand in 5 cc Alkohol, setzt 15 cc Wasser hinzu, färbt mit einem Tropfen Hämatoxylinlösung (1:100) und lässt Säure bis zur Gelbfärbung zufließen.

Die Blätter enthalten 0,2—0,8% Cocaïn.

2. Bestimmung des Cornutins in *Secale cornutum*.

100 Teile Mutterkornpulver, in nachstehender Weise geprüft, müssen mindestens 0,15 Teile Alkaloid enthalten.

25 g mittelfein gepulvertes Mutterkorn werden mit Petroleumbenzin vom fetten Oel befreit und bei gelinder Wärme getrocknet. Das Pulver wird darauf mit 100 g Aether 10 Minuten lang maceriert und das Gemisch nach Zusatz einer Abreibung von 1 g gebrannter Magnesia mit 20 g Wasser sofort anhaltend und kräftig geschüttelt. Nachdem das Schütteln während einer halben Stunde öfters wiederholt worden ist, werden 80 g der ätherischen Lösung abgegossen und, wenn nötig, zur völligen Klärung einige Stunden beiseite gestellt. Die völlig klare Flüssigkeit wird in einem Scheidetrichter mit 25, 15 und 10 cc halbrozentiger Salzsäure dreimal ausgeschüttelt. Sollten die vereinigten sauren Flüssigkeiten mehr als flockig getrübt sein, so werden dieselben durch Filtrieren, nötigenfalls nach vorherigem Schütteln mit einer geringen Menge durch Salzsäure ausgezogenen und nach dem Auswaschen getrockneten Talkpulvers geklärt, worauf das kleine Filter mit Wasser nachgewaschen wird. Die saure Lösung wird in einem Scheidetrichter mit einem gleichen Raumteil Aether und überschüssiger Ammoniakflüssigkeit ausgeschüttelt, welche Operation mit geringen Mengen Aether noch zweimal wiederholt wird. Die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten werden in ein genau tariertes Kölbchen filtriert, worauf der Aether aus dem Wasserbade abdestilliert wird. Der Rückstand wird zweimal mit geringen Mengen Aether übergossen und nach dem Verdunsten

desselben der Kolben bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Das Gewicht des Rückstandes darf nicht weniger als 0,03 g betragen.

Einige Körnchen des Alkaloidrückstandes lösen sich in 1 cc Schwefelsäure mit gelblicher Farbe, die nach Zusatz einer Spur Eisenchloridlösung rot und nach längerer Zeit bläulich violett wird.

(Arbeiten der Kommission des Deutschen Apothekervereins zur Bearbeitung des Arzneibuches. — *Helfenberger Methode*; *Keller*. — Alkaloidgehalt 0,1—0,34%)

3. Bestimmung des Coffeins in Kaffee und Thee. 20 g feingemahlene Kaffees, resp. zerriebenen Thees werden mit 900 g Wasser einige Stunden aufgeweicht und dann unter Ersatz des verdampfenden Wassers (drei Stunden lang bei Kaffee, anderthalb Stunden bei Thee) vollständig ausgekocht. Man lässt auf 60—80° abkühlen, setzt 75 g Liquor Aluminium acetici Ph. G. IV und unter Umrühren 1,9 g Natriumbicarbonat hinzu, kocht nochmals ca. 5 Minuten und bringt das Gesamtgewicht auf 1020 g. Nun wird filtriert; 750 g des völlig klaren Filtrats, entsprechend 15 g Substanz, werden mit 10 g gefällten, gepulverten Aluminiumhydroxyds und etwas mit Wasser zu Brei ausgeschüttelten Filtrierpapiers unter zeitweiligem Umrühren im Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird im Wassertrockenschranke völlig ausgetrocknet und im *Soxhlet'schen* Extraktionsapparate 8—10 Stunden lang mit reinem Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. Der Tetrachlorkohlenstoff, der stets völlig farblos bleibt, wird schliesslich abdestilliert und das zurückbleibende Coffein im Wassertrockenschranke getrocknet und gewogen.

Hilger und *Juckenack*. Coffeingehalt im Thee 1,0—4,7%, im Kaffee bis zu 2%.

4. Bestimmung des Coffeins in Coffeinum citricum. Wird 1 g Coffeincitrat in 20 cc siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und nach dem Erkalten wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt, so sollen nach dem Verdunsten des letzteren und Trocknen des Rückstandes bei 100° annähernd 0,5 g Coffein zurückbleiben.

(Arzneimittel. Coffeinum citricum ist ein Gemenge von Coffein und Citronensäure.)

5. Bestimmung des Antipyrins in Salipyryn. Löst man 0,5 g Salipyryn in 20 cc heissem Wasser, setzt 5 cc Normalkalilauge zu und schüttelt nach dem Erkalten 3 bis 4mal mit je 10 cc Chloroform aus, so muss letzteres beim Verdunsten auf dem Wasserbade mindestens 0,28 g eines Rückstandes hinterlassen, welcher die Eigenschaften des Antipyrins zeigt.

Arzneimittel. — Das Salipyryn = salicyls. Antipyrin enthält nach der Formel $C^{11}H^{12}N^2O \cdot C^6H^4(OH)COOH$ 57,7 T. Antipyrin und 42,3 T. Salicylsäure, 0,5 g also 0,2885 g Antipyrin. — Will man neben Antipyrin auch die Salicyl-

säure bestimmen, so löst man nach *Scholvien* eine gewogene Menge Salipyrin im Scheidetrichter in Wasser, versetzt mit einer gemessenen Menge Normalnatronlauge im Ueberschuss und nimmt das Antipyrin, wie oben in Chloroform auf. Der Auszug wird verdunstet, getrocknet und gewogen. (Prüfung durch Bestimmung des Schmelzpunktes; Fp. 113°.) Die im Scheidetrichter zurückgebliebene Lösung von Natriumsalicylat wird mit Normal-Schwefelsäure zurücktitriert, die Salicylsäure mit Aether ausgeschüttelt und nach Verdunsten des Aetherauszuges der Schmelzpunkt der Salicylsäure (Fp. 155°) bestimmt.

6. Bestimmung des Digitoxins in *Folia Digitalis*.

28 g der fein gepulverten Fingerhutblätter werden mit 280 g 70% Weingeist 3 Stunden unter öfterem Umschwenken im verschlossenen Kolben maceriert, darauf 207 g des Filtrates (= 20 g Blätter) im Wasserbade auf etwa 25 g eingedampft, mit Wasser in ein Glas von 250 cc gespült und auf das Gesamtgewicht von 222 g gebracht. Zu der trüben Flüssigkeit giebt man 25 g Bleiessig, mischt unter Vermeidung heftigen Schüttelns durch sanftes Umschwenken und filtriert. Zu 132 g des Filtrates setzt man 5 g Natriumsulfat, in 7 g Wasser gelöst, hinzu, lässt das Bleisulfat absitzen und giesst (nach 4—5 Stunden) 130 g der völlig klaren Flüssigkeit (= 10 g Digitalis) in einen Scheidetrichter ab. Man setzt dann 2 cc Ammoniak (10%) zu, schüttelt 4—5mal mit je 30 g Chloroform aus, filtriert die vereinigten Ausschüttelungen in ein gewogenes Kölbchen und destilliert das Chloroform aus dem Wasserbade ab. Das als gelblicher Firnis zurückbleibende Rohdigitoxin, das noch etwas Fett u. s. w. enthält, löst man zur Reinigung in 3 g Chloroform und setzt 7 g Aether und 50 g Petroläther zu, worauf das Digitoxin in farblosen Flocken ausfällt; man schüttelt kräftig um, sammelt auf einem kleinen Faltenfilter, spült Kölbchen und Filter mit etwas Petroläther nach, setzt den Trichter mit Filter wieder auf das Kölbchen, bringt den Filterinhalt durch langsames Aufgiessen von heissem absolutem Alkohol völlig in Lösung, verdampft den Alkohol im Wasserbade, übergiesst den Rückstand mit 5 cc Aether, den man im Wasserbade wegkochen lässt, trocknet schliesslich bei 95° und wägt das Digitoxin.

Keller; Fromme. Digitoxingehalt nach *Keller* 0,26 bis 0,62, *Fromme* 0,153—0,391%.

(Zur Bestimmung des gleichzeitig vorhandenen Digitonins und Digitalins giebt *Keller* dann die Vorschrift:

Die mit Chloroform ausgeschüttelte wässrige Flüssigkeit wird durch ein mit Wasser benetztes Filter gegossen und im Wasserbade auf ca. 80 g eingedampft, mit 10 Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert und nach dem Erkalten mit 0,6 g Tannin, in wenig Wasser gelöst, versetzt, worauf ein reichlicher Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird nun abgegossen, nötigenfalls abfiltriert, worauf Kölbcheninhalt und Filter

mit 10 cc schwach salzsaurem Wasser nachgewaschen werden. Die Tannate werden unter gelindem Erwärmen in einer Mischung von 15 cc Wasser mit 15 cc Alkohol gelöst. Inzwischen reibt man in einer Glasschale 5 g besten, feingeschlammten Lithargyrum mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei an, giebt die Tannatlösung hinzu und dampft unter Umrühren im Wasserbade zur Trockne ein. Der trockene Rückstand wird 3—4mal mit verdünntem Weingeist extrahiert, indem man 10 cc 70%igen Weingeist in die Schale giebt, diese mit einem Uhrglase bedeckt und auf eine kleine Oeffnung des Wasserbades setzt. Man erhitzt nun, bis die Schale mit Alkoholdämpfen erfüllt ist und Tropfen vom Uhrglase in die Schale zurückfließen, worauf man diese vom Dampf bade nimmt, langsam erkalten lässt und dann filtriert. Die Operation wird 3—4mal wiederholt. Das vereinigte Filtrat wird in einem tarierten Glasschälchen zur Trockne eingedampft. Auf das hinterbleibende Digitonin giebt man 5 cc absoluten Alkohol, den man im Wasserbade wegkochen lässt, wodurch man die Masse leichter trocken erhalten kann; sie stellt einen halb krystallinischen Firnis dar.

Behufs Bestimmung des Digitalins giebt man zu der vom Digitonintannate abfiltrierten Flüssigkeit 1 g in wenig Wasser gelösten Tannins und setzt hierauf $\frac{3}{4}$ — $\frac{4}{5}$ ihrer Gewichtsmenge reiner konz. Salzsäure (1,19) hinzu, worauf neuerdings die Ausscheidung eines Tannates erfolgt, das man auf einem Filter sammelt. Man trocknet das Filter soweit wie möglich zwischen Filtrierpapier, bringt den Niederschlag in ein Becherglas und löst ihn in ca. 50 g 70%igem Alkohol. Die Tannatlösung gießt man wieder in ein Kölbchen, setzt 5 g mit Weingeist angeriebenen Bleicarbonates hinzu und digeriert im Wasserbade, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr bemerkbar ist und die Flüssigkeit nur noch sehr schwach sauer reagiert. Dann lässt man absitzen, gießt die Flüssigkeit ab, wäscht mit verdünntem Weingeist aus und filtriert. Die Tannatlösung giebt man zu 5 g mit Wasser angeriebenem Bleioxyd und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand extrahiert man mehrmals mit absolutem Alkohol, dampft die Lösung im Glasschälchen zur Trockne ein und nimmt ihn nochmals mit absolutem Alkohol auf. Die Lösung hinterlässt dann nach dem Verdunsten das Digitalin als blassgelben Firnis.)

7. **Tinctura Digitalis.** Man dampft 200 g der Tinktur im Wasserbade auf 20 cc ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, ergänzt auf 222 g und verfäht, wie oben.

8. **Bestimmung des Strophanthins in Samen Strophanthi.** 8 g der möglichst fein zerquetschten oder gestossenen Samen giebt man auf einen durch Watte lose verschlossenen Trichter und entfettet möglichst durch Petroläther. Nach dem Verdunsten des anhängenden Petroläthers maceriert man mit 80 g absolutem Alkohol 10 Stunden in verschlossener

Flasche unter öfterem Umschütteln, filtriert 50,3 g (= 5 g Samen) ab, verdampft im Porzellanschälchen im Wasserbade, löst den Rückstand in 8 g Wasser, setzt 3 Tropfen Bleiessig zu, filtriert, Filter und Schälchen mit Wasser gut nachwaschend, und setzt 6 g frisches Schwefelwasserstoffwasser zu. Nach tüchtigem Umschütteln und einigem Stehen wird filtriert, Filter und Kölbchen nachgewaschen, in einem tarierten Schälchen im Wasserbade eingedampft, bei 95° getrocknet und gewogen. Die erhaltene Menge mit 20 multipliziert, giebt den Prozentgehalt der Samen an Strophanthin.

9. Bestimmung des Glycyrrhizins in Succus Liquiritiae depuratus. 5 g Extrakt löst man in 50 cc Wasser, filtriert die Lösung und versetzt das Filtrat mit 3 cc Acidum sulfuricum dilutum. Den entstandenen Niederschlag sammelt man auf einem kleinen Filter und wäscht ihn gut aus. Man löst ihn dann in Ammoniak, dampft die Lösung in gewogenem Schälchen ein und trocknet bei 100° bis zur Gewichtskonstanz.

(Kremel.) Grenzwerte nach Dieterich: 13,18—20,71%.

Bestimmung des Harzgehaltes der Tubera Jalapae.

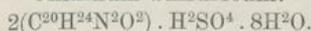
„100 T. Jalapenwurzel sollen, in der bei Resina Jalapae angegebenen Weise geprüft, mindestens 9 T. Jalapenharz enthalten“.

„1 T. grob gepulverte Jalapenwurzel wird mit 4 T. Weingeist 24 Stunden lang unter wiederholtem Umschütteln bei 35—40° ausgezogen und dann ausgepresst. Der Rückstand wird in gleicher Weise mit 2 T. Weingeist behandelt.

Von den gemischten und filtrierten Auszügen destilliert man den Weingeist ab und wäscht das zurückgebliebene Harz mit warmem Wasser, bis sich letzteres nicht mehr färbt. Das Harz wird dann im Wasserbade unter Umrühren ausgetrocknet, bis es nach dem Erkalten zerreiblich ist“.

Prüfung der Chininverbindungen auf Nebenalkaloide.

Chininum sulfuricum.



a. 2 g Chininsulfat, welches bei 40—50° völlig verwittert ist, übergiesse man in einem Probierröhre mit 20 cc destilliertem Wasser und stelle das Ganze eine halbe Stunde lang, unter häufigem Umschütteln, in ein auf 60—65° erwärmtes Wasserbad. Hierauf setze man das Probierröhr in Wasser von 15° und lasse es, unter häufigem Schütteln 2 Stunden lang darin stehen. Alsdann filtriere man durch ein aus bestem Filtrierpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser, bringe 5 cc des 15° zeigenden Filtrates in ein trockenes Probierröhrchen und mische allmählich Ammoniakflüssigkeit von 15° zu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Die hiezu

erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit darf nicht mehr als 4 cc betragen.

Arzneibuch. Da das Chininsulfat häufig Sulfate der Nebenalkaloide enthält, wird es in obiger Weise nach *Kerner* und *Weller* geprüft.

Die Begleiter des Chininsulfates sind, wenn auch nur in geringer Menge, die Sulfate von Cinchonin, Chinidin, Cinchonidin. Diese sind in Wasser leichter löslich als Chininsulfat und zwar ist die Löslichkeit bei 15° folgende: Chininsulfat 1:800, Chinidinsulfat 1:110, Cinchonidinsulfat 1:98, Cinchoninsulfat 1:54. — Diese das Chinin begleitenden Nebenalkaloide sind ferner in Ammoniak schwerer löslich als Chinin. — Auch muss daran erinnert werden, dass Chinin in Aether leichter löslich ist, als die genannten Nebenalkaloide.

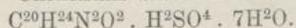
Im Anschluss seien auch die *Schaefer'sche* Oxalatprobe und die *de Vry'sche* Chromatprobe angeführt, die auf der Schwerlöslichkeit des Chininoxalates, bezw. Chininchromates beruhen.

b. 1 g kryst. Chininsulfat wird in ein kleines tariertes Kölbchen gebracht und in 35 cc Wasser in der Siedhitze gelöst. Dann wird eine Lösung von 0,3 g neutralem Kaliumoxalat in 5 cc Wasser zugefügt und der Kolbeninhalt durch Wasserzugabe auf 41,3 g wieder ergänzt. Man stellt das Kölbchen unter bisweiligem Umschütteln in Wasser von 20° C. und filtriert nach 1/2 Stunde durch Glaswolle ab. Giebt man zu 10 cc des Filtrates einen Tropfen Natronlauge, so darf im Verlauf einiger Minuten keine Trübung entstehen.

c. 1 g Chininsulfat wird in 45 cc kochenden Wassers gelöst. Hierzu giebt man 0,25 g reines neutrales Kaliumchromat und kühlt die Flüssigkeit auf 15° ab. Man lässt eine Stunde stehen, filtriert vom auskrystallisierten Chininchromat ab und wäscht mit etwas Wasser nach, bis das Filtrat 45 cc beträgt. Zu 10 cc der abfiltrierten Lösung giebt man 1 Tropfen Natronlauge oder soviel, dass die Mischung gegen Phenolphthaleinpapier alkalisch reagiert. Es soll eine klare Lösung entstehen, die sich auch beim Erwärmen auf 50° C. nicht trübt.

Im Anschluss sind dann auch die Vorschriften für die sonstigen Chininsalze gegeben, bei denen die *Kerner'sche* Methode der Säure des Salzes entsprechend abgeändert erscheint.

Chininum bisulfuricum.



2 g Chininbisulfat löse man durch gelindes Erwärmen in einem Probirrohre in 20 cc Wasser auf, neutralisiere diese Lösung genau mit Normalkalilauge und stelle das Ganze eine halbe Stunde lang, unter häufigem Umschütteln, in ein auf 60—65° erwärmtes Wasserbad. Hierauf setze man das Probirrohr in Wasser von 15° und lasse es unter häufigem Um-

schütteln 2 Stunden lang darin stehen. Alsdann filtriere man durch ein aus bestem Filtrierpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser, bringe 5 cc des 15° zeigenden Filtrates in ein trockenes Probierrohr und mische allmählich Ammoniakflüssigkeit von 15° zu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Die hierzu erforderliche Flüssigkeit darf nicht mehr als 4 cc betragen.

(Arzneimittel. Das Bisulfat wird durch die Normalkalilauge in das neutrale Sulfat übergeführt.)

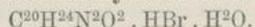
Chininum hydrochloricum.



2 g Chininhydrochlorid werden in einem erwärmten Mörser in 20 cc Wasser von 60° gelöst; die Lösung werde mit 1 g zerriebenen, unverwittertem Natriumsulfat versetzt, und die Masse gleichmäßig durchgearbeitet. Nach dem Erkalten bleibe die Masse, unter zeitweiligem Umrühren, eine halbe Stunde bei 15° stehen; hierauf werde durch ein aus bestem Filtrierpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser filtriert und von dem 15° zeigenden Filtrate 5 cc in einem trockenen Probierrohre mit Ammoniakflüssigkeit von 15° versetzt, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Die hierzu erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit darf nicht mehr als 4 cc betragen.

(Arzneibuch. Durch das Natriumsulfat wird das Hydrochlorid in das Sulfat übergeführt.)

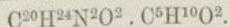
Chininum hydrobromicum.



2 g Chininhydrobromid werden in einem erwärmten Mörser in 20 cc heissem Wasser gelöst; die Lösung wird mit 1 g zerriebenen unverwittertem Natriumsulfat versetzt und die Masse gleichmäßig durchgearbeitet. Nach dem Erkalten bleibe die Masse, unter zeitweiligem Umrühren, eine halbe Stunde bei 15° stehen; hierauf werde durch ein aus bestem Filtrierpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser filtriert; von dem 15° zeigenden Filtrate werden 5 cc mit Ammoniakflüssigkeit von 15° versetzt, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist. Hierbei dürfen nicht mehr als 5 cc Ammoniakflüssigkeit verbraucht werden.

(Arzneimittel. — Durch das Natriumsulfat wird das Hydrobromid in das Sulfat verwandelt.)

Chininum valerianicum.

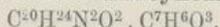


2 g Chinivalerianat werden mit 1 g Ammoniumsulfat innig gemischt, mit 20 g Wasser von höchstens 40° zerrieben

und 2 Stunden lang stehen gelassen. Nachdem die erkaltete Mischung noch eine Stunde lang bei 15° gestanden hat und mehrmals agitiert worden ist, wird durch ein Filter von 7 cm Durchmesser gegossen. 5 cc des Filtrats, in ein trockenes Probierröhr gebracht, sollen, mit 4 cc Ammoniakflüssigkeit gemischt und geschüttelt, eine klare Lösung liefern.

(Arzneimittel. — Das Valerianat wird durch Ammoniumsulfat in das Sulfat verwandelt.)

Chininum salicylicum.



2 g Chininsalicylat werden in 10 cc Wasser suspendiert; die Mischung werde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Den Verdampfungsrückstand der abgehobenen Aetherschichten löse man in der 20fachen Menge Weingeist, neutralisiere diese Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure und verdampfe die Mischung im Wasserbade. Den zerriebenen Verdunstungsrückstand übergiesse man alsdann in einem Probierröhrchen mit 20 cc Wasser und stelle das Ganze eine halbe Stunde lang, unter häufigem Umschütteln, in ein auf 60—65° erwärmtes Wasserbad. Hierauf setze man das Probierröhr in Wasser von 15° und lasse es unter häufigem Schütteln 2 Stunden lang darin stehen. Alsdann filtriere man durch ein aus bestem Filtrierpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser, bringe 5 cc des 15° zeigenden Filtrates in ein trockenes Probierröhrchen und mische allmählich Ammoniakflüssigkeit von 15° zu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Die hierzu erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit darf nicht mehr als 4 cc betragen.

(Arzneimittel. — Das Chinin wird hier zunächst als Base isoliert, dann ins Sulfat übergeführt.)

Chinidinum sulfuricum.



0,5 g Chinidinsulfat werde mit 10 cc Wasser auf etwa 60° erhitzt, die Lösung mit 0,5 Kaliumjodid versetzt, die Mischung unter zeitweiligem Umrühren erkalten gelassen und hierauf nach einstündigem Stehen filtriert. Das Filtrat werde auf Zusatz eines Tropfens Ammoniakflüssigkeit nicht oder doch nur äusserst schwach getrübt. — Wird die wässrige, mit Hilfe von etwas verdünnter Schwefelsäure bereitete Chinidinsulfatlösung mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und hierauf die Mischung mit einem gleichen Volum Aether geschüttelt, so entstehe eine klare Lösung des ausgeschiedenen Alkaloids.

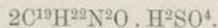
In der 20fachen Menge Chloroform löse sich das Chininsulfat vollständig auf.

Arzneimittel. Durch Kaliumjodid wird Chinidin als

Hydrojodid gefällt. Trübung durch Ammoniak weist dann hin auf Chinin, Cinchonin und Cinchonidin. — Beim Schütteln mit Aether würde Cinchonin, sowie (in grösseren Mengen) Cinchonidin sich an der Berührungsschicht als weisse, pulverige Abscheidung zu erkennen geben.

Beim Lösen in Chloroform werden Chinin- und Cinchonidinsulfat ungelöst bleiben.

Cinchonidinum sulfuricum.



1 g Cinchonidinsulfat sei in 8 cc eines Gemisches von 2 Raumteilen Chloroform und 1 Raumteil absoluten Alkohols vollständig löslich. — 0,5 g Cinchonidinsulfat werden mit 20 cc Wasser bis 60° digeriert, zu der Lösung werden 1,5 g Kaliumnatriumtartrat zugefügt, die Mischung hierauf, unter häufigem Umschütteln, erkalten gelassen und nach einstündigem Stehen bei 15° filtriert. Fügt man zu dem Filtrate alsdann einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit, so trete keine oder doch nur eine äusserst schwache Trübung ein.

Arzneimittel. Durch das Seignettesalz wird das Cinchonidin als Tartrat gefällt. Durch Ammoniak würde im Filtrate Chinin, Cinchonin oder Chinidin gefällt werden.

Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Oel in Früchten etc.

a. 10 g der fein zerstoßenen Früchte destilliert man solange mit Wasserdämpfen, bis das aus dem Destillierrohr kommende Wasser keinen Geruch mehr zeigt (circa 500 cc). Das Destillat übersättigt man mit Kochsalz und lässt 24 Stunden stehen. Das so ausgeschiedene Oel wird mit 50 cc Aether durch Ausschütteln im Scheidetrichter gelöst und der Aether vor der Verdunstung über ein wenig scharf getrocknetes Kochsalz filtriert. Man spült mit 20 cc Aether nach und überlässt der Selbstverdunstung, indem man das Becherglas mit einem mit kleinen Löchern versehenen Filterpapier überbindet. Nachdem der Aether verdunstet ist, trocknet man noch 12 Stunden im Exsiccator und wägt. (*Helpfenberger Methode*; von *K. Dieterich* für *Fruet. Foeniculi* gegeben.)

b. 10 g werden in einen Kolben (von circa 250 cc Inhalt) gewogen, dessen Stopfen doppelt durchbohrt ist; durch die eine Oeffnung des Stopfens geht ein mit einem Wasserdestillationskolben in Verbindung stehendes, bis auf den Boden des die Substanz enthaltenden Kölbchens gehendes, gebogenes Glasrohr; die andere Oeffnung enthält ein im Winkel von etwa 130° gebogenes Glasrohr, das mit einem kleinen, fast senkrecht stehenden *Liebig'schen* Kühler verbunden ist. Zu der Substanz im Kölbchen giebt man etwa 10 cc Wasser, lässt (vielleicht über Nacht) aufquellen und leitet nun so lange Wasserdampf

durch, als noch ätherisches Oel übergeht. Das Destillat übersättigt man mit Kochsalz, giebt in einen Schütteltrichter und schüttelt viermal mit Aether aus; den Aether lässt man an der Luft verdunsten und trocknet das Oel im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure. (Von *Röttger* zur Gewürzprüfung empfohlen.)

c. Gehalt einiger Drogen an ätherischem Oel:

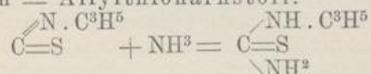
Fruct. Cardamomi	3—5 %	Fruct. Carvi, deutsch	3—4 %
Cubebae	8—18 %	" " holl.	5—6 %
Caryophylli	20 %	Fruct. Foeniculi	5 %
Fruct. Ajowan	2—3 %	Piper album	2—2.3 %
Fruct. Anethi	3—4 %	Piper nigrum	1.7—1.9 %
" Anisi	2 ¹ / ₂ —3 %	Rhiz. Calami	2—2 ¹ / ₂ %
		Rhiz. Zingiberis	2—2 ¹ / ₂ %.

Senfölbestimmungen.

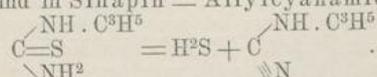
Solche sind im Arzneibuche aufgenommen für Oleum Sinapis, Semen Sinapis, Charta sinapisata, Spiritus Sinapis und Spiritus Cochlearii.

1. **Oleum Sinapis.** Senfö. „5 cc einer Lösung des Senföls in Weingeist (1 = 50) werden in einem 100 cc fassenden Messkolben mit 50 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung und 10 cc Ammoniakflüssigkeit versetzt und gut bedeckt unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Auffüllen bis zur Marke sollen auf 50 cc des klaren Filtrates, nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Ferriammoniumsulfatlösung 16,6—17,2 cc Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erforderlich sein.“

Das Senföl = Allylsenföl liefert mit Ammoniak Thiosinamin = Allylthioharnstoff:



Dieser wird durch Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung entschwefelt und in Sinapin = Allylcyanamid übergeführt:



Der Schwefelwasserstoff fällt eine dem Senföl äquivalente Menge von Schwefelsilber; wieviel Silber aus der Lösung gefällt wurde, findet man durch Zurücktiteren des Filtrates nach der *Volhard'schen* Methode. (Vgl. Massanalyse!)

Zur Bestimmung sind erforderlich:

1. ¹/₁₀ Silbernitratlösung (vgl. Massanalyse!)
2. Salpetersäure, 25%ig, sp. G. 1,153. Chlorfrei!
3. Ammoniakflüssigkeit, 10%ig, sp. G. 0,960. Chlorfrei!
4. ¹/₁₀ Ammoniumrhodanidlösung (Liquor Ammonii)

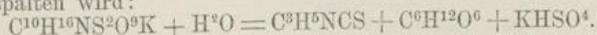
rhodanati volumetricus). „Sie soll 7,618 g Ammoniumrhodanid im Liter enthalten.“ (Vgl. Massanalyse!)

5. Ferriammoniumsulfatlösung. „Bei Bedarf ist 1 T. Ferriammoniumsulfat in einem Gemisch von 8 T. Wasser und 1 T. verdünnter Schwefelsäure zu lösen“.

Die Ausführung der Senfölbestimmung ist oben genau genug angegeben; es wird 1 g Senföl mit 49 g Weingeist gemischt und davon 5 cc genommen. — Zur Titration wird die Hälfte des Filtrates (50 cc) verwendet; zum Zurücktitrieren sollen 16,6—17,2 cc Rhodanlösung erforderlich sein, für das ganze Filtrat also 33,2—34,4 cc. Genommen 50 cc Silberlösung; zur Entschwefelung also verbraucht 16,8—15,6 cc. 1 Senföl = 99,15 verbraucht 2 Silbernitrat; also 1 cc $\frac{1}{10}$ AgNO_3 = 0,0049575 g Senföl. 16,8 cc = 0,083286 g; 15,6 cc = 0,077337 g. Die angegebene Lösung von Senföl in Spiritus hat das sp. G. 0,835; obige Mengen sollen also in 0,0835 des angewendeten Senföles enthalten sein; haben sonach 92,6—99,7% reines Senföl.

2. **Semen Sinapis.** Senfsamen. „Zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Senföl werden 5 g gepulverter Senfsamen in einem Kolben mit 100 cc Wasser von 20—25° über-gossen. Man lässt den verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschwenken 2 Stunden lang stehen, setzt alsdann dem Inhalt 20 cc Weingeist und 2 cc Olivenöl zu und destilliert ihn unter sorgfältiger Kühlung. Die zuerst übergehenden 40—50 cc werden in einem 100 cc fassenden Messkolben, welcher 10 cc Ammoniakflüssigkeit enthält, aufgefangen und mit 20 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung versetzt. Alsdann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf und lässt die Mischung unter häufigem Umschütteln in dem verschlossenen Kolben 24 Stunden lang stehen. 50 cc des klaren Filtrates sollen alsdann, nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Ferriammoniumsulfatlösung, nicht mehr als 7,2 cc Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanid-lösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erfordern.“

In den Senfsamen ist enthalten das Glucosid Sinigrin (= Myrons. Kalium) $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{NS}^2\text{O}^9\text{K}$, das bei Gegenwart von Wasser durch das gleichzeitig vorhandene Ferment Myrosin in Allylsenföl, Traubenzucker und Kaliumbisulfat gespalten wird:



Ist diese Zersetzung vor sich gegangen, so setzt man zur Unterbrechung der Fermentwirkung Alkohol, zum Verhüten des Schäumens Olivenöl zu und destilliert etc., wie angegeben. (Vgl. Oleum Sinapis!) — Von dem schliesslich 100 cc betragenden Destillate sollen 50 cc nicht mehr als 7,2 cc $\frac{1}{10}$ Rhodanlösung verbrauchen. Wir haben also in 5 g Senfsamen, da $10 - 7,2 = 2,8$ cc, $2 \cdot 2,8 \cdot 0,0049575 = 0,027762$ g = 0,555% Senföl.

3. **Charta sinapisata.** Senfpapier. „Zur Bestimmung

des Gehaltes an ätherischem Senföl werden 100 qcm in Streifen geschnittenes Senfpapier in einem Kolben mit 50 cc Wasser von 20—25° übergossen. Man lässt den verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschwenken 10 Minuten lang stehen, setzt alsdann dem Inhalte 10 cc Weingeist und 2 cc Olivenöl zu und destilliert ihn unter sorgfältiger Kühlung. Die zuerst übergegangenen 20—30 cc werden in einem 100 cc fassenden Messkolben, welcher 10 cc Ammoniakflüssigkeit enthält, aufgefangen und mit 10 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung versetzt. Alsdann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf und lässt die Mischung unter häufigem Umschütteln in dem verschlossenen Kolben 24 Stunden lang stehen. 50 cc des farblosen Filtrates sollen alsdann, nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Ferriammoniumsulfatlösung, nicht mehr als 3,8 cc Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erfordern.“

Vgl. oben Semen Sinapis. Zugesezt 10 cc $\frac{1}{10}$ AgNO₃; für die Hälfte zum Zurücktitrieren gebraucht 3,8 cc $\frac{1}{10}$ Rhodanlösung. Wir haben also, da $5 - 3,8 = 1,2$ cc, in 100 qcm Senfpapier $2,4 \cdot 0,0049575 = 0,011898$ g Senföl.

Will man auch die Senfmehlmenge bestimmen, so löst man durch vorsichtiges Schaben mit einem Messer das Senfmehl von 100 qcm ab und wägt.

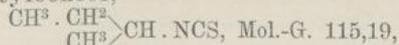
4. Spiritus Sinapis. Senfspiritus. „5 cc Senfspiritus werden in einem 100 cc fassenden Messkolben mit 50 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung und 10 cc Ammoniakflüssigkeit versetzt und gut bedeckt unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Nach dem Auffüllen bis zur Marke sollen auf 50 cc des klaren Filtrates, nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Ferriammoniumsulfatlösung, 16,6—17,2 cc Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erforderlich sein.“

Vgl. Oleum Sinapis! Senfspiritus enthält 1 T. Senföl auf 49 T. Weingeist; die Bestimmung entspricht also genau der von Senföl selbst. Zum Zurücktitrieren sollen ausserdem gebraucht werden 16,6—17,2 cc $\frac{1}{10}$ Rhodanammon. Spec. G. des Senfspiritus = 0,835. 5 cc = 4,175 g. Es enthalten also 5 cc = 4,175 g $15,6 \cdot 0,0049575 = 0,097337$ g = 1,8524%, resp. $16,8 \cdot 0,0049575 = 0,083286$ g = 1,9948% reines Senföl.

5. Spiritus Cochleariae. Löffelkrautspiritus. „50 cc Löffelkrautspiritus werden in einem 100 cc fassenden Messkolben mit 10 cc Zehntel-Normal-Silbernitratlösung und 5 cc Ammoniakflüssigkeit versetzt und gut bedeckt 24 Stunden lang unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Nach dem Auffüllen bis zur Marke sollen auf 50 cc des klaren Filtrates, nach Zusatz von 3 cc Salpetersäure und 1 cc Ferriammoniumsulfatlösung, 2,2—2,5 cc Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erforderlich sein.“

Der aus Löffelkraut hergestellte Spiritus enthält sekun-

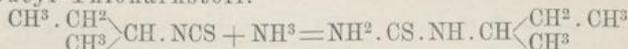
däres Butylsenföl,



das hier analog dem Allylsenföl der vorgehenden Präparate bestimmt wird. — Von 100 Lösung = 10 cc $\frac{1}{10}$ AgNO³ = 50 cc Senfspiritus werden titriert 50 cc = 5 cc $\frac{1}{10}$ AgNO³ = 25 cc Spiritus. Gebrauchte werden 2,2—2,5 cc $\frac{1}{10}$ Rhodanlösung. Wir haben also, da 5—2,5 = 2,5 cc, 5—2,2 = 2,8 cc, in 25 cc Spiritus 2,5 · 0,0057595 = 0,01439875 g, resp. 2,8 · 0,0057595 = 0,0161266 g Butylsenföl, d. h. in 100 cc 0,057595 g resp. 0,0645064 g.

„50 cc Löffelkrautspiritus werden mit 10 cc Ammoniakflüssigkeit in einem Kolben mit aufgesetztem Trichter einige Stunden lang im Wasserbade erwärmt und darauf zur Trockene eingedampft. Der Verdampfungsrückstand wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und nach dem Filtrieren auf einem Uhrglase verdunstet. Der Schmelzpunkt der reinsten ausgeschiedenen Krystalle liegt zwischen 125—135°.“

Sekundäres Butylsenföl liefert mit Ammoniak sek. Butyl-Thioharnstoff:



vom Schmp. 136—137°. Das künstliche Löffelkrautöl ist Isobutylsenföl und liefert einen Thioharnstoff vom Schmp. 93° 5. — Es soll also die Richtigkeit der Darstellung des Spiritus aus Löffelkraut konstatiert werden.

Sonstige Bestimmungen ätherischer Oele.

1. **Bestimmung von Blausäure und Benzaldehyd im Bittermandelwasser.** a. Die Bestimmung der Blausäure erfolgt nach der Vorschrift des Arzneibuchs (vgl. Massanalyse pag. 113).

b. Zur Bestimmung des Benzaldehyds erwärmt man nach *Denner* 10 g Bittermandelwasser eine halbe Stunde lang im Wasserbade mit der gleichen Menge einer 10 g Phenylhydrazin in 1 l ganz verdünnter Essigsäure enthaltenden Lösung, filtriert das gebildete Benzylidenphenylhydrazon nach 12stündigem Stehen an kühlem Orte ab, trocknet und wägt. Das Gewicht des erhaltenen Niederschlages, mit 0,5408 multipliziert, ergibt die Menge an Benzaldehyd.

(Es entsteht nach $\text{C}^6\text{H}^5\text{COH} + \text{H}^2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 = \text{H}^2\text{O} + \text{C}^6\text{H}^5\text{CH}=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ das Benzylidenphenylhydrazon; Fp. 152°).

2. **Bestimmung des Eugenols im Nelkenöl.** In einem ca. 150 cc fassenden tarierten Becherglase werden 5 g Nelkenöl mit 20 g Natronlauge (15%) übergossen und 6 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Man schüttelt kräftig um, wobei eine starke Erwärmung stattfindet, bis das Reaktionsgemisch gleichmässig verteilt ist. Die Esterbildung vollzieht sich nach wenigen

Minuten. Nach dem Erkalten fügt man 50 cc Wasser hinzu, erwärmt, bis der krystallinisch erstarrte Ester wieder ölförmig geworden ist, und lässt abermals erkalten. Man filtriert nun die überstehende klare Flüssigkeit durch ein bei 101° getrocknetes und gewogenes Filter von 9 cm Durchmesser ab, übergießt den im Becherglase zurückgehaltenen Krystallkuchen von neuem mit 50 cc Wasser, erwärmt bis zum Schmelzen des Esters wiederum auf dem Wasserbade, filtriert nach dem Erkalten und wiederholt das Auswaschen in gleicher Weise nochmals mit 50 cc Wasser. Das überschüssige Natron, sowie das Natriumsalz sind dann entfernt. Das noch feuchte Benzoyl-eugenol wird im Becherglase mit 25 cc Alkohol (90 Gew. %) übergossen, auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt, bis Lösung erfolgt ist, und das Umschwenken des vom Wasserbade entfernten Becherglases so lange fortgesetzt, bis das Benzoyl-eugenol in feinkrystallinischer Form auskrystallisiert ist; das ist nach wenigen Minuten der Fall. Man kühlt sodann auf eine Temperatur von 17° ab, bringt den krystallinischen Niederschlag auf das Filter und lässt das Filtrat in einen graduierten Cylinder einlaufen. Es werden bis gegen 20 cc desselben mit dem Filtrate angefällt werden; man drängt die auf dem Filter noch im Krystallbrei vorhandene alkoholische Lösung mit soviel Alkohol (90%) nach, dass das Filtrat im Ganzen 25 cc beträgt, bringt das noch feuchte Filter mit dem Niederschlage in das Wäggläschen, in dem das Filter getrocknet und gewogen wurde, und trocknet bei 101° bis zum konstanten Gewicht.

Thoms. — Durch Benzoylchlorid wird das Eugenol, $C^6H^3(C^3H^5)(OCH^3)OH$, in Benzoyleugenol, $C^6H^3(C^3H^5)(OCH^3)OCOC^6H^5$, übergeführt. — Das im Nelkenöl gleichzeitig vorhandene Sesquiterpen wird durch das Behandeln mit Alkohol beseitigt. — 25 cc 90% Alkohol lösen bei 17° 0,55 g Benzoyleugenol. Der Prozentgehalt des Nelkenöls berechnet sich sonach für obige 5 g nach der Formel $\frac{4100(a + 0,55)}{67b}$,

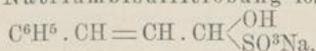
worin a die gefundene Menge des Esters, b die angewandte Menge Oel bezeichnet. — *Thoms* fand 76,8—90,64%.

Hier ist daran zu erinnern, dass das *Oleum caryophyllorum* der *Pharmac. IV* Eugenol an und für sich ist: „Der sauerstoffhaltige Anteil des ätherischen Oeles der Gewürznelken.“

3. Prüfung des Zimmtöles. „Erwärmt man eine Mischung aus 5 cc Zimmtöl und 45 cc Natriumbisulfidlösung unter häufigem Umschütteln 2 Stunden lang im Wasserbade, so sollen nicht mehr als 1,5 cc Zimmtöl ungelöst bleiben.“

Das ätherische Zimmtöl besteht der Hauptmenge nach, bis zu 80% und mehr, aus Zimmtaldehyd, $C^6H^5 \cdot CH = CH \cdot COH$. Ausserdem sind kleine Mengen von Sesquiterpenen, $C^{15}H^{24}$, Zimmtsäure, aromatischen Estern etc. vorhanden.

Es wird vielfach verfälscht, deshalb hat das Arzneibuch diese Prüfung aufgenommen, die darauf beruht, dass der Zimmtaldehyd sich in Natriumbisulfitlösung löst zu



während die Nichtaldehyde ungelöst bleiben.

Genommen wird die Natriumbisulfitlösung des Arzneibuches die in 100 T. etwa 30 T. Bisulfit enthält. Verwendet werden 50 cc Kölbchen mit langem, auf CC. graduiertem Halse. Man bringt 5 cc Oel mit einer Pipette in das Kölbchen, dann fügt man unter Umschütteln in kleinen Mengen die 45 cc Bisulfitlösung zu, indem man immer wartet, bis die festwerdende Masse sich wieder verflüssigt hat. Man lässt schliesslich erkalten und die nicht gelösten Teile in den graduierten Kolbenhals aufsteigen. — Es sollen höchstens 1,5 cc = 30 T. des Oeles ungelöst bleiben, der Aldehydgehalt also mindestens 70 T. betragen.

4. **Bestimmung des Vanillins in der Vanille.** 3 g Vanille werden fein zerschnitten und mit Seesand zerrieben im Soxhlet'schen Extraktionsapparate mit Aether extrahiert. Den erhaltenen Auszug schüttelt man wiederholt mit je 5 cc gesättigter, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Natriumbisulfitlösung aus; die vereinigten Bisulfitlösungen versetzt man allmählich mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss. Hat die Entwicklung von schwefeliger Säure nachgelassen, so verdränge man den Rest derselben durch Einleiten von gewaschener Kohlensäure in die Flüssigkeit und schüttle diese schliesslich mit Aether aus. Aus dem ätherischen Auszuge destilliere man die Hauptmasse des Aethers bei möglichst niedriger Temperatur ab, bringe den Rest der Lösung (unter Nachspülen mit Aether) in ein gewogenes Glasschälchen, lasse den Aether verdunsten und wäge den Rückstand unter Trocknen über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht.

(Haarmann und Tiemann; Denner. — Das Vanillin = Methylprotocatechualdehyd, $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})(\text{OCH}^3)\text{COH}$, verbindet sich als Aldehyd mit dem Natriumbisulfit und wird dann durch die Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt. — Tiemann und Haarmann fanden in Vanille 1,69 bis 2,75 % Vanillin; Denner bestimmte den Gehalt einer in Deutschland kultivierten Vanille zu 4,3 %.)

5. **Prüfung des Lavendelöles.** „1 g Lavendelöl wird mit 10 cc weingeistiger Halbnormal-Kalilauge eine halbe Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten, unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung, mit Halbnormal-Salzsäure bis zur Entfärbung titriert; hierzu sollen höchstens 7 cc Säure erforderlich sein.“

Bezüglich der Ausführung siehe später bei „Fette und fette Oele“. — Der wertvollste Bestandteil des Lavendelöles ist Linaloolacetat $\text{C}^{10}\text{H}^{17} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}^3$, Mol.-G. 196,2, dessen Menge

durch Verseifung (Bestimmung der Verseifungszahl = *Köttstorfer'schen* Zahl) hier bestimmt werden soll. — Angewandt für 1 g Oel 10 cc $\frac{1}{2}$ Normalkali; zum Zurücktitrieren zulässig 7 cc $\frac{1}{2}$ Normalsalzsäure. Zur Verseifung im Minimum erforderlich 3 cc $\frac{1}{2}$ KOH = 0,08424 g KOH = 84,24 Verseifungszahl. $1 \text{ cc} \cdot \frac{1}{2} \text{ KOH} = \frac{0,196,2}{2} = 0,0981 \text{ g Linaloolacetat}$; also verlangt in 1 g Oel $3 \cdot 0,0981 = 0,2943 \text{ g} = 29,43 \%$ Acetat. Der Gehalt schwankt von mindestens 30% bei guten Oelen bis zu 40%.

6. Prüfung des Thymianöles. „Man schüttelt 5 cc Thymianöl mit 30 cc einer Mischung aus 10 cc Natronlauge und 20 cc Wasser in einem graduierten Mischcylinder kräftig durch und lässt solange stehen, bis die Laugenschicht klar geworden ist; die darauf schwimmende Oelschicht soll nicht mehr als 4 cc betragen.“

Das Thymianöl enthält als wichtigsten Bestandteil Thymol $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)\text{C}^3\text{H}^7(\text{OH})$ neben Kohlenwasserstoffen; neben Thymol ist zuweilen das isomere Carvacrol vorhanden. Thymol (eventuell auch Carvacrol) löst sich als Phenol in der Natronlauge auf; die Kohlenwasserstoffe bleiben ungelöst. Die Thymolmenge wechselt sehr; sie soll obiger Vorschrift entsprechend mindestens 20% betragen.

7. Prüfung des Kresols. „10 cc rohes Kresol, mit 50 cc Natronlauge und 50 cc Wasser in einem 200 cc fassenden Messcylinder mit Stöpsel geschüttelt, dürfen nach längerem Stehen nur wenige Flocken abscheiden. Setzt man alsdann 30 cc Salzsäure und 10 g Natriumchlorid hinzu, schüttelt und lässt darauf ruhig stehen, so sammelt sich die ölartige Kresolschicht oben an; diese soll 8,5—9 cc betragen.“

Das Cresolum crudum des Arzneibuches enthält neben geringen Mengen von Phenol (Carbolsäure) in der Hauptmenge die drei isomeren Kresole $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)(\text{OH})$, dann geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen etc. Die Kresole (neben dem bischen Phenol) lösen sich in Natronlauge als Kresolnatron auf, Kohlenwasserstoffe würden ungelöst bleiben. Durch Salzsäure wird aus dem Kresolnatron das Kresol wieder in Freiheit gesetzt; es wird, da es in Wasser nicht unlöslich ist, schliesslich durch Kochsalz ausgesalzen. — Es werden 8,5—9 cc Abscheidung verlangt; das rohe Kresol ist wasserhaltig, dann ist Kresol auch in Wasser, wie angegeben, etwas löslich.

8. Balsamum Copaivae. Copaivabalsam. „Eine Lösung von 1 g Copaivabalsam in 50 cc Weingeist wird, nach Zusatz von 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung, mit weingeistiger Halbnormal-Kalilauge bis zur Rötung versetzt; hierzu sollen nicht weniger als 2,7 und nicht mehr als 3 cc Lauge erforderlich sein. Darauf fügt man der Mischung weitere 20 cc weingeistiger Halbnormal-Kalilauge hinzu, erhitzt die gesamte

Flüssigkeit eine Viertelstunde lang im Wasserbade und titriert mit Halbnormal-Salzsäure; zum Neutralisieren der überschüssigen Kalilauge sollen mindestens 19,7 cc Säure erforderlich sein.⁴

Bezüglich der Ausführung siehe später bei „Fette und fette Oele“! — Der Copaivabalsam ist eine Auflösung von sauren und indifferenten Harzen in ätherischen Oelen. Einigen Anhalt für die Beurteilung der Reinheit gewährt die (wie oben zu bestimmende) hohe Säure- und niedere Aetherzahl. Es sollen für Neutralisation der sauren Bestandteile 2,7—3 cc $\frac{1}{2}$ Norm. KOH verbraucht werden = 2,7 resp. 3mal 0,02808 g KOH = 0,075816—0,08424 g KOH = 75,82—84,24 Säurezahl. Die Maximal-Aetherzahl berechnet sich aus 20—19,7 = 0,3 cc = 0,008424 g KOH zu 8,4.

9. **Balsamum peruvianum.** Perubalsam. „Man löst 1 g Perubalsam in 20 cc Weingeist, fügt 50 cc weingeistige Halbnormal-Kalilauge hinzu, erhitzt das Gemisch $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Wasserbade, verdünnt mit 300 cc Wasser und titriert mit Halbnormal-Salzsäure; zum Neutralisieren der überschüssigen Kalilauge sollen nicht mehr als 42 cc Säure erforderlich sein.“

„Man schüttelt eine Mischung aus 2,5 g Perubalsam, 5 cc Wasser und 5 cc Natronlauge dreimal mit je 10 cc Aether aus, dunstet den Aether ab und erwärmt den Rückstand im Wasserbade, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr stattfindet; der Rückstand soll mindestens 1,4 g betragen. Die Lösung des Rückstandes in 25 cc Weingeist wird, nach Zusatz von 25 cc weingeistiger Halbnormal-Kalilauge, eine halbe Stunde lang im Wasserbade erwärmt, mit 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung und mit Halbnormal-Salzsäure bis zur Entfärbung versetzt; hierzu sollen nicht mehr als 13,2 cc Säure erforderlich sein.“

Bezüglich der Ausführung siehe später bei „Fette und fette Oele“. — Der Perubalsam besteht aus Cinnamein (= Zimmtsäure- und Benzoessäurebenzylester), freier Zimmtsäure, Harz etc. Zu seiner Prüfung wird bestimmt:

1. die Verseifungszahl, indem in der weingeistigen Lösung von 1 g Balsam die freien Säuren gebunden und das Cinnamein verseift wird. Angewendet werden 50 cc $\frac{1}{2}$ KOH; zum Zurücktitrieren sind höchstens 42 cc $\frac{1}{2}$ HCl zulässig. Aus der Differenz = 8 cc $\frac{1}{2}$ KOH berechnet sich als zulässig 8 · 0,02808 g KOH = 0,22464 g KOH = 224,64 Verseifungszahl.

2. der Gehalt an Cinnamein durch Ausziehen von 2,5 g Perubalsam mit Aether etc. Vorher werden durch Zusatz von Natronlauge die Säuren in Salze übergeführt und dadurch in der wässrigen Flüssigkeit zurückgehalten. Die Cinnameinmenge soll mindestens 1,4 g auf 2,5 g Balsam, also 56 % des Balsams betragen.

3. die Aetherzahl des so gewonnenen Cinnameins. Das so gewonnene Cinnamein wird in Weingeist gelöst, mit

25 cc $\frac{1}{2}$ KOH verseift und der Ueberschuss an Lauge mit $\frac{1}{2}$ HCl zurücktitriert. Es sollen nicht mehr als 13,2 cc $\frac{1}{2}$ HCl erforderlich sein, d. h. nicht weniger verbraucht werden als 11,8 cc $\frac{1}{2}$ KOH = 11,8 · 0,02808 g = 0,331344 g KOH. Haben wir bei 2. wirklich 1,4 g Cinnamein erhalten, so berechnet sich als Aetherzahl desselben 236,7. War nicht 1,4, sondern z. B. 1,53 g Cinnamein erhalten worden, so wäre die Berechnung unter Zugrundelegung dieser Zahl auszuführen.

10. **Balsamum toluatanum.** Tolubalsam. „Eine Lösung von 1 g Tolubalsam in 50 cc Weingeist wird, nach Zusatz von 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung, mit weingeistiger Halbnormal-Kalilauge bis zur Rötung titriert; hierzu sollen nicht weniger als 4 und nicht mehr als 6 cc Lauge erforderlich sein. Darauf fügt man der Mischung noch soviel weingeistige Halbnormal-Kalilauge hinzu, dass die Gesamtmenge der Lauge 20 cc beträgt, erhitzt die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Wasserbade und titriert mit Halbnormal-Salzsäure; zum Neutralisieren der überschüssigen Kalilauge sollen 13,2—14,5 cc Säure erforderlich sein.“

Bezüglich der Ausführung vgl. später „Fette und fette Oele“! — Der Tolubalsam enthält ähnlich wie der Perubalsam aromatische Ester und Säuren. Bestimmt werden Säure- und Aetherzahl. Bei der Bestimmung der Säurezahl verlangt mindestens 4 und höchstens 6 cc $\frac{1}{2}$ KOH, also 4 · 0,02808 = 0,11232 g bis 6 · 0,02808 = 0,16848 g, d. h. 112,3—168,5 Säurezahl. Bei der Bestimmung der Aetherzahl sind auf 20 cc $\frac{1}{2}$ KOH 13,2—14,5 cc $\frac{1}{2}$ HCl zulässig, also 6,8—5,5 cc $\frac{1}{2}$ KOH, d. h. 0,190944 g bis 0,15444 g pro 1 g Balsam; die Aetherzahl liegt also zwischen 154,4 und 190,9.

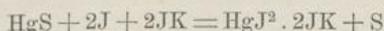
Bestimmung von Sublimat in *Gossypium Hydrargyri bichlorati*.

100 Teile Sublimatwatte enthalten etwa 0,3 g Quecksilberchlorid.

Zur Bestimmung des Quecksilberchlorids werden 20 g Sublimatwatte in einem Cylinder oder Becherglase mit 500 cc Wasser etwa 2 Stunden hindurch ausgezogen, während welcher Zeit man den Verbandstoff von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe durcharbeitet. Alsdann wird die Watte ausgepresst und die Flüssigkeit filtriert. 250 cc Filtrat werden mit 2 cc Salzsäure und überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser versetzt und bis zum Kochen erhitzt. Das ausgeschiedene Schwefelquecksilber wird von der klaren Flüssigkeit abfiltriert, gewaschen und mit dem Filter sowie mit etwa 20 cc Wasser in einen Glasstößel-Cylinder gebracht. Der Flüssigkeit werden 3 cc Schwefelkohlenstoff und 10 cc $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung zugesetzt. Unter wiederholtem, kräftigem Umschütteln titriert

man den Ueberschuss an Jodlösung mit $\frac{1}{10}$ Normalthiosulfatlösung zurück. Als Indikator wird, wenn fast alles Jod gebunden ist, Stärkelösung zugesetzt. Man subtrahiert die Anzahl der verbrauchten C.C. Natriumthiosulfatlösung von 10 und multipliziert die Differenz mit 0,1355. Das Produkt zeigt den Gehalt an Quecksilberchlorid in 100 Teilen Sublimatwatte an.

(Arzneimittel. — Gelöst wird nur das noch als solches vorhandene Quecksilberchlorid, nicht das durch Reduktion entstandene Chlorür. — Uebergiesst man frisch gefälltes, schwarzes Quecksilbersulfid mit Jodjodkaliumlösung und schüttelt, so entsteht nach



ein hellgelber Niederschlag von Schwefel und das Quecksilber geht in Lösung. Der freie Schwefel würde einen Teil des Sulfids umhüllen und der Reaktion entziehen, daher der Zusatz von Schwefelkohlenstoff, der den Schwefel löst. — Das überschüssige Jod wird schliesslich in bekannter Weise zurücktitriert. $2\text{J} = \text{HgCl}^2 = 271$; $1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ Jod} = 0,1355$.)

Bestimmung von Sublimat in Tela Hydrargyri bichlorati.

100 Teile Sublimatmull enthalten etwa 0,3 g Quecksilberchlorid. — Die Bestimmung des Sublimatgehaltes erfolgt nach dem unter Gossypium Hydrargyri bichlorati angegebenen Verfahren.

(Arzneimittel.)

Bestimmung von Sublimat in Verbandstoffen.

In einem weithalsigen Stöpselglase von etwa 300 cc Inhalt übergiesst man 10 g des genügend zerkleinerten, lufttrockenen Objektes mit 200 cc Wasser und lässt unter häufigem, kräftigem Schütteln zwei Stunden bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehen. 100 cc der abgegossenen Flüssigkeit digeriert man dann in einem unverschlossenen Kölbchen mit 0,5 g Eisenpulver eine Stunde im Wasserbade, filtriert durch ein kleines Faltenfilter in ein Stöpselglas von 200—250 cc, Kölbchen und Filter mit wenig heissem Wasser nachwaschend. Man setzt hierauf 5 cc verdünnte Schwefelsäure und tropfenweise so viel Permanganatlösung zu, dass die Flüssigkeit bleibend gerötet ist, entfernt den Ueberschuss von Permanganat durch Erwärmen mit einigen Tropfen Weingeist, kühlt wieder ab, setzt 0,5 g Jodkalium zu und titriert nach zweistündigem Stehen im wohlverschlossenen Glase bei 30° mit $\frac{1}{100}$ Normalthiosulfat. Indikator Stärkelösung. $1 \text{ cc } \frac{1}{100} \text{ Thiosulfat} = 0,0027 \text{ HgCl}^2$ ($\text{Fe} = \text{HgCl}^2 = 271$). Die erhaltene Zahl, mit 20 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt an Sublimat. Vgl. übrigens Massanalyse pag. 66.

Bestimmung von Jodoform in Tela jodoformiata.

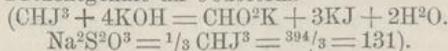
100 Teile Jodoformmull enthalten etwa 10 Teile Jodoform. Zur Bestimmung des Jodoformgehaltes werden 20 g Jodoformmull in einem Extraktionsapparat mit Aether erschöpft. Der Auszug wird mit Aether auf 100 cc aufgefüllt. 10 cc des Auszuges werden in einem Becherglase unter Anwendung eines Luftstromes bei Zimmertemperatur zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird mit 10 cc einer 25%igen Silbernitratlösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Jod an Silber gebunden ist. Nach Zusatz von etwa 40 cc Wasser sammelt man das Silberjodid auf einem bei 110° gewogenen Filter, wäscht mit Aether aus und wägt. Die gefundene Menge Silberjodid zeigt, multipliziert mit 0,559, den Gehalt an Jodoform in 2 Teilen, mit 27,95 den Gehalt in 100 Teilen Jodoformmull an.

(Arzneimittel) Die Umsetzung erfolgt nach:

$$\text{CHJ}^3 + 3\text{AgNO}^3 + \text{H}^2\text{O} = 3\text{AgJ} + 3\text{NO}^3\text{H} + \text{CO}.$$

Bestimmung von Jodoform in Verbandstoffen.

In einem gut verschliessbaren Kolben von etwa 300 bis 400 cc übergiesst man 5 g des geeignet zerkleinerten, lufttrockenen Objektes mit 150 cc Alkohol und 50 cc Aether und lässt unter häufigem, kräftigem Umschütteln wohlverschlossen eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Dann giesst man 100 cc der Flüssigkeit ab, giebt 5 g Aetzkali zu, lässt nochmals eine Stunde lang unter öfterem Umschwenken in verschlossenem Kolben stehen, setzt alsdann ein Kühlrohr auf und kocht eine Stunde im Wasserbade. Man verjagt hierauf Alkohol und Aether, spült den trockenen Rückstand mit Wasser in einen Scheidetrichter von etwa 300 cc Inhalt, macht mit Schwefelsäure stark sauer, giebt nach 10 Minuten 20 cc Eisenchloridlösung zu und lässt gut verschlossen 12 Stunden stehen. Dann schüttelt man 3—4mal mit je 10—15 cc Schwefelkohlenstoff aus (solange bis dieser nicht mehr gefärbt wird) und titriert die vereinigten Ausschüttelungen in einem gut schliessenden Stöpselglase unter kräftigem Schütteln direkt mit $\frac{1}{10}$ Normalthiosulfat; Indikator Stärkelösung. 1 cc $\frac{1}{10}$ Thiosulfat = 0,0131 CHJ³. Die gefundene Zahl, mit 40 multipliziert, giebt den Prozentgehalt an Jodoform.



Bestimmung von Phenol in Gossypium carbolisatum.

100 Teile Carbolwatte enthalten etwa 5 Teile Carbonsäure.

Zur Bestimmung der Carbonsäure werden 10 g Carbol-

watte in einem mit eingeschliffenem Glas-Stopfen verschliessbaren 500 cc Cylinder durch häufiges Umschütteln mit etwa 400 g heissem Wasser ausgezogen. Die Mischung wird nach dem Erkalten auf 500 cc aufgefüllt. Von der Lösung bringt man 25 cc in ein mit Glasstopfen verschliessbares Gefäss, fügt je 50 cc Kaliumbromidlösung ($5,95 \text{ KBr} = 1 \text{ l}$) und Kaliumbromatlösung ($1,67 \text{ g KBrO}^3 = 1 \text{ l}$), sowie 5 cc konz. Schwefelsäure zu und lässt die Mischung nach dem Umschwenken 15 Minuten verschlossen stehen. Hierauf setzt man 10 cc Kaliumjodidlösung ($1 = 10$) zu und titriert das ausgeschiedene Jod mittels $\frac{1}{10}$ Normalthiosulfatlösung, unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator. Die Anzahl der verbrauchten C.C. Natriumthiosulfatlösung multipliziert man mit 0,00156. Das erhaltene Produkt subtrahiert man von 0,047. Die sich ergebende Differenz, multipliziert mit 200, zeigt den Carbonsäuregehalt in 100 Teilen Carbolwatte an.

(Arzneimittel. Vergl. Massanalyse pag. 133.)

Bestimmung von Phenol in Tela carbolisata.

100 Teile Carbolmull enthalten etwa 10 g Carbonsäure. — Die Feststellung des Carbolgehaltes erfolgt nach dem unter *Gossypium carbolisatum* angegebenen Verfahren.

(Arzneimittel.)

Bestimmung von Salicylsäure in *Gossypium salicylatum*.

100 Teile Salicylwatte enthalten etwa 5 g Salicylsäure.

Zur Bestimmung des Salicylsäuregehaltes werden 5 g Salicylwatte in einem Glasstöpselglase mit 100 cc Weingeist durch kräftiges Schütteln ausgezogen. 50 cc der filtrierten Lösung werden mit 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und mit $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge bis zur Rotfärbung titriert.

Die Anzahl der verbrauchten C.C. Natronlauge zeigt, multipliziert mit 0,0138, den Gehalt an Salicylsäure in 2,5 Teilen, mit 0,552 den Gehalt in 100 Teilen Salicylwatte an.

(Arzneimittel.) Die Salicylsäure $\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})\text{COOH}$ kann als einbasische Säure glatt titriert werden. Das Äquivalentgewicht ist 138,06; 1 cc $\frac{1}{10}$ HCl also = 0,013806, abgerundet 0,0138 g $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^3$.

Bestimmung der Salicylsäure in Tela salicylata.

100 Teile Salicylmull enthalten etwa 5 Teile Salicylsäure.

— Die Feststellung des Salicylsäuregehaltes erfolgt nach dem unter *Gossypium salicylatum* angegebenen Verfahren.

(Arzneimittel.)

Bestimmung von Borsäure in Verbandstoffen.

„5 g Borsäure-Watte oder -Gaze werden zerschnitten und

in einem 500 cc Kolben durch häufiges Umschütteln mit einer Mischung von 1 T. Glycerin und 10 T. Wasser ausgezogen und später mit der gleichen Mischung bis zur Marke aufgefüllt. 100 cc der klar abgehobenen Lösung werden mit 40 cc Glycerin gemischt und unter Zusatz von Phenolphthaleïn mit möglichst kohlenstofffreier (!) $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge titriert. Die Anzahl der verbrauchten C.C. $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge, mit 0,0062 multipliziert, ergibt die Menge der in 1 g Borwatte etc. enthaltenen Borsäure (BO^3H^3). Nach Beendigung der Titration muss auf erneuten Zusatz von Glycerin die rote Färbung der Lösung bestehen bleiben. Verschwindet sie, so ist dies ein Anzeichen, dass es bei der Titration an Glycerin fehlte. Es muss alsdann ein neuer Versuch mit grösserem Glycerinzusatz ausgeführt werden.“

Hager's Handbuch d. pharm. Praxis. — Borsäure lässt sich mit Alkali nicht titrieren; giebt man aber Glycerin zu, so entsteht eine komplexe Glycerinborsäure, die sich glatt als einbasische Säure titrieren lässt. Für 1 Aequ. KOH ist 1 Aequ. $\text{BO}^3\text{H}^3 = 62,03$ zu berechnen. — Das Glycerin muss säurefrei sein, die Lauge kohlenstofffrei! (Vgl. pag. 47!) Da nur bei genügendem Glycerinüberschuss die Titration glatt erfolgt, muss durch Zusatz neuer Glycerinmengen, wie angegeben, kontrolliert werden.

Untersuchung des Harnes.

I. Qualitative Prüfung.

Zunächst erfolgt Prüfung des Harnes auf Klarheit, Farbe und Geruch.

Normaler frischer Harn ist klar oder fast klar. Allmählich scheiden sich Wölkchen aus, die sich später zu Boden setzen (Schleim, Epithel etc.); bei längerem Stehen scheiden sich (eventuell mikroskopisch zu prüfende) Sedimente ab (Harnsäure, Urate, Calciumoxalat etc.). Ist der Harn sofort trüb oder trübt er sich rasch, so sind die Sedimente mikroskopisch (unter Benutzung geeigneter Abbildungen) zu prüfen. — Sind im Harn Fetttropfchen suspendiert, so kann man diese durch Aether ausschütteln.

(Da hier nur kurze Anleitung zu Uebungen im Unterrichtslaboratorium gegeben werden soll, sind Abbildungen etc. nicht beigegeben, und sei — wie überhaupt für eingehenderes Studium — auf die Werke über Harnanalyse, z. B. *Neubauer* und *Vogel*, Analyse des Harnes; *Spaeth*, Untersuchung des Harnes u. s. f. verwiesen.)

Bezüglich der Farbe unterscheidet man blasse Harn (fast farblos bis strohgelb), normalgefärbte H. (goldgelb bis bernsteingelb), hochgestellte H. (rotgelb bis rot) und dunkle H. (bräunlich bis schwärzlich). Blasse Harn zeigen Vermehrung der Harnabscheidung an (z. B. bei Diabetes), dunkelgelbe bis braunrote H. deuten z. B. auf Fieberzustände. Die Farbe wird im filtrierten Harn in Schichten von 5—10 cm Dicke bei durchfallendem Lichte beobachtet.

Zur Prüfung auf Gallenfarbstoffe giebt man nach *Gmelin-Tiedemann* in ein Reagensglas 5 cc schwach gelbe Salpetersäure und überschichtet diese vorsichtig mit 5 cc Harn. Es entsteht bei Anwesenheit dieser Farbstoffe an der Berührungsstelle ein smaragdgrüner Ring, der immer höher steigt, und an der untern Grenze nach und nach ein blauer, violetter und gelber Ring. (Die Reaktion beruht auf der Oxydation von Bilirubin zu Biliverdin.)

Abnorme Färbungen sind durch pathologische Zustände oder durch Gebrauch bestimmter Arzneien bedingt. Rot z. B. sind Harn bei Fieberzuständen (meist mit gleichgefärbtem

Sediment), gelbgrün bis gelbbraun bei Gelbsucht (durch Gallenfarbstoffe), blau bei Indicanausscheidung etc. Goldgelbe Färbung (nach Zusatz von Alkalien rot) findet statt nach Gebrauch von Rhabarber, Senna, Frangula, Santonin; gelb- bis blutrot ist der Harn nach Gebrauch von Antipyrin und Sulfonal, braun bis braunschwarz bei Phenol, Kresol, Resorcin etc.

Der Geruch des Harnes wird durch den Genuss verschiedener Speisen, Arzneien vielfach verändert; der normale Harn soll im Geruch an Fleischbrühe erinnern. Bei ammoniakalischer Gärung tritt Ammoniakgeruch auf, auch jauchiger und Schwefelwasserstoffgeruch findet sich. (Ammoniak lässt sich in bekannter Weise durch Annäherung eines mit Salzsäure angefeuchteten Glasstabes nachweisen, Schwefelwasserstoff durch die Schwärzung von Bleipapier.)

Sodann stelle man die Reaktion des Harnes fest. Frischer normaler Harn zeigt fast immer schwachsaure Reaktion; unter Umständen kann er aber auch neutral, amphoter oder alkalisch reagieren.

(Die Reaktionen auf Eiweiss, Zucker, Phenol sind bei den quantitativen Bestimmungen aufgeführt!)

II. Quantitative Prüfung.

a. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Erfolgt unter Verwendung klaren, eventuell filtrierten Harnes in üblicher Weise mit Pyknometer, *Westphal'scher* Wage oder Senkspindel (Urometer) bei mittlerer Temperatur; am besten bis auf die vierte Decimale. — Kennt man die in 24 St. gelassene Harnmenge (Mann 1500—2000 cc, Frau 1200—1800 cc), so lässt sich natürlich auch die Gewichtsmenge berechnen; dann kann auch aus dem spez. Gewicht (normal 1,002 bis 1,030, bei Diabetes 1,030—1,040 und höher) annähernd die Menge der festen Bestandteile berechnet werden.

b. Bestimmung der festen Bestandteile.

Abdampfen von 10—20 cc Harn im Platintiegel auf dem Wasserbade und Trocknen bei 100°. — Liefert (infolge Zersetzung von Harnstoff) etwas zu niedere Resultate. Berechnen lässt sich die Menge pro 1000 cc, wie erwähnt, aus dem spez. Gewicht: die drei letzten Stellen des auf 4 Decimalen bestimmten sp. G. werden mit 0,233 multipliziert. Es würde z. B. bei 1,0179 sich berechnen $179 \cdot 0,233 = 41,7$ g im Liter.

c. Bestimmung der Asche; Kalk und Magnesia.

Der bei voriger Bestimmung in der Platinschale verbliebene Rückstand wird vorsichtig verkohlt. Die verkohlte Masse extrahiert man mit Wasser, filtriert die Lösung durch ein kleines Filterchen von bekanntem Aschengehalt ab, bringt das Filter nebst der Kohle in die Schale zurück und verascht

vollständig. Dann giebt man obiges Filtrat in die Schale zurück, verdunstet, trocknet und glüht schliesslich nochmals gelinde. (Von dem Gewicht der Asche ist die Filterasche in Abzug zu bringen!) Die Menge der Asche beträgt im Mittel 1,5—2 %.

In der Asche können eventuell die einzelnen, beim Glühen nicht flüchtigen anorganischen Bestandteile in üblicher Weise bestimmt werden. (Kalk und Magnesia können im Harn direkt bestimmt werden: Man fällt 200 bis 300 cc filtrierten Harn mit Ammoniak; den Niederschlag löst man wieder in Essigsäure und fällt nun Kalk als Oxalat; im Filtrate davon fällt man Magnesia als Magnesiumammoniumphosphat. Mittel 0,2—0,4 g CaO; 0,4—0,5 g MgO pro die.)

d. Bestimmung des Säuregrades.

50—100 cc Harn werden mit $\frac{1}{10}$ Normalalkali titriert, bis ein Tropfen auf blauem Lackmuspapier keine Rötung mehr bewirkt. Berechnung auf Oxalsäure; 1 cc $\frac{1}{10}$ Lauge = 0,0063 Oxalsäure.

e. Bestimmung des Ammoniaks.

10—20 cc frischen Harnes versetzt man in einer flachen Schale mit ca. 10 cc Kalkmilch, legt auf die Schale ein Glasdreieck und stellt auf dieses eine Schale mit 10 cc Normal Schwefelsäure. Das Ganze bedeckt man auf einer mattgeschliffenen Scheibe mit einer aufgeschliffenen Glasglocke und lässt 2—3 Tage stehen. Dann titriert man die Schwefelsäure mit Normalalkali zurück. 1 cc $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure = 0,0017 g NH_3 . (Mittel 0,05—0,075 % NH_3 .)

f. Bestimmung des Chlor- bzw. Chlornatriumgehaltes.

Man benutzt nach *Arnold* die *Volhard'sche* Chlorbestimmungsmethode (s. Massanalyse, pag. 121).

In einem 100 cc-Kölbchen werden 10 cc des eiweissfreien, eventuell davon zu befreienden Harnes mit 10—15 Tropfen oder soviel officineller Salpetersäure versetzt, dass die Flüssigkeit stark sauer reagiert; hierauf fügt man 2 cc Eisenalaunlösung und (zur Zerstörung von Farbstoff) 3—4 Tropfen einer konzentrierten Kaliumpermanganatlösung (1:30) zu. Nach mehrmaligem Umschwenken ist die beim Versetzen des Harns mit der Eisenlösung entstandene, meist blutrote Farbe in Weingelb übergegangen. Nun lässt man unter Umschwenken Silberlösung bis zur völligen Fällung zufließen. Man füllt bis zur Marke (100 cc) mit destilliertem Wasser auf und filtriert 50 cc durch ein trockenes Filter in ein Massfläschchen ab. Diese 50 cc giebt man, unter Nachspülen, in ein Becherglas und titriert mit Rhodanlösung bis zur Rotfärbung.

Die verbrauchten CC. Rhodanlösung multipliziert man mit 2, subtrahiert sie von den CC. Silberlösung und berechnet aus dem Rest, wieviel Chlor, resp. Chlornatrium in den 10 cc Harn enthalten war. — 1 cc Silberlösung = 0,00355 g Cl

= 0,00585 g NaCl. — Mittel 0,6 bis 0,7 % Cl.

g. Bestimmung der Phosphorsäure.

Die Bestimmung erfolgt mit Uranacetat in bekannter Weise (vgl. Massanalyse pag. 123 ff.).

Man gebe zu 40 cc Harn 10 cc Ammonacetatlösung und erhitze auf siedendem Wasserbade auf etwa 90° C. Man nimmt nun weg und lässt aus der Burette die Uranlösung anfangs rascher, dann immer in Portionen von $\frac{1}{2}$ cc zufließen, indem man — schliesslich nach jedesmaligem Erwärmen auf dem Wasserbade — die Tüpfelreaktion mit Ferrocyankalium vornimmt. Hierzu nimmt man mit Hilfe eines Glasstabes einen Tropfen der Flüssigkeit auf, giebt ihn auf eine weisse Porzellanplatte und bringt nun mit einem zweiten Glasstabe hierzu ein Tröpfchen einer frisch bereiteten Ferrocyankaliumlösung. Ist Uransalz im Ueberschuss, d. h. ist alle Phosphorsäure gefällt, so entsteht beim Zusatz des Ferrocyankaliums ein rötlich-brauner Fleck.

Aus den verbrauchten CC. Uranlösung berechnet man die Phosphorsäure; 1 cc = 0,005 g P²O⁵.

(Bei genaueren Bestimmungen fälle man in 40 cc Harn mit Magnesiämischung die Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat, sammle nach 24stündigem Stehen den Niederschlag auf einem Filter und wasche mit wässrigem Ammoniak (1 Ammoniak, 3 Wasser) aus, bis in dem mit Salpetersäure angesäuerten, zuletzt abgelaufenen Teile des Filtrates Silberlösung nur noch Opalescenz hervorruft. Man löse den Niederschlag in Essigsäure, verdünne die Lösung wieder auf 40 cc, setze 10 cc Ammonacetatlösung zu und titriere nun mit Uranlösung aus.)

In den während 24 Stunden vom erwachsenen Individuum ausgeschiedenen Harne sind gegen 2 g Phosphorsäure enthalten. Mittel: 0,15—0,2 % P²O⁵.

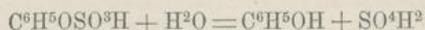
(Man kann auch gewichtsanalytisch die Phosphorsäure bestimmen, indem man 20 cc Harn in einer Platinschale unter Zusatz von $\frac{1}{2}$ —1 g eines Gemenges von Salpeter (1 T.) und Soda (3 T.) eindampft und einäschert, die Asche in Salpetersäure aufnimmt und in der salpeters. Lösung die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt. Bei eiweiss-haltigem Harn zu empfehlen!)

h. Bestimmung der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure findet sich im Harne einerseits als praeformierte oder Sulfatschwefelsäure (in Form von Sulfaten), andererseits als gepaarte oder abspaltbare Schwefelsäure (in Verbindung mit Phenol z. B. als Phenylschwefelsäure C⁶H⁵.O.SO²H). Die Gesamtmenge in der täglichen Ausscheidung entspricht 1,5—3 g SO³ (Mittel 0,15—0,20 % SO³); das Verhältnis der Sulfatschwefelsäure zur gebundenen Schwefelsäure ist durchschnittlich — im normalen Harne — 10:1. Beide werden getrennt bestimmt.

1. Zur Bestimmung der Sulfatschwefelsäure giebt man zu 100 cc filtriertem Harn 100 cc Wasser, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Chlorbaryum als Baryumsulfat.

2. Zur Bestimmung der gepaarten Schwefelsäure säuert man das Filtrat von obiger Bestimmung stark mit Salzsäure an, kocht einige Minuten und bestimmt nun die z. B. nach



in Freiheit gesetzte Schwefelsäure gleichfalls als Baryumsulfat.

3. Durch Addition dieser beiden Werte erhält man selbstverständlich die Gesamtschwefelsäure.

i. Bestimmung der Harnsäure.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Harnsäure (nach *Heintz-Schwanert*) setzt man zu 200 cc des frischen Harnes 5 cc verdünnter Salzsäure, rührt um und lässt 48 Stunden an kühlem Orte stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden auf einem bei 100° getrockneten und nach dem Erkalten gewogenen Filter von 25—30 mm Halbmesser gesammelt, mit wenig kaltem Wasser — bis zum Verschwinden der Chlorreaktion — ausgewaschen, dann mit dem Filter bei 100° getrocknet und gewogen.

Mit der Harnsäure wird einerseits etwas Farbstoff gefällt, andererseits ist die Harnsäure nicht völlig unlöslich in Wasser. Man gebe deshalb den Trichter auf ein graduiertes Cylinderchen, filtriere und wasche aus. Für je 100 cc Filtrat und Waschwasser sind 0,0048 g Harnsäure zur gefundenen Menge zu addieren. — Der erwachsene Mensch scheidet unter normalen Verhältnissen täglich 0,2—1,0 g Harnsäure im Harn aus. Mittel 0,05—0,06 %.

Die Harnsäurekrystalle betrachte man unter dem Mikroskop; meist wird man Wetzsteinform und Tonnenform, auch Hantelform sehen. Dann mache man die Murexidprobe: man befeuchtet mit Salpetersäure und trocknet in einem weissen Schälchen auf dem Wasserbad. Der Rückstand, meist schon rotgefärbt, zeigt beim Befeuchten mit Ammoniak purpurrote Färbung (Bildung von Murexid = purpurs. Ammoniak); auf Zusatz von Natronlauge tritt dann violette Färbung (von purpurs. Natrium) ein.

k. Bestimmung des Harnstoffs.

Die zur massanalytischen Bestimmung des Harnstoffs dienende Methode von *Liebig* beruht darauf, dass neutrales Mercurinitrat in verdünnten, neutralen Harnstofflösungen einen weissen Niederschlag der Zusammensetzung $2(\text{CON}^2\text{H}^4) \cdot \text{Hg}(\text{NO}^3)^2 \cdot 3\text{HgO}$ hervorruft. Erforderlich sind folgende Lösungen:

Harnstofflösung: 2 g reinen trocknen Harnstoffs in 100 cc enthaltend. 10 cc = 0,2 g CON^2H^4 .

Mercurinitratlösung: 77,2 g Quecksilberoxyd als

Nitrat enthaltend. 1 cc = 10 mg CON^2H^4 . — Das Oxyd werde in wenig Salpetersäure gelöst; die Lösung verdunste man bis zur Syrupkonsistenz, bringe durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure das abgeschiedene basische Salz wieder in Lösung und verdünne nun auf 990 cc. Diese etwas konzentriertere Lösung stellt man auf die Harnstofflösung ein (s. u.).

Normalsodalösung: 53 g chemisch reines, geglühtes Natriumcarbonat im Liter enthaltend, resp. eine Lösung chemisch reiner Soda vom sp. G. 1,053. Zur genauen Neutralisation dienend.

Barytmischung: Ein Volum einer kalt gesättigten Baryumnitratlösung (1:12) und 2 Vol. kalt gesättigter Barytlösung (1:20) werden mit einander gemischt. Die Mischung muss chlorfrei sein.

Zur Einstellung der Mercurinitratlösung verfährt man (unter Berücksichtigung der von *Pflüger* empfohlenen Modifikation des *Liebig'schen* Verfahrens) folgendermassen:

Man messe in ein Becherglas aus einer in $\frac{1}{10}$ cc geteilten Burette oder Pipette 10 cc der Harnstofflösung (= 200 mg Harnstoff), füge 19,5 cc der Mercurinitratlösung direkt hinzu und neutralisiere nun rasch mit der erforderlichen (zu notierenden) Menge Normalsodalösung die frei gewordene Säure. Nun lässt man weitere Mercurinitratlösung zufließen, indem man sich nach jedem Zusatze überzeugt, ob die Fällung vollendet ist. Zu diesem Behufe legt man eine Platte von farblosem Glase auf ein schwarzes Tuch, giebt mit dem Glasstabe einen Tropfen der Flüssigkeit auf dieselbe und fügt einen Tropfen aufgeschwemmten Natriumbicarbonates zu; bleibt nach dem Mischen der Tropfen die gelbe Färbung bestehen, so ist der Endpunkt der Titration erreicht.

Hätte man hiezu gebraucht 19,7 cc Mercurinitratlösung, so wären je 19,7 cc der Lösung auf 20 cc zu verdünnen.

Zur Bestimmung des Harnstoffes im Harn verfähre man nun folgendermassen:

In einem Teile des Harnes (10 cc) bestimmt man den Chlorgehalt nach pag. 89.

Einen zweiten Teil des Harnes versetze man zur Fällung der Phosphate mit dem gleichen Volum Barytmischung und filtriere durch ein trockenes Filter. Zu 100 cc des Filtrates (= 50 cc Harn) giebt man in einem Cylinder die fünffache Menge der bei der Chlorbestimmung verbrauchten Silberlösung, verdünnt auf ein passendes, möglichst geringes Volum mit destilliertem Wasser, schüttelt gut um und filtriert (durch ein trockenes Filter) vom Silberniederschlage ab. Vom Filtrate nehme man zur Ausführung der Bestimmungen je 20 cc.

Man gebe diese 20 cc in ein Becherglas, neutralisiere vorsichtig mit Salpetersäure, die man aus einer in $\frac{1}{10}$ cc geteilten Pipette zufließen lässt und deren Volum man notiert, und lasse

nun die Quecksilberlösung einfließen. „Von Zeit zu Zeit nimmt man einen Tropfen, bringt ihn auf die Glasplatte und legt einen dicken Tropfen aufgeschwemmten Natriumbicarbonates daneben, so dass sie sich berühren, aber nur teilweise mischen. Anfangs bleibt die weisse Quecksilberlösung weiss; dann kommt ein Punkt, wo sie gelb wird, der noch weit von dem richtigen Punkte entfernt ist. Man wartet, bis die gelbe Farbe sich schön ausgebildet hat. Dann rührt man plötzlich mit dem Glasstab beide Tropfen gut durcheinander. Die gelbe Farbe verschwindet wieder, der Niederschlag wird abermals schneeweiss. Man lässt alle Tropfen der Vergleichung halber stehen. Besonders gut sieht man die Farbe, wenn man durch Neigung der Platte den Niederschlag, der fast wie Quecksilber rollt, auf ein Häufchen zusammendrängt. Geht man nun weiter, so kommt ein Punkt, wo die gelbe Farbe beim Verrühren nicht mehr verschwindet“.

Man liest die verbrauchten CC. Mercurinitratlösung ab und wiederholt nun den Versuch, um das richtige Resultat zu erhalten, mit neuen 20 cc des besprochenen Filtrates in der Weise, dass man nach dem Neutralisieren mit der vom ersten Versuch her bekannten Salpetersäuremenge das gefundene Volum der Quecksilberlösung sofort in einem Strahle einfließen lässt und sofort in einem Strahle mit der Normalsodalösung (nach dem bei der Titerstellung verbrauchten Volum zu berechnen) neutralisiert. Hierauf wird mit dem Zusatz der Quecksilberlösung fortgefahren, bis die nun endgültige Endreaktion erscheint.

Da die Quecksilberlösung gegen eine 2^o/ige Harnstofflösung eingestellt ist und die Titrierung nur bei einer gleichen Konzentration mit der entsprechenden Quecksilbernitratmenge zu Ende geführt werden kann, ist bei der Berechnung eine Korrektur anzubringen. *Pflüger* giebt hiefür folgende Regel: Nennt man das Volum der Harnstofflösung plus dem Volum der Sodalösung plus dem Volum irgend einer andern Flüssigkeit, welche, frei von Harnstoff, zugefügt wurde, V^1 und das Volum der verbrauchten Quecksilberlösung V^2 , so ist die Korrektur

$$C = -(V^1 - V^2) \cdot 0,08.$$

Man addiere daher zu den 20 cc der Mischung, die man zum Versuche genommen, die CC. Salpetersäure und die CC. Normalnatriumcarbonat; diese Summe betrage beispielsweise 37,2 cc. Verbraucht seien 13,5 cc Quecksilberlösung; diese Zahl V^2 subtrahiere man von obiger Summe. (37,2—13,5 = 23,7.) Die Differenz, hier 23,7 cc, multipliziere man mit 0,08; (23,7 · 0,8 = 1,896). Das Produkt endlich (hier 1,896, d. h. 1,9 cc) subtrahiere man von den bis zur Endreaktion verbrauchten CC. Mercurinitrat (hier 13,5) und rechne die Differenz (hier 13,5—1,9 = 11,6 cc) auf Harnstoff um. 1 cc Mercurinitrat = 0,01 g Harnstoff; 11,6 cc = 0,116 g Harnstoff. (Wenn zur Titrierung mehr CC. des Quecksilbernitrats ver-

braucht wurden, als die Summe V^1 beträgt, so wird

$$C = + (V^2 - V^1) \cdot 0,08,$$

d. h. man subtrahiert in diesem Falle die Summe V^1 vom Volum der Quecksilberlösung, multipliziert die Differenz mit 0,08, addiert das Produkt zu den verbrauchten CC. Quecksilberlösung und rechnet diese Summe auf Harnstoff um.)

Hätten wir nun, bei Befreiung des Harnes von der Phosphorsäure und dem Chlor, 100 cc Harnbarytmischung (= 50 cc urspr. Harn) nach dem Zusatz der erforderlichen Menge Silberlösung auf 150 cc gebracht, so wären die 20 cc des Filtrates = 6,67 cc ursprünglichen Harnes. Es wären sonach die 0,116 g Harnstoff in 6,67 cc Harn enthalten und in 1000 cc Harn

$$\frac{0,116 \cdot 1000}{6,67} \text{ d. h. } 17,39 \text{ g Harnstoff.}$$

Diese Berechnungsweise ist nach *Pflüger* gültig für einen Gehalt von etwa $\frac{1}{3}\%$ bis gegen 4% Harnstoff im besprochenen, zur Titration zu verwendenden Filtrate. Konzentriertere Harnstofflösungen sind zu verdünnen; verdünnteren setzt man ein gemessenes Volum der 2%igen Harnstofflösung zu. — Normaler Harn enthält im Durchschnitt 2,5—3,2% Harnstoff. — Enthält der Harn Eiweiss, so ist dies durch Coagulation zu entfernen; der Harn ist wieder aufs ursprüngliche Volum zu bringen.

1. Bestimmung des Kreatinins.

Kreatinin ist ein normaler Bestandteil des Harnes; in 24 Stunden werden etwa 0,6—1,5 g abgeschieden. Es wird als Kreatininchlorzink, $(C^4H^7N^3O)^2 \cdot ZnCl^2$ mit 62,44% Kreatinin, bestimmt.

Nach *Neubauer-Salkowski* versetzt man 480 cc Harn in einem Masscylinder mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion und fällt dann genau mit Chlorcalcium aus, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht. Nach dem Auffüllen auf 600 cc, schüttelt man durch und filtriert nach 15 Minuten. 500 cc Filtrat (= 400 cc Harn) — wenn stärker alkalisch mit Salzsäure bis zu schwach alkalischer Reaktion abzustumpfen — konzentriert man auf dem Wasserbade auf etwa 40 cc und vermischt mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols. Die Mischung giebt man in einen Masscylinder, spült mit Alkohol nach und ergänzt damit zu 200 cc. Man schüttelt gut, lässt erkalten, ergänzt nochmals auf 200 cc. Nach 12stündigem Stehen filtriert man durch ein trockenes Filter und versetzt 160 cc (= 320 cc Harn) mit 1—2 cc einer absolut säurefreien, alkoholischen Chlorzinklösung (zu deren Bereitung man sirupdicke Chlorzinklösung in ziemlich starkem Weingeist aufnimmt, auf 1,2 sp. G. verdünnt und filtriert). Man rührt längere Zeit stark um und lässt 3—4 Tage bedeckt in der Kälte stehen. Dann sammelt man die gebildeten Krystalle von Kreatininchlorzink auf einem getrockneten und gewogenen Filter, indem man sie mit der jeweils abgelaufenen Mutterlauge aufs

Filter spült. Sie werden schliesslich mit kleinen Mengen Alkohol gewaschen (bis zum Verschwinden der Chlorreaktion), dann samt Filter bei 100° getrocknet und gewogen.

Zur qualitativen Prüfung krystallisiere man das Kreatinchlorzink aus wenig heissem Wasser um und betrachte es unter dem Mikroskop: es krystallisiert in feinen Nadeln, die zu Rosetten, Büscheln und Doppelpinseln vereinigt sind. — Zur Gewinnung von Kreatinin löst man das Doppelsalz in heissem Wasser und zersetzt es durch Kochen mit Bleihydroxyd; das Filtrat entfärbt man mit etwas Tierkohle. Beim Verdunsten hinterbleibt Kreatinin, mit etwas Kreatin gemischt; beim Ausziehen mit heissem absolutem Alkohol hinterbleibt das Kreatin. — Giebt man zur Lösung des Kreatinins einige Tropfen sehr verdünnter, frisch bereiteter Nitroprussidnatriumlösung und verdünnte Natronlauge, so tritt rubinrote Färbung auf, die allmählich in Strohgelb übergeht. Säuert man nun mit Essigsäure an, so tritt grüne, dann blaue Färbung auf. (*Weyl-Salkowski.*)

m. Bestimmung von Eiweiss im Harn.

Zur Entscheidung darüber, ob in einem Harn Eiweiss enthalten ist, erhitzt man eine Probe desselben (10 cc) in einem Reagensglas zum Kochen und giebt, gleichgiltig ob ein Niederschlag entstanden oder nicht, etwas reine Salpetersäure (10—15 Tropfen) zu. Entsteht ein flockiger Niederschlag, so ist Eiweiss vorhanden.

Oder man versetzt 10 cc Harn mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion (eventuell filtrieren!) und fügt dann nach und nach einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung zu. Ist Eiweiss vorhanden, so scheidet sich ohne jede Erwärmung ein gelblichweisser, feinflockiger Niederschlag aus.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung (nach *Scherer*) giebt man von dem durch Absitzen geklärten oder filtrierten Harn je nach der Intensität der qualitativen Reaktion 30—100 cc in eine Schale, erwärmt auf dem Wasserbade und fügt — falls das Gerinnsel sich nicht gut ausscheiden will — tropfenweise höchst verdünnte Essigsäure zu, bis das Eiweiss sich flockig scheidet und die über dem Gerinnsel stehende Flüssigkeit klar erscheint. Den Niederschlag sammelt man auf einem bei 110° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht mit heissem Wasser und dann noch mit Alkohol und Aether aus, trocknet bei 110° und wägt.

Die Bestimmung wird am besten bei einem Gehalte von 0,2—0,3% Eiweiss gelingen; eiweissreicherer Harn ist zu verdünnen. — Bei genauerer Analyse äschert man schliesslich den Niederschlag samt dem Filter ein und bringt die Asche in Abzug.

n. Bestimmung des Phenols.

Im Harn sind normal geringe Mengen Phenol (pro die 0,03 g) als Aetherschwefelsäure ($C^6H^5 \cdot O \cdot SO^3H$) enthalten;

bei Krankheiten kann der Phenolgehalt abnorm vermehrt sein.

Zur quantitativen Bestimmung konzentriert man den Harn ($\frac{1}{2}$ Liter), nachdem man ihn mit Kalilauge alkalisch gemacht hat, auf ca. 100 cc und unterwirft diese nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure (ca. 5%) der Destillation (vgl. S. 8). Im Destillate bestimmt man das Phenol nach S. 9, bzw. S. 85.

o. Bestimmung von Zucker im Harn.

Man prüft auf Zucker (Dextrose = Harnzucker) im Harn mit *Fehling'scher* Lösung. Man erhitzt diese zum Kochen (sie muss hiebei klar bleiben!) und giebt den Harn, der gleichfalls erhitzt wurde, zu: eine gelbliche bis gelblichrötliche Fällung zeigt die Anwesenheit von Traubenzucker an. Ist Eiweiss im Harn, so ist dies vorher zu entfernen.

Statt dieser *Trommer'schen*, bzw. *Worm-Müller'schen* Probe kann man auch die *Böttger'sche* Probe benutzen. Man benutzt hiebei das *Nylander'sche* Reagens: 2 g Bismutum subnitricum werden mit 4 g Seignettesalz verrieben und in 100 g 10%iger Natronlauge in gelinder Wärme gelöst; die Lösung ist zu filtrieren. (Ist vor dem Gebrauche durch Kochen nach Verdünnung aufs 10fache zu prüfen, ob es nicht an und für sich braune Fällung giebt.) Von diesem Reagens giebt man $\frac{1}{2}$ —1 cc zu 5 cc Harn und kocht 2—5 Minuten. Ist Zucker vorhanden, so tritt Braun- oder Schwarzfärbung ein. — Der Harn muss eiweissfrei sein!

Die Gegenwart von Zucker kann auch durch die Gärprobe konstatiert werden. Man giebt 20 cc des zu prüfenden Harnes nach Zusatz von fein verteilter Hefe (etwa ein haselnussgrosses Stück zuckerfreier Presshefe mit etwas Wasser abgerieben) in einen Gärapparat und sieht zu, ob beim 24-stündigen Stehen an 20—25° warmem Orte Kohlensäure infolge der Gärung sich ansammelt. (Zweckmässig ist der bekannte *Einhorn'sche* Apparat, dessen geschlossenes Rohr man mit dem Harn anfüllt; es wird dann über dem herabgedrückten Harn die Kohlensäure sich ansammeln.)

1. Massanalytisch bestimmt man den Zucker nach der *Soxhlet'schen* Modifikation des *Fehling'schen* Verfahrens (Massanalyse, pag. 129) in folgender Weise:

Man lasse zu 50 cc der *Fehling'schen* Lösung, die in einer Schale zum Kochen erhitzt wurden, den zu untersuchenden Harn aus einer Burette zufließen, bis die Flüssigkeit unmittelbar nach dem Kochen nicht mehr blau erscheint.

Man erfährt so, da 50 cc *Fehling'scher* Lösung 0,2376 g Traubenzucker entsprechen, zunächst annähernd den Zuckergehalt des Harns und verdünnt soweit, dass dieser etwa 1% Zucker enthält.

Man wiederholt mit dem verdünnten Harn den Versuch, um sich zu überzeugen, ob er nun die richtige Konzentration

(0,9—1,1%) besitzt.

Man erhitzt nun neuerdings 50 cc *Fehling'scher* Lösung mit 25 cc des Harnes 2 Minuten lang und beobachtet, ob Entfärbung eintritt oder nicht. Ist die Lösung dann noch blau gefärbt, so nimmt man zu einem zweiten Versuche eine grössere Menge des Harns, z. B. 26 cc; ist dagegen Entfärbung eingetreten, so nimmt man 1 cc Harn weniger u. s. f.

In der Anstellung dieser Versuche fährt man solange fort, bis bei zwei Versuchen, in denen nur um $\frac{1}{10}$ cc verschiedene Harnmengen angewendet wurden, in einem Falle Entfärbung, im andern noch geringe Blaufärbung beobachtet wird. Die zwischen beiden liegende Harnmenge ist als die zu betrachten, die 50 cc *Fehling'scher* Lösung, das heisst 0,2376 g Traubenzucker entspricht. Bei der weiteren Berechnung ist dann selbstverständlich die Verdünnung des Harns zu berücksichtigen!

(Sollte man in angegebener Weise keine Endreaktion finden, so gebe man gegen Ende der Fällung zuweilen einen Tropfen der trüben Flüssigkeit auf Filtrierpapier, daneben einen Tropfen einer mit Essigsäure angesäuerten Ferrocyankaliumlösung und beobachte, ob im Moment des Zusammenfliessens noch Rotfärbung — Bildung von Kupferferrocyanid — erfolgt. Erst wenn diese Reaktion nicht mehr eintritt, ist die Fällung als beendet anzusehen.

Eiweisshaltigen Harn befreit man hievon zweckmässig vor der Bestimmung des Zuckers nach pag. 95. Der Harn ist selbstverständlich auf das ursprüngliche Volum wieder zu verdünnen.

2. Gewichtsanalytisch bestimmt man im Harne den Traubenzucker nach der *Allihn'schen* Methode. Der Harn, der nicht mehr als 1% Traubenzucker enthalten darf, muss auch eiweissfrei sein und ist gegebenen Falls davon zu befreien (vgl. oben). Benutzt wird neben der gewöhnlichen *Fehling'schen* Kupfersulfatlösung (34,64 g auf 500 cc) eine Seignettesalzlösung mit 173 g Seignettesalz und 125 g Kaliumhydroxyd in 500 cc.

Von diesen beiden Lösungen giebt man je 30 cc in ein ca. 300 cc fassendes Becherglas, verdünnt mit 60 cc Wasser und erhitzt zum Sieden. Zu der lebhaft kochenden Flüssigkeit lasse man aus einer Pipette 25 cc Harn zufließen, koche das Gemisch noch einmal auf und filtriere sofort durch ein im Luftbad bei 130° getrocknetes und gewogenes Asbestfilter ab. Nach mehrmaligem Dekantieren bringt man das Kupferoxydul auf das Filter, wäscht mit Wasser aus und spült schliesslich mit Alkohol und Aether nach, um das Trocknen zu beschleunigen. Das letztere lässt sich im Luftbad ausführen und nimmt nur kurze Zeit in Anspruch.

Das Kupferoxydul ist nun zu metallischem Kupfer zu reduzieren; dies geschieht im Filtrierröhrchen selbst, indem

man letzteres geneigt über der Spitze einer Flamme einspannt und einen trockenen Strom gewaschenen Wasserstoffgases überleitet. Die Reduktion erfolgt schon bei mässiger Temperatur und dauert nur einige Minuten. Sie ist beendet, wenn der Niederschlag die charakteristische Kupferfarbe angenommen hat, und wenn sich am kalten Ende des Röhrchens keine Wassertropfen mehr bilden. Da das heisse Kupfer sich an der Luft wieder oberflächlich oxydiert, lässt man im Wasserstoffstrom erkalten. Nachdem dies geschehen, bringt man das Röhrchen in den Exsiccator und bewahrt es dort bis zum Zurückwägen auf.

Die Menge des Traubenzuckers wird nach der *Allihn'schen* Tabelle aus der Menge des Kupfers berechnet.

Dextrose-Tabelle von Allihn.

Kupfer	Traubenz.	Kupfer	Traubenz.	Kupfer	Traubenz.
mg.	mg.	mg.	mg.	mg.	mg.
10	6,1	165	84,3	320	167,5
15	8,6	170	86,9	325	170,3
20	11,0	175	89,5	330	173,1
25	13,5	180	92,1	335	175,9
30	16,0	185	94,7	340	178,7
35	18,5	190	97,3	345	181,5
40	20,9	195	100,0	350	184,3
45	23,4	200	102,6	355	187,2
50	25,9	205	105,3	360	190,0
55	28,4	210	107,9	365	192,9
60	30,8	215	110,6	370	195,7
65	33,3	220	113,2	375	198,6
70	35,8	225	115,9	380	201,4
75	38,3	230	118,5	385	204,3
80	40,8	235	121,2	390	207,1
85	43,4	240	123,9	395	210,0
90	45,9	245	126,6	400	212,9
95	48,4	250	129,2	405	215,8
100	50,9	255	131,9	410	218,7
105	53,5	260	134,6	415	221,6
110	56,0	265	137,3	420	224,5
115	58,6	270	140,0	425	227,5
120	61,1	275	142,8	430	230,4
125	63,7	280	145,5	435	233,4
130	66,2	285	148,3	440	236,3
135	68,8	290	151,0	445	239,3
140	71,3	295	153,8	450	242,2
145	73,9	300	156,5	455	245,2
150	76,5	305	159,3	460	248,1
155	79,1	310	162,0	463	249,9
160	81,7	315	164,8		

3. Am bequemsten ist es wohl, die polarimetrische Bestimmung vorzunehmen.

Man giebt zunächst, um den Harn zu klären und zu ent-

färben, zu 50 cc Harn 5 cc Bleiacetatlösung (1:4), filtriert und giebt zu 27,5 cc des Filtrates (= 25 cc Harn) 2,5 cc einer gesättigten Lösung von phosphors. Natrium. Das Filtrat hiervon (30 cc = 25 cc Harn) wird zur Polarisation benutzt.

Als Polarisationsapparat benutzt man das *Wild'sche* Polaristrobometer oder den *Laurent'schen* Apparat. Man stellt zunächst den Apparat genau ein, giebt dann in die Röhre den filtrierten Harn und dreht, bis wieder die Fransen verschwunden sind, bezw. gleiche Helligkeit des Gesichtsfeldes hergestellt ist. Nun liest man ab und berechnet.

Beim *Wild'schen* Apparate ist die Formel $C = 1,8868 \cdot \frac{a}{L}$ zu benutzen; 1,8868 Drehungskonstante des Harnzuckers, L = Länge des Rohrs, a = gefundener Drehungswinkel.

Beim *Laurent'schen* Apparat benutzt man die Formel $p = \frac{a \cdot 100}{53,1}$, worin p = Gramme Zucker in 100 cc Harn, a = abgelesene Ablenkung, l = Länge des Rohres.

Ist der Polarisationsapparat als Diabetometer konstruiert, so giebt bei 200 mm Rohrlänge die Ablesung direkt die Procente Zucker in 100 cc Harn.

Es ist stets bei Verwendung des 200 mm Rohres die Verdünnung des Harns zu berücksichtigen, d. h. zum Resultat $\frac{1}{6}$ zu addieren.

Untersuchung von Wasser und Luft.

Wasser.

Das Wasser, das uns von der Natur als Meteor-, Quell-, Fluss- und Meerwasser zur Verfügung gestellt wird, ist nie chemisch rein, sondern enthält stets mehr oder minder grosse Mengen von Gasen und festen Stoffen gelöst, die es beim Durchgang durch die Atmosphäre, bezw. den Boden aufgenommen hat. Am reinsten ist Meteorwasser (Regen- und Schneeswasser), es enthält hauptsächlich die Bestandteile der Luft (Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure) gelöst, sowie die mit niedergerissenen Verunreinigungen der Atmosphäre. Zuweilen enthält es (infolge der Steinkohlenfeuerungen) grössere Mengen von schwefliger Säure und daraus entstandener Schwefelsäure, ferner Ammoniak und Salpetersäure, an den Seeküsten oft auch grössere Mengen von Chlor, resp. Kochsalz. Es vermag oft das destillierte Wasser zu ersetzen. Das Quell- oder Brunnenwasser, das den Boden durchfliesst und dann wieder zu Tage tritt, nimmt die löslichen Bestandteile desselben auf, anorganische und organische Verbindungen von Kalk, Magnesia, Eisen, Kali und Natron mit Kohlensäure, Schwefelsäure, Salzsäure, auch Kieselsäure einerseits, organische Substanz und deren Zersetzungsprodukte (Ammoniak, salpetrige und Salpetersäure) andererseits in wechselnder Menge, ferner gelöste Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff. (Bei der Kohlensäure ist zu unterscheiden zwischen freier Kohlensäure und gebundener in den Carbonaten, ferner der festgebundenen der Monocarbonate und der halbgebundenen, die mit den Monocarbonaten zu Bicarbonaten vereinigt ist.) Die Zusammensetzung des Flusswassers ist ähnlich; häufig sind die Mengen der anorganischen Stoffe erniedrigt, d. h. das Wasser ist weicher, als das entsprechende Quellwasser, dagegen sind oft die Mengen der organischen Stoffe infolge Verunreinigung erhöht. Im Meerwasser haben wir vorwiegend Chlornatrium, Chlormagnesium und Sulfate von Kalk und Magnesia.

Diese Bestandteile sind für die Verwendung des Wassers als Trinkwasser und zu technischen Zwecken von grösster Bedeutung. Betrachten wir zunächst das Trinkwasser, so ist als solches ein möglichst klares, frisches, farbloses und durch

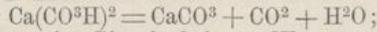
gelöste Gase (Kohlensäure, Sauerstoff) wohlgeschmeckendes Wasser aus tieferen Erdschichten, also von möglichst gleichbleibender Temperatur zu wählen, das frei von Ammoniak und salpetriger Säure sein und möglichst wenig Salpetersäure enthalten soll. Die Menge an anorganischen Stoffen kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken; sie hängt zu sehr von den örtlichen Verhältnissen, von der Gebirgsformation, der das Wasser entstammt, ab, als dass sich richtige Grenzzahlen aufstellen liessen. (Vgl. z. B. Massanalyse, pag. 139.) Zu beachten ist besonders der Chlorgehalt: ist in einem untersuchten Wasser der Chlorgehalt höher, als nach der Gebirgsformation zu erwarten, d. h. als in normalen Wässern derselben Formation, so deutet das auf Verunreinigung durch Zuflüsse aus Senkgruben, auf Verunreinigung mit Wasser hin, das mit Fäkalien, Küchenabfällen etc. in Berührung war.

Die organische Substanz, die aus dem Boden, durch schädliche Zuflüsse von Jauche u. s. w. in das Wasser gelangt, ist pflanzlichen und tierischen Ursprungs. Die stickstofffreien Substanzen werden allmählich oxydiert, die stickstoffhaltigen zerfallen unter dem Einfluss von Mikroorganismen in Zersetzungsprodukte wenig bekannter Natur und werden schliesslich von der Luft im Boden zu Kohlensäure einerseits, Ammoniak und Salpetersäure andererseits oxydiert. Salpetrige Säure kann entweder als intermediäres Oxydationsprodukt entstehen oder sie bildet sich, was wahrscheinlicher, durch Thätigkeit von Bakterien aus Salpetersäure zurück. Ist Ammoniak in einem Wasser nachgewiesen, so ist noch in Zersetzung begriffene, stickstoffhaltige Substanz vorhanden, ebenso bei Anwesenheit von salpetriger Säure. Solche Wässer sind deshalb unbedingt zu beanstanden; ist nur noch Salpetersäure vorhanden, so ist die organische Substanz schon durchoxydiert: diese ist deshalb weniger bedenklich. Organische Substanz, Ammoniak, salpetrige und Salpetersäure haben hauptsächlich symptomatische Bedeutung; sie beweisen, dass der durchflossene Boden ein günstiger Nährboden für Bakterien ist, die dann auch ins Wasser kommen und dies mit Krankheitskeimen infizieren können.

Gehen wir zur Verwendung des Wassers für technische Zwecke über, so interessiert uns hier besonders die Brauchbarkeit desselben als Kesselspeisewasser. Für die Beurteilung eines Wassers bezüglich seiner Brauchbarkeit in dieser Richtung kommt hauptsächlich die Härte desselben in Betracht. Hart nennt man ein Wasser, wenn es grosse Mengen von Calcium- und Magnesiumsalzen enthält. Solches Wasser ist z. B. zum Waschen nicht zu gebrauchen, weil die Kalk- und Magnesiumsalze mit den fettsauren Alkalien, der Seife, sich unter Bildung unlöslicher Kalk- und Magnesiumseifen umsetzen. Wasser dagegen, das arm an Kalk- und Magnesiumsalzen ist, wird weich genannt.

Calcium und Magnesium sind in den Wässern als Bi-

carbonate und Sulfate gelöst. Die Bicarbonate zerfallen beim Erhitzen des Wassers in unlösliche Monocarbonate und Kohlensäure, z. B.



von den Sulfaten ist Gips in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Wenn demnach hartes Wasser bei seiner Verwendung als Kesselspeisewasser erhitzt wird, werden sich Abscheidungen bilden, bestehend aus Calcium- und Magnesiumcarbonat und Calciumsulfat, die sich als „Kesselstein“ auf den Wandungen des Kessels absetzen, die Leitung der Wärme durch die Kesselwandung erschweren und so Durchbrennen des Kesselbleches veranlassen. Harte Wässer sind deswegen zum Kesselspeisen ungeeignet.

Zur Untersuchung des Wassers übergehend, zunächst einige Worte über die Probenahme! Es sind bei Entnahme von Proben reine Flaschen und neue gewaschene Korke zu verwenden; die Flaschen sind vor der Füllung mit dem Wasser selbst auszuspülen. Bei Entnahme aus Pumpbrunnen ist vorher das im Pumpenrohr stehende Wasser durch Auspumpen einer grösseren Wassermenge zu entfernen. Es sind mindestens 2 Liter zu entnehmen.

Bei der Entnahme überzeuge man sich von der Temperatur des Wassers. Dann prüfe man zunächst

Farbe und Klarheit: durch Beobachtung in langen Glasröhren (von oben durchsehen!);

Geruch: nach dem Schütteln einer Probe und Erwärmen auf 40—50° C.;

Geschmack: mit einer 18—20° warmen Probe;

Reaktion: mit empfindlichem Lackmus- und Curcuma-papier.

Man geht dann zu den Einzelbestimmungen über, für die selbstverständlich (mit Ausnahme von c) nur filtriertes oder abgehebertes Wasser benutzt werden darf.

a. Bestimmung des Gesamtrückstandes.

Eine abgemessene Menge des Wassers (3—500 cc, bei sehr reinen Wässern 1 l) engt man in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade ein, verdunstet schliesslich vollständig und trocknet im Wassertrockenschranke bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. (Die Schale wird zur Hälfte angefüllt, damit nichts beim Entweichen der Gase herausgeschleudert werde; dann füllt man allmählich nach, in dem Masse als Verdunstung stattfindet.)

b. Bestimmung des Glühverlustes.

Geschieht durch schwaches Glühen des Rückstandes in der Platinschale; den Rückstand befeuchte man mit Ammoncarbonat, trockne, glühe wieder gelinde und wiederhole dies bis zur Erzielung konstanten Gewichtes. — Durch das Glühen werden die organischen Substanzen unter Schwärzung, Auftreten des Geruches nach verbranntem Papier oder Horn zerstört; es

wird der Rest des beim Trocknen von einzelnen Rückstandsbestandteilen zurückgehaltenen Krystallwassers ausgetrieben, Ammonsalze werden verflüchtigt, Nitrate und leicht zersetzbare Chloride — Chlormagnesium — zersetzt und es geben die Carbonate z. T. die Kohlensäure ab. Letzterer Fehler wird durch das Befeuchten mit Ammoncarbonat wieder ausgeglichen. — Eine irgend genaue Bestimmung des Gehaltes an organischer Substanz ist sonach in dieser Weise nicht zu erreichen.

c. Bestimmung suspendierter Substanzen.

Suspendierte Substanzen wären (vor der Bestimmung des Gesamtrückstandes) durch Filtration zu entfernen. Will man sie bestimmen, so sammelt man sie auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, trocknet und wägt. Zur annähernden Bestimmung der darin enthaltenen organischen bezw. anorganischen Substanz äschert man das Filter samt Rückstand ein (wie oben angegeben) und wägt. Das Gewicht des Glührückstandes entspricht der anorganischen, die Differenz der beiden Wägungen der organischen Substanz. Qualitative und eventuell mikroskopische Prüfung der suspendierten Substanz zu empfehlen!

d. Bestimmung der organischen Substanz.

Die Menge der in Wasser gelösten organischen Substanz wird annähernd bestimmt durch Ermittlung der Menge Kaliumpermanganat, die bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure durch dieselbe reduziert wird (*Kubel-Tiemann*).

Erforderlich sind:

$\frac{1}{100}$ Normaloxalsäurelösung: 0,6303 g reine krystallisierte Oxalsäure, $C^2O^4H^2 \cdot 2H^2O$, im Liter enthaltend.

$\frac{1}{100}$ Normal-Chamaeleonlösung: 0,32 g bis 0,34 g Kaliumpermanganat im Liter enthaltend, auf die Oxalsäure einzustellen. (Die Permanganatlösung der Pharm. G. II aufs Dreifache verdünnen!) — Zur Einstellung werden 10 cc der Oxalsäure mit 100 cc Wasser und 5 cc verdünnter Schwefelsäure versetzt, zum Sieden erhitzt und nun mit der Chamaeleonlösung bis zu eben beginnender Rötung austitriert.

Zur Bestimmung der organischen Substanz im Wasser giebt man 100 cc in ein Kölbchen von ca. 300 cc Inhalt, fügt 10 cc verdünnte Schwefelsäure zu, erhitzt zum Sieden und lässt Chamaeleonlösung bis zur starken Rötung zufließen. Hat man so durchoxydiert, so giebt man 10 cc Oxalsäurelösung zu und titriert die nun farblos gewordene Flüssigkeit mit Chamaeleon bis zur eben beginnenden Rötung aus.

Man berechnet nun die Menge Kaliumpermanganat, die auf 1 Liter, bezw. auf 100000 T. Wasser verbraucht wird: Hätte man z. B. bei der Titerstellung der Permanganatlösung für 10 cc Oxalsäure verbraucht 9,8 cc Permanganat, hätte ferner für die 100 cc Wasser bis zur ersten starken Rötung verbraucht 13,8, dann bis zur zweiten schwachen Rötung noch

4,7, so hätte man im Ganzen 18,5 cc Permanganat, wovon für die 10 cc Oxalsäure wieder 9,8 cc abgehen. Bleiben so nach für die Oxydation des Wassers 8,7 cc. Diese sind nach

$$9,8:10=8,7:x$$

auf $\frac{1}{100}$ Permanganat umzurechnen; $x=8,9$ cc $\frac{1}{100}$ Permanganat. 1 cc Permanganat = 0,000316 g KMnO_4 . (Man kann auch auf den verbrauchten Sauerstoff berechnen; dann ist 1 cc Permanganat = 0,00008 O^2 .)

e. Bestimmung von Chlor.

Geschieht durch Titration von 50 cc Wasser mit $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung mit Kaliumchromatlösung als Indikator oder bei alkalischen, sauren oder viel organische Stoffe enthaltenden Wässern besser gewichtsanalytisch in bekannter Weise. (Alkalische Wässer säuert man in letzterem Falle mit verdünnter Salpetersäure an, saure Wässer neutralisiert man zunächst mit chlorefreier Natronlauge und säuert dann mit Salpetersäure an.) Berechnet wird als Chlor: 1 cc $\frac{1}{10}$ $\text{AgNO}_3 = 0,003546$ g Cl^2 .

f. Bestimmung von Schwefelsäure.

In 100–200 cc Wasser bestimmt man nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure die Schwefelsäure gewichtsanalytisch in bekannter Weise mittelst Baryumchlorids. Berechnet wird als SO^3 .

g. Nachweis und Bestimmung der Salpetersäure.

Qualitativ kann die Salpetersäure nur dann nachgewiesen werden, wenn salpetrige Säure nicht zugegen ist. Ergiebt sich deshalb die Gegenwart letzterer, so ist quantitativ nicht nur auf die salpetrige, sondern auch auf Salpetersäure zu prüfen. — Ist salpetrige Säure nicht zugegen, so prüft man auf Salpetersäure mit Brucin oder Diphenylamin. Bei der Brucinreaktion giebt man zu 1 cc des Wassers in einem Porzellanschälchen einige Körnchen Brucin und dann 1 cc reine konz. Schwefelsäure. Ist Salpetersäure zugegen, so tritt die bekannte Rotfärbung ein. Bei der Diphenylaminreaktion verfährt man analog unter Verwendung von Diphenylamin; es tritt gegebenen Falls Blaufärbung ein.

1. Zur quantitativen Bestimmung benutzt man die von *Mayrhofer* modifizierte *Marx'sche* Methode.

Erforderliche Lösungen:

Indigearminlösung: Reiner Indigearmin wird in Wasser gelöst; die Lösung ist soweit zu verdünnen, dass 5 cc derselben 5 cc der Kaliumnitratlösung bei Gegenwart von 5 cc reiner konz. Schwefelsäure eben dauernd blaugrün färben. (Einstellung wie unten!) — 5 cc entsprechen dann 0,060 g = 60 mg NO^3H im Liter. — Die blaue Lösung dieses Salzes der Indigeblauschwefelsäure, $\text{C}^{16}\text{H}^8\text{N}^2\text{O}^2(\text{SO}^3\text{K})^2$, wird durch Salpetersäure unter Oxydation entfärbt.

Kaliumnitratlösung: 0,09629 g KNO_3 im Liter.

Die Titration nimmt man in kleinen Glaskölbchen von

25—30 cc Inhalt in der Weise vor, dass man zu 5 cc reiner konz. Schwefelsäure und 5 cc des Wassers rasch, doch noch tropfenweise die Indigolösung aus einer *Gay-Lussac'schen* Burette unter stetem Umschütteln zufließen lässt. Es ist Sorge zu tragen, dass ein momentaner Ueberschuss der Indigolösung vermieden wird, weil sonst zu niedrige Resultate erhalten werden. Berechnung nach der Tabelle pag. 106 und 107. Berechnet wird meist als N^2O^5 !

Bei salpetersäurereichen Wässern ist das Ende der Reaktion weniger gut zu erkennen, als bei salpetersäurearmen. Die Flüssigkeit färbt sich in ersterem Falle stark gelb, der Uebergang in Grün ist manchmal nicht sehr deutlich und erfolgt nicht rasch; es verschwindet die grüne Farbe, die Flüssigkeit wird wieder gelb. Daher ist darauf zu achten, dass die grüne Farbe einige Zeit bestehen bleibt. Auch findet in solchen Fällen durch die in grösserer Menge zugefügte Indigolösung Temperaturerniedrigung statt; deshalb ist es zweckmässig, das Ende der Reaktion durch Erwärmen zu unterstützen. Es ist dann zweckmässig nach einem Vorversuche das zu prüfende Wasser soweit zu verdünnen, dass es nur 3, höchstens 4 cc Indigolösung verbraucht.

Bei sehr salpetersäurearmen Wässern darf man die Indigolösung nur sehr langsam zufließen lassen.

Es ist erforderlich, die Fehler, welche bei den einzelnen Titrationen durch nicht genaues Einhalten der Bedingungen entstehen können, durch öftere, etwa 10malige Wiederholung der Bestimmungen zu beseitigen.

(Sind grössere Mengen organischer Substanz vorhanden, so ist diese durch Kaliumpermanganat zu zerstören, resp. verbindet man passend beide Bestimmungen.)

Für salpetrige Säure, die ebenfalls Indigo oxydiert, kann man nach *Tiemann-Kübel* eine Korrektur anbringen, indem man für 1 T. N^2O^3 0,473 T. N^2O^5 in Anrechnung bringt.)

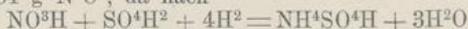
2. Statt der *Mayrhofer'schen* Methode lässt sich auch die Methode von *Ultsch* zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser verwenden.

1—2 Liter Wasser werden auf 25—30 cc auf dem Wasserbade eingeengt, in einen ca. 500 cc fassenden Rundkolben gespült und hier mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. konz. Säure auf 2 Vol. Wasser; spez. Gew. 1,35) und 5 g Ferrum reductum versetzt. (In den Hals des Kolbens hänge man zur Vermeidung von Verlusten durch Umherspritzen eine birnförmige Glaskugel ein.) Nun erwärme man vorsichtig bei sehr kleiner Flamme und steigere die Hitze erst, wenn die anfangs stürmische Wasserstoffentwicklung nachgelassen, bis zum Sieden. Die Reaktion ist nach $\frac{1}{2}$ Minute langem Sieden als beendet anzusehen; die Salpetersäure ist zu Ammonsulfat reduziert. Um NH^3 abzudestillieren, verdünnt man, nachdem

C.C. Indigo	NO ³ H in 100 000 T. Wasser	N ² O ⁵ in 100 000 T. Wasser	C.C. Indigo	NO ³ H in 100 000 T. Wasser	N ² O ⁵ in 100 000 T. Wasser
			4,0	4,6	3,9
0,1	0,30	0,26	4,1	4,7	4,0
0,2	0,40	0,34	4,2	4,9	4,2
0,3	0,50	0,43	4,3	5,0	4,3
0,4	0,58	0,50	4,4	5,1	4,4
0,5	0,67	0,57	4,5	5,3	4,5
0,6	0,75	0,64	4,6	5,4	4,6
0,7	0,83	0,71	4,7	5,6	4,8
0,8	0,92	0,79	4,8	5,7	4,9
0,9	1,00	0,86	4,9	5,9	5,0
1,0	1,10	0,94	5,0	6,0	5,1
1,1	1,20	1,03	5,1	6,3	5,4
1,2	1,30	1,11	5,2	6,5	5,6
1,3	1,40	1,20	5,3	6,8	5,8
1,4	1,50	1,28	5,4	7,0	6,0
1,5	1,60	1,37	5,5	7,3	6,3
1,6	1,70	1,46	5,6	7,6	6,5
1,7	1,80	1,54	5,7	7,8	6,7
1,8	1,90	1,63	5,8	8,1	6,9
1,9	2,00	1,71	5,9	8,3	7,2
2,0	2,10	1,80	6,0	8,6	7,4
2,1	2,20	1,88	6,1	8,9	7,6
2,2	2,30	1,97	6,2	9,1	7,8
2,3	2,40	2,05	6,3	9,4	8,1
2,4	2,50	2,14	6,4	9,7	8,3
2,5	2,60	2,22	6,5	9,9	8,5
2,6	2,70	2,31	6,6	10,3	8,7
2,7	2,80	2,40	6,7	10,4	8,9
2,8	2,90	2,48	6,8	10,7	9,2
2,9	3,00	2,57	6,9	11,0	9,4
3,0	3,14	2,69	7,0	11,2	9,6
3,1	3,29	2,82	7,1	11,5	9,8
3,2	3,43	2,94	7,2	11,7	10,1
3,3	3,57	3,06	7,3	12,0	10,3
3,4	3,72	3,19	7,4	12,4	10,6
3,5	3,86	3,31	7,5	12,8	11,0
3,6	4,00	3,43	7,6	13,2	11,3
3,7	4,14	3,55	7,7	13,6	11,6
3,8	4,29	3,68	7,8	14,0	12,0
3,9	4,43	3,80	7,9	14,4	12,3

C.C. Indigo	NO ³ H in 100 000 T. Wasser	N ² O ⁵ in 100 000 T. Wasser	C.C. Indigo	NO ³ H in 100 000 T. Wasser	N ² O ⁵ in 100 000 T. Wasser
8,0	14,8	12,7	12,0	37,3	31,9
8,1	15,2	13,0	12,1	37,9	32,5
8,2	15,6	13,4	12,2	38,5	33,0
8,3	16,0	13,7	12,3	39,2	33,6
8,4	16,4	14,1	12,4	39,8	34,1
8,5	16,8	14,4	12,5	40,4	34,6
8,6	17,2	14,7	12,6	41,1	35,2
8,7	17,6	15,0	12,7	41,7	35,7
8,8	18,0	15,4	12,8	42,3	36,3
8,9	18,6	15,9	12,9	42,9	36,8
9,0	19,2	16,4	13,0	43,6	37,3
9,1	19,8	17,0	13,1	44,2	37,9
9,2	20,4	17,5	13,2	44,8	38,4
9,3	21,0	18,0	13,3	45,5	39,0
9,4	21,6	18,5	13,4	46,1	39,5
9,5	22,2	19,0	13,5	46,7	40,0
9,6	22,8	19,5	13,6	47,4	40,6
9,7	23,4	20,0	13,7	48,0	41,1
9,8	24,0	20,6	13,8	48,7	41,8
9,9	24,6	21,1	13,9	49,5	42,4
10,0	25,2	21,6	14,0	50,2	43,1
10,1	25,8	22,1	14,1	51,0	43,7
10,2	26,4	22,6	14,2	51,7	44,3
10,3	27,0	23,1	14,3	52,5	45,0
10,4	27,6	23,6	14,4	53,2	45,6
10,5	28,2	24,2	14,5	54,0	46,3
10,6	28,8	24,7	14,6	54,7	46,9
10,7	29,4	25,2	14,7	55,5	47,6
10,8	30,0	25,7	14,8	56,2	48,2
10,9	30,6	26,2	14,9	57,0	48,8
11,0	31,2	26,7	15,0	57,7	49,5
11,1	31,8	27,2	15,1	58,5	50,1
11,2	32,4	27,8	15,2	59,2	50,8
11,3	33,0	28,3	15,3	60,0	51,4
11,4	33,6	28,8			
11,5	34,2	29,3			
11,6	34,8	29,8			
11,7	35,3	30,3			
11,8	36,0	30,8			
11,9	36,6	31,4			

man eine mit titrierter Schwefelsäure beschickte Vorlage vorgelegt, mit 75—100 cc Wasser, giebt 25—30 cc Natronlauge (1,35) zu und destilliert nun vorsichtig. Durch Zurücktätieren der überschüssigen Schwefelsäure erfährt man den Gehalt des Wassers an Salpetersäure. 1 cc Normalsäure = 0,06305 g NO^3H = 0,05404 g N^2O^5 , da nach

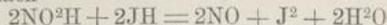


1 Mol. NO^3H zu 1 Mol. NH^3 reduziert wird.

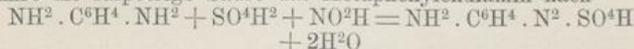
h. Nachweis und Bestimmung der salpetrigen Säure.

Um salpetrige Säure qualitativ nachzuweisen, giebt man zu 50 cc des Wassers 1 cc Stärkelösung, einige Körnchen Jodkalium und 1 cc verdünnte Schwefelsäure; ist salpetrige Säure zugegen, so tritt (binnen 5 Minuten) Blaufärbung ein. (Natürlich lässt sich auch die Jodzinkstärkelösung des Arzneibuches zu dieser Reaktion verwenden.) — Oder man giebt zu 50 cc Wasser 5 Tropfen konz. Schwefelsäure und ca. $\frac{1}{2}$ cc einer farblosen Lösung von schwefels. Metaphenylendiamin; ist salpetrige Säure vorhanden, so tritt unter Bildung von Triamidoazobenzol gelbbraune bis rötliche Färbung ein. (Zur Bereitung der Reagenslösung werden 5 g Metaphenylendiamin mit verd. Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und auf 1 Liter verdünnt.)

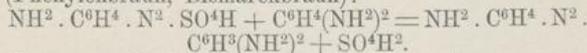
Im ersten Falle wird durch die salpetrige Säure Jodwasserstoff nach



zu Jod oxydiert, das die Stärke blau färbt; im zweiten Falle führt die salpetrige Säure das Metaphenylendiamin nach



in das Diazoniumsulfat über und dies kuppelt sich dann mit einem weiteren Molecul Metaphenylendiamin zu Triamidoazobenzol (Phenylbraun, Bismarckbraun):



Zur quantitativen Bestimmung benutzt man

1. die colorimetrische Methode von *Trommsdorff*. Hierzu sind erforderlich:

Normallösung von Natriumnitrit. Man stelle sich durch Füllen von käuflichem Natriumnitrit mit Silbernitratlösung Silbernitrit dar, das man durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser reinigt und durch Pressen zwischen Fließpapier trocknet. 0,4048 g trockenes Silbernitrit löse man in salpetersäurefreiem Wasser, gebe Natriumchloridlösung bis zur völligen Fällung des Silbers zu und verdünne zum Liter. Von der über dem Niederschlag stehenden klaren Lösung verdünne man 100 cc zum Liter; von dieser verdünnten Lösung ist 1 cc = 0,01 mg = 0,00001 g N^2O^3 .

Jodzinkstärkelösung. 4 g Stärke, 20 g Zinkchlorid,

100 g Wasser werden unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis die Stärke fast vollständig gelöst ist. — Dann wird der erkalteten Flüssigkeit die farblose, filtrierte Zinkjodidlösung, frisch bereitet durch Erwärmen von 1 g Zinkfeile mit 2 g Jod und 10 g Wasser, zugefügt, hierauf die Flüssigkeit zu 1 Liter verdünnt und filtriert. Farblose, nur wenig opalisierende Flüssigkeit. (Arzneibuch.)

Zur Ausführung der colorimetrischen Bestimmung stelle man 5 gleichweite Reagenscylinder mit Fuss und 100 cc-Marke nebeneinander auf weisses Papier, fülle den ersten bis zur Marke mit dem zu prüfenden Wasser, in die andern 4 gebe man zunächst je 100 cc destilliertes (salpetrigsäurefreies) Wasser, dann der Reihe nach 1, 2, 3 und 4 cc der Nitritlösung, dann zu diesen Gemischen und den 100 cc des zu prüfenden Wassers je 3 cc Jodzinkstärkelösung und 1 cc verd. Schwefelsäure (1+3) und vergleiche nach 5 Minuten die Färbungsinintensität.

Ist die Färbung schwächer, als die von 1 cc der verdünnten Nitritlösung hervorgebrachte, so ist die Salpetrigsäuremenge quantitativ nicht bestimmbar; ist die Färbung stärker, als die 4 cc entsprechende, so ist das Wasser entsprechend mit salpetrigsäurefreiem Wasser zu verdünnen und der Versuch zu wiederholen. — Stimmt die Färbung des zu prüfenden Wassers mit der einen der Vergleichsflüssigkeiten überein, so kennt man sofort den Gehalt an salpetriger Säure; liegt die Färbung zwischen der zweier Vergleichsflüssigkeiten, z. B. der mit 1 und 2 cc, so mache man neue Versuche mit Vergleichsflüssigkeiten von beispw. 1,2 — 1,4 — 1,6 — 1,8 u. s. w.

2. In analoger Weise kann man die salpetrige Säure colorimetrisch mit der *Griess'schen* Metaphenylendiaminlösung (s. o.) bestimmen: zuzusetzen je 1 cc der Lösung und 1 cc der verd. Schwefelsäure. Die Färbung tritt nach 20 Min. auf; sie hält sich in verschlossenen Cylindern 24 Stunden.

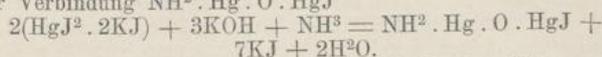
i. Nachweis und Bestimmung von Ammoniak.

Der qualitative Nachweis und die quantitative Bestimmung erfolgen beide unter Benutzung der *Nessler'schen* Lösung, deren Bereitung deshalb zuerst besprochen werden soll.

Nessler's Reagens. Man löse ca. 5 g Kaliumjodid in etwa der gleichen Menge Wasser und lasse nun von einer heissgesättigten Quecksilberchloridlösung so lange zufließen, als der zunächst entstehende rote Niederschlag sich wieder löst. Entsteht durch den letzten Tropfen bleibende Trübung, so filtriere man ab, gebe etwa 15 g Kaliumhydroxyd (= 12 g Natriumhydroxyd) in Wasser gelöst zu und bringe das Ganze auf 100 cc. Man füge noch einige Tropfen Quecksilberchloridlösung zu und lasse absitzen.

(Es entsteht zuerst ein Niederschlag von HgJ^2 , der sich im überschüssigen Jodkalium zu $HgJ^2 \cdot 2KJ$ löst. Die alkalische Lösung dieses Doppelsalzes giebt mit ammoniakhaltigem Wasser

bräunliche Niederschläge bis gelbe Färbungen unter Bildung der Verbindung $\text{NH}^2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{HgJ}$



Damit man in Kalk und Magnesia haltenden Wässern auf Ammoniak prüfen kann, sind diese zu entfernen; durch ihre Fällung aus alkalischer Lösung würde die Ammoniakreaktion beeinträchtigt werden.)

Zur qualitativen Prüfung giebt man zu 300 cc Wasser 2 cc einer Lösung von ammonfreiem Natriumcarbonat (1 T. auf 2 T. Wasser) und 1 cc einer ammonfreien Natriumhydroxydlösung (1 auf 2), schüttele durch und lasse klar absetzen. Vom gefällten Carbonat dekantiert man ab, bzw. filtriert durch ein von Ammonsalzen durch Auswaschen befreites, trocknes Filter. 100 cc des Wassers giebt man in den auf 100 cc graduierten Reagenscylinder (s. o.) und fügt 1 cc *Nessler's* Reagens zu. Tritt sofort oder nach einiger Zeit Gelbfärbung oder gar brauner Niederschlag ein, so ist Ammoniak vorhanden. (Tritt intensive Färbung oder Niederschlag ein, so ist das Wasser zur quantitativen Bestimmung mit ammoniakfreiem destilliertem Wasser zu verdünnen.) Tritt auch nach einiger Zeit keine Färbung ein, so ist Ammoniak nicht zugegen.

Die quantitative Bestimmung (nach *Frankland* und *Armstrong*) ist colorimetrisch.

Hiezu bedarf man als Vergleichsflüssigkeit einer

Ammoniumchloridlösung. 3.1359 g bei 100° getrocknetes Salz im Liter enthaltend; 1 cc = 1 mg NH^3 . Hievon werden zu direktem Gebrauche 50 cc auf 1 Liter verdünnt; 1 cc = 0,05 mg = 0,00005 g NH^3 .

Zur Bestimmung giebt man (in analoger Weise, wie bei der Bestimmung der salpetrigen Säure) zu 100 cc des zu prüfenden, von Kalk und Magnesia befreiten Wassers und zu je 100 cc destillierten, ammoniakfreien mit 0,2—0,5 — 1,0 und 2,0 cc der verdünnten Ammoniumchloridlösung versetzten Wassers je 1 cc *Nessler's*ches Reagens, mischt und beobachtet nach einiger Zeit die eintretenden Färbungen.

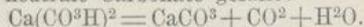
Stimmt die Färbung des zu prüfenden Wassers mit der Färbung einer der Probelösungen überein, so hat dasselbe den gleichen Ammoniakgehalt. Ist die Färbung schwächer, als die durch 0,1 cc hervorgebrachte, so ist die Ammoniakmenge nicht bestimmbar; ist die Färbung intensiver als die durch 2 cc hervorgebrachte, so ist das zu prüfende Wasser entsprechend durch destilliertes Wasser zu verdünnen und neuer Versuch anzustellen. Steht das Wasser bezüglich der Färbungsintensität zwischen zwei der Probelösungen z. B. zwischen 0,5 und 1 cc, so mache man einen weiteren Versuch mit 0,6—0,7—0,8—0,9 cc der verdünnten Ammoniumchloridlösung.

k. Bestimmung von Kalk und Magnesia, auch Eisenoxyd und Thonerde.

Man löst den Trockenrückstand (von a) in verdünnter Salzsäure unter Zusatz einer Kleinigkeit Kaliumchlorat auf, fällt Eisen und Thonerde als Hydroxyd nach Salmiakzusatz durch Ammoniak, sammelt den Niederschlag auf gemessenem Filter, wäscht aus, glüht und wägt als Eisenoxyd plus Thonerde (s. u.!). — Das Filtrat wird zum Kochen erhitzt und aus demselben nach Zusatz von etwas Ammon der Kalk mittelst Ammonoxalat als Calciumoxalat gefällt. Nach dem Absitzen sammelt man den Niederschlag auf gemessenem Filter, wäscht aus und führt durch Glühen in Calciumcarbonat oder besser in Calciumoxyd über, das man wägt. — Im Filtrat fällt man durch Ammoniak und Natriumphosphat die Magnesia als Magnesiumammoniumphosphat, sammelt nach 3—4 Stunden den Niederschlag auf gemessenem Filter, wäscht mit verdünntem Ammoniak (1 Ammon, 3 Wasser) aus, äschert ein, glüht und wägt als Magnesiumpyrophosphat.

Aus dem Gehalte des Wassers an Kalk und Magnesia wird seine Härte berechnet: „Deutsche Härtegrade“ entsprechen den Teilen Calciumoxyd in 100 000 Teilen Wasser; Magnesia wird dabei in Calciumoxyd umgerechnet, d. h. mit 1,4 multipliziert und dann zu CaO zuaddiert.

Kalk und Magnesia sind zum Teil als Bicarbonate, zum Teil als Sulfate im Wasser. Kocht man, so werden die Bicarbonate als neutrale Carbonate gefällt:



Man kann sonach einem harten Wasser einen Teil seiner Härte durch Kochen nehmen und unterscheidet deshalb zwischen Gesamthärte, bleibender oder permanenter und verschwindender oder temporärer Härte.

Zur Bestimmung der temporären Härte erhält man unter Ersatz des verdunstenden Wassers die gleiche Menge von Wasser, wie sie zur oben erwähnten Bestimmung der Gesamthärte diente, im Sieden, sammelt den Niederschlag, löst ihn nach dem Auswaschen in verdünnter Salzsäure und bestimmt darin Kalk und Magnesia.

Subtrahiert man die temporäre Härte von der Gesamthärte, so erhält man die permanente Härte, d. h. erfährt, wie viel Kalk und Magnesia beim Kochen des Wassers in Lösung bleibt.

Den meist geringen Eisengehalt kann man auch colorimetrisch bestimmen. Man konzentrierte eine grössere Wassermenge (am besten eine ganze Flasche, die man des ev. aus Ferrohydrocarbonat, $\text{Fe}(\text{CO}^2\text{H})^2$, abgeschiedenen Eisenhydroxydes halber mit eisenfreier Salzsäure nachspült) unter Zusatz von eisenfreier Salzsäure und etwas Kaliumchlorat und bringe nach dem Verjagen des Chlors auf ein bestimmtes Volumen. Ausserdem stelle man sich eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt her (1 cc = 0,0001 Fe; Verdünnung der Massanalyse pag. 105 besprochenen Lösung aufs 100-fache!).

Man gebe nun in vier Masscylinder oder mit Marke versehene Reagensgläser je 100 cc destillierten Wassers und je 1—4 cc der Eisenchloridlösung, in einen fünften Cylinder 100 cc des zu prüfenden (konzentrierten) Wassers und je 1 cc einer verdünnten, frisch bereiteten Ferrocyankaliumlösung und beobachte nun die Farbenintensität, wie für salpetrige Säuren und Ammoniak besprochen wurde.

l. Bestimmung von Kali, Natron, Kieselsäure und Schwefelsäure.

Man dampft eine grössere Menge des Wassers (zwei Liter etwa) unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne ein, befeuchtet den Rückstand zur Scheidung der Kieselsäure mit Salzsäure und trocknet wieder. Nun nimmt man in salzsäurehaltigem Wasser auf und sammelt die ungelöst bleibende Kieselsäure auf einem gemessenen Filter. Sie wird ausgewaschen, mit dem Filter geglüht und als SiO_2 berechnet.

Im Filtrate fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum als Sulfat, das Filtrat hievon verdampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand in Wasser auf und kocht die Lösung unter Zusatz von (etwas überschüssiger) alkalifreier Kalkmilch zur Fällung des Baryts und der Magnesia. Man filtriert, fällt aus dem Filtrat mit Ammon und kohlen-saurem Ammonium (unter Zusatz von etwas oxalsaurem Ammonium) den Kalk und noch vorhandene Magnesia, lässt absitzen, filtriert und verdampft das Filtrat zur Trockne. Der Rückstand wird zur Verjagung der Ammonsalze gelinde und vorsichtig geglüht, der Glührückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung zur Scheidung eines letzten Restes von Magnesia nochmals analog (mit geringen Reagensmengen) behandelt. Man filtriert wieder, dampft ein (unter Zusatz von etwas Salzsäure), verjagt die Ammonsalze und wägt. Der Rückstand besteht aus den Chloriden des Kaliums und Natriums. Will man Kali und Natron getrennt bestimmen, so kann dies mittelst Platinchlorid in bekannter Weise geschehen (vgl. Gewichts-analyse pag. 18) oder man kann auch in dem Rückstande das Chlor mittelst Silbernitrat bestimmen und nun Kali und Natron berechnen (vgl. Gewichts-analyse p. 19).

m. Bestimmung von Metallen.

Blei, Kupfer, Zink (von den Leitungsröhren, Pumpen etc.) werden gegebenen Falls in grösseren Mengen Wassers nach den gewöhnlichen qualitativen und quantitativen Methoden erkannt und bestimmt.

n. Bestimmung der gebundenen und freien Kohlensäure.

Zur Bestimmung der Gesamtkohlensäure giebt man zu 250 cc Wasser 100—200 cc reinstes, filtrirtes Kalkwasser (und bei Gegenwart von Alkalicarbonaten noch etwas Chlorcalcium), lässt im wohl verschlossenen Erlenmeyerkolben 24 Stunden stehen, filtriert dann vom Calciumcarbonat ab, wäscht mit

siedendem Wasser rasch aus, löst das Carbonat in Essigsäure und bestimmt in der Lösung den Kalk als Oxalat. Aus dem Kalk berechnet man die Gesamtkohlensäure; $1\text{CaO} = 0,785\text{CO}_2$.

Die gebundene Kohlensäure ist zum Teil festgebunden an Alkalien, Erdalkalien (und Metalloxyde), zum Teil halbgebunden an Erdalkalicarbonate (und Ferrocacbonat), mit welchen unlöslichen Monocarbonaten sie die im Wasser gelösten Bicarbonate bildet.

Die festgebundene Kohlensäure nun kann man nach *Lange* durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure bei Verwendung von Methylorange als Indikator bestimmen. Die halbgebundene Kohlensäure berechnet man aus der temporären Härte, resp. den diese bedingenden Mengen CaCO_3 und MgCO_3 , indem man für je ein Mol. CaO und MgO ein Mol. CO_2 berechnet. Addiert man die fest- und die halbgebundene Kohlensäure und subtrahiert die Summe von der Gesamtkohlensäure, so erhält man die freie Kohlensäure.

o. Bestimmung des Sauerstoffgehaltes.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs nach *Winkler* sind erforderlich:

Manganchlorürlösung: 80 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zu 100 cc gelöst.

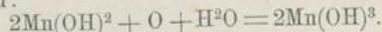
Jodkaliumhaltige Natronlösung: in 100 cc ca. 12-fach normaler (nitritfreier) Natronlauge werden 15 g JK gelöst.

$\frac{1}{100}$ Normalnatriumthiosulfatlösung: 1 cc = 0,00008 g $\text{O}^2 = 0,055825$ cc Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck.

Stärkelösung; reine rauchende Salzsäure.

Für den Versuch verwendet man starkwandige Glasflaschen mit eingeschlifftem Glasstöpsel; der Inhalt ist durch Ausmessen oder Auswägen genau zu bestimmen. Man füllt mit dem Wasser bis zum Ueberfließen, dann lässt man mittelst langstieliger Pipetten 1 cc der Jodkaliumnatronlauge, dann 1 cc der Manganchlorürlösung langsam auf den Boden der Flasche fließen, wobei zu achten ist, dass keine Luftblasen eintreten. Nun drückt man — mit gleicher Vorsicht — den Stöpsel in den Hals der Flasche fest. Man mischt durch öfteres Umwenden und lässt den Niederschlag sich absetzen. Hierauf öffnet man vorsichtig, ohne aufzurühren, und bringt 5 cc der rauchenden Salzsäure auf den Boden der Flasche, verschliesst und mischt. Hat sich der Niederschlag gelöst, so spült man die Flüssigkeit in ein Becherglas, giebt Stärkelösung zu und titriert mit Thiosulfat.

Man subtrahiert vom Rauminhalt der Flasche 2 cc; die nun in diesem Volum Wasser enthaltene Sauerstoffmenge berechnet man aus dem Thiosulfat, wie angegeben. — Durch die Natronlauge wird aus dem Manganchlorür Manganhydroxydul gefällt, das durch den Sauerstoff zu Manganhydroxyd oxydiert wird:



Dies scheidet beim Lösen in Salzsäure aus dem Jodkalium eine dem Sauerstoff entsprechende Jodmenge aus:



p. Bestimmung von Schwefelwasserstoff im Wasser.

Schwefelwasserstoff wird in freiem Zustande am Geruch, sonst durch Zusatz alkalischer Bleilösung (Braunfärbung) erkannt.

Zur quantitativen Bestimmung giebt man zu 250—500 cc des mit wenig Salzsäure angesäuerten Wassers etwas Stärkelösung und nun $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung bis zu bleibender Bläuung. Hat man so annähernd die Menge der erforderlichen Jodlösung ermittelt, so wiederholt man den Versuch in der Weise, dass man fast die ganze erforderliche Jodmenge auf einmal einfließen lässt und dann genau austitriert.

1 cc $\frac{1}{100}$ Jodlösung = 0,00017 g H₂S. Da zur Hervorrufung einer deutlichen Bläuung ein gewisser Ueberschuss an $\frac{1}{100}$ Jodlösung erforderlich, stellt man diesen durch einen blinden Versuch fest und bringt von der C.C.-Anzahl in Abzug.

q. Beurteilung.

Wie bereits in der Einleitung bemerkt, ist Wasser stets nach der Gebirgsformation, der es entstammt, zu beurteilen, d. h. es sind die für anerkannt reine Wässer der betreffenden Gegend ermittelten Zahlen der Beurteilung zu Grunde zu legen. Dann ist bezüglich Trinkwasser bereits bemerkt, dass Wässer mit Gehalt an Ammoniak und salpetriger Säure unbedingt zu verwerfen sind; auch Schwefelwasserstoff resp. Sulfide sind Grund zur Verwerfung. Salpetersäure und Chlor (vgl. Einleitung!) sind nach den örtlichen Verhältnissen zu beurteilen. Der Verbrauch an Kaliumpermanganat soll 1 auf 100000 nicht überschreiten. Dass Trinkwasser klar, farb- und geruchlos sein soll, ist schon erwähnt; die Temperatur soll nur innerhalb enger Grenzen schwanken und 12° C. nicht überschreiten.

Für die Beurteilung von Kesselspeisewasser genügt in der Regel die Bestimmung der Härte, d. h. des Kalks und der Magnesia.

Luft.

Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft.

Durch den Atmungsprozess der Menschen, durch Brennen von Gasflammen etc. wird in schlecht ventilirten Räumen der Gehalt der Luft an Kohlensäure abnorm erhöht. Wir können — wenn auch andere Stoffe zur Verschlechterung beitragen — doch nach dem Kohlensäuregehalt die Verschlechterung bemessen. Es soll eine gute Zimmerluft nicht mehr als ein Volum CO₂ pro mille enthalten; der durchschnittliche Gehalt

der Luft an CO^2 beträgt 0,3—0,4 Vol. pro mille.

Die Kohlensäure wird nach *Pettenkofer* bestimmt; hiezu sind erforderlichlich:

Oxalsäurelösung: 2,8636 g reinste Oxalsäure ($\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$) zum Liter gelöst. 1 cc = 0,001 g CO^2 .

Baryumhydroxydlösung: circa 7 g kryst. Baryumhydroxyd ($\text{BaO}^2\text{H}^2 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$) im Liter enthaltend. 1 cc etwa = 0,001 g CO^2 . Vor Kohlensäure geschützt aufzubewahren.

Zur Bestimmung der Kohlensäure füllt man eine trockene, mit Glasstöpsel versehene Flasche von bekanntem, durch Ausmessen bestimmtem Gehalte (4—6 l) mittelst eines Blasbalges oder Aspirators mit der zu prüfenden Luft, giebt 50 cc Barytlösung zu, schüttelt wiederholt und lässt $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen. Nun lässt man die durch Baryumcarbonat getrübe Barytlösung in ein 50 cc-Fläschchen fließen und stellt gut verschlossen zum Absitzen bei Seite. Hat sich die Flüssigkeit geklärt, so hebe man 25 cc ab und lasse Oxalsäurelösung zufließen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf empfindlichem Curcumapapier keine Bräunung mehr hervorruft.

Mittlerweile hat man ermittelt, wieviele CC. der Oxalsäure 50 cc der Barytlösung entsprechen.

Verdoppelt man die zur Neutralisation obiger 25 cc verbrauchten CC. Oxalsäurelösung und subtrahiert diese Zahl von den zur Neutralisation der 50 cc Barytlösung erforderlichen CC. Oxalsäurelösung, so giebt die Differenz direkt die Milligramme Kohlensäure (CO^2) des gegebenen Luftvolums.

Das Volum der Luft ist abhängig von Druck und Temperatur; derselbe ist daher auf 0° und 760 mm Barometerdruck zu reduzieren. Die Ausdehnung der Luft durch Erhöhung der Temperatur beträgt für 1° C. $\frac{1}{273}$ des Volums. Das Volum ist ferner dem Druck umgekehrt proportional.

Man hätte also zur Berechnung nach folgendem Beispiel zu verfahren:

Es waren zur Neutralisation der 25 cc Barytlösung aus der Flasche erforderlichlich 23,9 cc Oxalsäurelösung, zur Neutralisation von 50 cc der ursprünglichen Barytlösung 50,7 cc. Es sind sohin in dem gegebenen Luftvolum enthalten:

50,7—47,8, d. h. 2,9 Milligr. CO^2 .

Die Flasche enthält 5415 cc; für das Volum der zugegebenen Barytlösung sind zu subtrahieren 50 cc; das Volum der Luft, worin diese 2,9 Milligr. CO^2 enthalten sind, beträgt sohin 5365 CC.

Beobachteter Barometerstand: 753 mm.

Beobachtete Temperatur: 15° C.

Um zunächst das Luftvolum auf 760 mm Druck zu reduzieren, berechnet man aus der Proportion:

$$\begin{array}{r} 760 : 753 = 5365 : x \\ \quad \quad \quad 753 \cdot 5365 \\ x = \frac{\quad \quad \quad}{760} \end{array}$$

8*

das Volum bei 760 mm Druck zu 5315,6 cc.

Dieses Volum ist nun aber noch auf die Temperatur 0° umzurechnen. 273 Vol. von 0° sind (vgl. oben) gleich 273 + 15, d. h. 288 Vol. bei 15°. Wir haben also anzusetzen

$$288 : 273 = 5315,6 : x$$

$$x = \frac{273 \cdot 5315,6}{288}$$

Das Volum auf 760 mm und 0° reduziert, ist sonach 5038,7 cc.

5038,7 cc Luft enthalten 2,9 Milligr. CO².

10000 cc " " " " " " " " 5,75

Da 1 Milligr. CO² (bei 0° und 760 mm) " = 0,508 cc ist, so sind enthalten in

5038,7 cc Luft bei 760 mm und 0° C. 1,47 cc CO².

10000 cc " " " " " " " " 0° C. 2,92 cc CO².

(Die Reduktion des Luftvolums kann auch geschehen nach der Formel

$$V^0 = \frac{V \cdot B}{(1 + 0,00366 \cdot t) \cdot 760}$$

worin

V⁰ = Volum der Luft bei 0° und 760 mm.

V = Volum der untersuchten Luft.

B = Barometerstand.

t = Temperatur der Luft bei der Fällung.

0,00366 = Ausdehnungskoeffizient der Luft.)

Nachweis von Kohlenoxyd in der Luft.

1. Zum Nachweise von Kohlenoxyd in der Luft bringt man in eine ca. 10 l fassende Flasche, die man mittelst Blasebalges oder Aspirators mit der verdächtigen Luft gefüllt hat, 20 cc auf das Fünffache (1 + 4) verdünntes Blut, schliesst die Flasche und schwenkt ohne zu schütteln 20—30 Minuten. Es verdrängt das Kohlenoxyd aus dem Oxyhaemoglobin des Blutes den Sauerstoff unter Bildung von Kohlenoxydhaemoglobin, wobei die dunkelrote Farbe des Blutes in hellrot übergeht. Dieses Blut nun, sowie gleichverdünntes normales Blut prüft man nach folgenden von *Wetzel* empfohlenen Reaktionen:

a. Zu 20 cc giebt man 5 cc 20%ige Ferrocyankaliumlösung und 1 cc = 20 Tropfen Essigsäure (1 Vol. Eisessig, 2 Vol. Wasser) und schüttelt einige Male sanft um. Der entstehende Niederschlag ist bei Kohlenoxydhaemoglobin hellkirschrot, bei Oxyhaemoglobin grau.

b. Zu 5 cc des Blutes giebt man 15 cc reine 1%ige Tanninlösung und schüttelt einige Male um. Der entstehende Niederschlag ist (nach 2 Stunden, besser nach 24—48 Stunden) in kohlenoxydhaltigem Blute hellkarmoisinrot, in normalem Blute grau.

2. Zum spektroskopischen Nachweise nach *Vogel* giebt

man in die 10 Literflasche (nach Füllung mit der Luft) 10 cc aufs 300fache verdünnten Blutes und schwenkt 20—30 Minuten um, wie oben. Man giesst die Flüssigkeit in ein Reagensglas und prüft vor dem Spektroskop. Bei Anwesenheit von Kohlenoxyd sieht man im Gelbgrün des Spektrums zwei Absorptionsstreifen, die den Streifen des Sauerstoffhaemoglobins, welche man bei analog verdünntem normalem Blute beobachtet, sehr ähnlich sind, aber näher beisammen liegen (am besten mittelst Vergleichsprismas zu beobachten!). Giebt man aber einige Tropfen Schwefelammonium (als Reduktionsmittel) zu, so tritt an Stelle der beiden Streifen des Sauerstoffhaemoglobins ein einziger Streifen (im Zwischenraum der früheren), während die Kohlenoxydhaemoglobinstreifen nicht verändert werden.

Mittelst dieser Methode lassen sich $2\frac{1}{2}\text{‰}$ CO in der Luft nachweisen, mittelst der *Wetzel'schen* Methode noch $0,023\text{‰}$.

(Diese Methoden sind selbstverständlich auch zur Untersuchung des Blutes bei Kohlenoxydvergiftung zu brauchen! Die wichtigste Probe ist die Reduktionsprobe. Man nimmt die 1%ige Blutlösung ($\frac{1}{3}$ Reagensglas), versetzt sie mit einigen Tropfen Schwefelammonflüssigkeit, mischt gut und schichtet dann zweckmässig noch 4—6 Tropfen Schwefelammonflüssigkeit über, um den Eintritt der Luft abzuhalten. Etwa nach 6—8 Minuten beginnt die Reduktion; das gewöhnliche Blut wird dunkelviolettröt, COhaltiges Blut nicht. Blut, das nur einen Teil des Haemoglobins mit CO besetzt hat, dunkelt nach längerer Zeit ebenfalls; nur durch Vergleich mit reinem Blut kommt man zu sicherer Schlussfolgerung.)

Nahrungs- und Genussmittel; verwandte Gegenstände.

Im folgenden sind eine Reihe von Methoden zur Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie verwandten Gegenständen zusammengestellt. Es ist dabei nicht beabsichtigt, diese Gegenstände eingehend, bis ins letzte zu behandeln; es sei vielmehr zur Ergänzung auf die einschlägigen Lehr- und Handbücher verwiesen. Von diesen seien einige herausgegriffen:

König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel.

Röttger, Kurzes Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie.

Hilger, Vereinbarungen, betr. Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln.

Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung etc. für das deutsche Reich.

Elsner, die Praxis des Nahrungsmittelchemikers.

Benedikt, Analyse der Fette und Wacharten.

Borgmann-Fresenius, Anleitung zur chemischen Analyse des Weines.

Prior, Vereinbarungen betr. Untersuchung und Beurteilung des Bières.

Aschenbestimmung in Gewürzen und Mehl.

3—5 g des Mehles oder des gemahlene Gewürzes werden in einer gewogenen Platinschale eingeäschert. Man erhitze anfangs ganz gelinde und vergrößere erst allmählich die Flamme: doch erhitze man nie so stark, dass sich Alkalien verflüchtigen können. Man wird in dieser Weise verhältnismässig rasch einäschern können und direkt eine helle Asche bekommen. (Erhitzt man zu rasch, so scheidet sich viel Kohle ab, die von den Alkalien umkrustet und so der Verbrennung entzogen wird. Sollte dies der Fall sein, so ziehe man die kohlehaltige Asche mit Wasser aus, filtriere durch ein kleines Filterchen von bekanntem Aschengehalt, äschere Filterchen samt Kohle in der Schale ein, gebe das Filtrat zu, verdampfe und glühe nochmals gelinde.) Die Schale wird nach dem Erkalten mit der Asche zurückgewogen. Die Filterasche ist in Abzug zu bringen.

Bei den Gewürzen ist auch der in der Asche enthaltene Sand, d. h. das in 10%iger Salzsäure Unlösliche zu bestimmen; bei Mehl könnten hierbei Schwerspath, Gyps etc. zurückbleiben. Man ziehe die Asche mit 10%iger Salzsäure aus, sammle das Ungelöste auf einem Filterchen, von bekanntem Aschengehalt, gebe in die Schale zurück und äschere ein, wie oben.

Zur Vorprüfung auf mineralische Beimengungen kann man Mehl etc. mit etwas Chloroform schütteln und dann absetzen lassen: das Mehl schwimmt oben auf, die mineralischen Beimengungen sammeln sich unter dem Chloroform an; sie sind auf ihre Zusammensetzung zu prüfen.

Maximalaschengehalt von Gewürzen und Mehl; darin maximal zulässig an Sand:

	Max.	Sand.
Anis	10 ‰	2 ‰
Fenchel	10 ‰	2 ‰
Ingwer	8 ‰	3 ‰
Kümmel	8,5 ‰	2 ‰
Macis	2,5 ‰	0,5 ‰
Muskat	5 ‰	0,5 ‰
Nelken	7 ‰	1 ‰
Paprika	5 ‰	0,5 ‰
Pfeffer, schwarz	6,5 ‰	2 ‰
" weiss	3,5 ‰	1 ‰
Piment	6 ‰	0,5 ‰
Safran	8 ‰	0,5 ‰
Zimmt	5 ‰	1 ‰
Roggenmehl	2,5 ‰	0,35 ‰
Weizenmehl	2 ‰	0,35 ‰

Milch.

Die Kuhmilch, das Produkt der Milchdrüsen der Kühe, enthält als Hauptbestandteile ausser dem Wasser Eiweisskörper (Casein neben etwas Albumin und peptonartigen Körpern), Fett, Milchzucker und Salze. Sie enthält den Milchzucker, die Salze und das Albumin in Wasser gelöst, das Casein in gequollenem Zustande; in dieser Flüssigkeit ist das MilCHFett in Form mikroskopisch kleiner Tröpfchen emulgiert. Die Zusammensetzung der Kuhmilch ist nach *König* im Mittel von etwa 800 Analysen:

Spez.G.	Wasser	Casein	Albu- min	N.-sub- stanz	Fett	Milch zucker	Salze
	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰
Minimum	1,0264	80,32	1,79	0,25	2,07	1,67	2,11
Maximum	1,0370	90,69	6,29	1,44	6,40	6,47	6,12
Mittel	1,0315	87,17	3,02	0,53	3,55	3,69	4,88

Der wertvollste Bestandteil ist das Fett; darnach richtet sich im Molkereibetrieb der Preis der Milch. Die Haupt-

Korrektionstabelle für Vollmilch.

Lactodensi- meter- Grade	Wärmegrade der Milch nach Celsius.											Lactodensi- meter- Grade	
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20		
	20	19,3	19,4	19,5	19,6	19,8	20	20,1	20,3	20,5	20,7		20,9
21	20,3	20,4	20,5	20,6	20,8	21	21,2	21,4	21,6	21,8	22,0	21	22,0
22	21,3	21,4	21,5	21,6	21,8	22	22,2	22,4	22,6	22,8	23,0	22	23,0
23	22,3	22,4	22,5	22,6	22,8	23	23,2	23,4	23,6	23,8	24,0	23	24,0
24	23,3	23,4	23,5	23,6	23,8	24	24,2	24,4	24,6	24,8	25,0	24	25,0
25	24,2	24,3	24,5	24,6	24,8	25	25,2	25,4	25,6	25,8	26,0	25	26,0
26	25,2	25,3	25,5	25,6	25,8	26	26,2	26,4	26,6	26,8	27,1	26	27,1
27	26,2	26,3	26,5	26,6	26,8	27	27,2	27,4	27,6	27,9	28,2	27	28,2
28	27,1	27,2	27,4	27,6	27,8	28	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	28	29,2
29	28,1	28,2	28,4	28,6	28,8	29	29,2	29,4	29,6	29,9	30,2	29	30,2
30	29,0	29,2	29,4	29,6	29,8	30	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	30	31,2
31	30,0	30,2	30,4	30,6	30,8	31	31,2	31,4	31,7	32,0	32,3	31	32,3
32	31,0	31,2	31,4	31,6	31,8	32	32,2	32,4	32,7	33,0	33,3	32	33,3
33	32,0	32,2	32,4	32,6	32,8	33	33,2	33,4	33,7	34,0	34,3	33	34,3
34	32,9	33,1	33,3	33,5	33,8	34	34,2	34,4	34,7	35,0	35,3	34	35,3
35	33,8	34,0	34,2	34,4	34,7	35	35,2	35,4	35,7	36,0	36,3	35	36,3

Korrektionstabelle für Magermilch.

Lactodensi- meter- Grade	Wärmegrade der Milch nach Celsius.										Lactodensi- meter- Grade
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
20	19,5	19,6	19,7	19,8	19,9	20	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8
21	20,5	20,6	20,7	20,8	20,9	21	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8
22	21,5	21,6	21,7	21,8	21,9	22	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8
23	22,5	22,6	22,7	22,8	22,9	23	23,1	23,2	23,4	23,6	23,8
24	23,4	23,5	23,6	23,7	23,9	24	24,1	24,2	24,4	24,6	24,8
25	24,3	24,4	24,5	24,6	24,8	25	25,1	25,2	25,4	25,6	25,8
26	25,3	25,4	25,5	25,6	25,8	26	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9
27	26,3	26,4	26,5	26,6	26,8	27	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9
28	27,3	27,4	27,5	27,6	27,8	28	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9
29	28,3	28,4	28,5	28,6	28,8	29	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9
30	29,3	29,4	29,5	29,6	29,8	30	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9
31	30,3	30,4	30,5	30,6	30,8	31	31,2	31,4	31,6	31,8	32,0
32	31,3	31,4	31,5	31,6	31,8	32	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0
33	32,3	32,4	32,5	32,6	32,8	33	33,2	33,4	33,6	33,8	34,0
34	33,3	33,4	33,5	33,6	33,8	34	34,2	34,4	34,6	34,8	35,0
35	34,2	34,3	34,4	34,6	34,8	35	35,2	35,4	35,6	35,8	36,0
36	35,2	35,3	35,4	35,6	35,8	36	36,2	36,4	36,6	36,9	37,1
37	36,2	36,3	36,4	36,6	36,8	37	37,2	37,4	37,6	37,9	38,2
38	37,2	37,3	37,4	37,6	37,8	38	38,2	38,4	38,6	38,9	39,2
39	38,2	38,3	38,4	38,6	38,8	39	39,2	39,4	39,6	39,9	40,2
40	39,1	39,2	39,4	39,6	39,8	40	40,2	40,4	40,6	40,9	41,2

fälschungen erstrecken sich deshalb auf Fettentnahme und auch auf Wässerung. Es möchte nun scheinen, dass nach obigen Zahlen eine solche Verfälschung schwer zu konstatieren sei, da z. B. die Gesamtmenge an gelösten Stoffen von 9,31—19,68, an Fett von 1,67—6,47, der Wassergehalt von 80,32—90,69 schwanke; allein es ist zu beachten, dass diese abnorm hohen und niederen Zahlen nur Ausnahmefälle sind, dass die Marktmilch meist Mischmilch (von einer grösseren Anzahl Kühe) ist und dass eben doch schliesslich auch die Stallprobe (d. h. Entnahme und Untersuchung der ursprünglichen Milch, s. sp.) vorgenommen werden kann. Wir sind deshalb in den meisten Fällen in der Lage, durch verhältnismässig wenige Bestimmungen Verfälschung nachzuweisen. Die hiezu dienenden Methoden sollen zunächst erörtert werden, dann einige weitere Bestimmungen folgen. Vorher sei noch erwähnt, dass gute Milch einen Stich ins Gelbliche, wässrige Milch (gewässert oder abgerahmt) einen Stich ins Bläuliche zeigt.

1. Bestimmung des spez. Gewichtes.

Erfolgt mittelst Pyknometers oder *Westphal'scher* Wage, meist aber mittelst der amtlich geprüften Lactodensimeter, Araeometer, an denen bei 15° C. das spez. Gewicht bis auf die 4. Dezimale abgelesen werden kann. Das spez. Gewicht wird unter Weglassung der ersten Ziffern (1,0) in Graden ausgedrückt; 1,0357 z. B. = 35,7 Grad. Die Bestimmung erfolgt bei einer von 15° C. nicht zu weit abliegenden Temperatur, also zwischen 10 und 20°; das Resultat ist nach den beiden beigegebenen Tabellen für Voll- und Magermilch auf 15° umzurechnen. (Da die Tabellen nur ganze Grade, d. h. die 2. und 3. Dezimale berücksichtigen, sind die Bruchgrade zu berechnen und zuzuaddieren. Hätte man bei Vollmilch gefunden 29,5 bei 20°, so würde sich aus der Tabelle berechnen 30,7 für 15° C.) (Siehe Tabellen pag. 120 und 121.)

Das spez. Gewicht der Vollmilch liegt meist bei 1,0290 bis 1,0330; das der abgerahmten Milch ist höher, da das spezifische leichte Fett entnommen ist, liegt etwa bei 1,0330—1,0370. Doch kann dasselbe dann durch Wasserzusatz wieder herabgedrückt und normal gemacht werden. Die Bestimmung des spez. Gewichtes allein reicht also nicht aus; es ist zum mindesten noch Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettes erforderlich.

2. Bestimmung der Trockensubstanz.

Es wird diese Bestimmung — um damit die Fettbestimmung verbinden zu können — am besten in einem sog. *Vogel'schen* Schiffchen vorgenommen; kann aber auch in einer Schale durchgeführt werden. Man giebt in das Schiffchen (oder die Schale) ca. 15 g gewaschenen, ausgeglühten, trockenen Quarzsand und ein kleines Glasstäbchen und wägt. Nun misst man 5—10 cc Milch hinein und wägt wieder; die Wägung ist für einigermassen genaue Bestimmung erforderlich. Man dampft zunächst

unter zeitweiligem Umrühren auf dem Wasserbade ein und trocknet dann im Wassertrockenschranke bis zu konstantem Gewicht.

3. Fettbestimmung.

a. Gewichtsanalytisch. Das Schifflchen mit der eingetrockneten Milch bringt man in einen *Soxhlet'schen* Extraktionsapparat und extrahiert das Fett mit Aether in bekannter Weise. Der Aether wird dann in einem gewogenen Fläschchen vorsichtig verdunstet, das zurückbleibende Fett noch eine Stunde im Wassertrockenschranke getrocknet und gewogen.

b. Araeometrisch (*Soxhlet's* Methode). Diese Methode beruht auf folgendem: Schüttelt man eine gemessene Menge Milch mit bestimmten Mengen von Kalilauge und wassergesättigtem Aether, so löst der Aether alles in der Milch enthaltene Fett. Das spez. Gewicht der durch Absitzen getrennten Aetherfettlösung erhöht sich im Verhältnis zur aufgenommenen Fettmenge.

Zu dieser Bestimmung hat *Soxhlet* seinen Apparat konstruiert, dessen Handhabung nun erläutert werden soll. Ausser dem Apparat sind erforderlich: Kalilauge vom spez. Gewicht 1,026—1,027; wasserhaltiger (mit dest. Wasser geschüttelter) Aether; ferner ein geeignetes Gefäss, um die zu prüfende Milch auf 17—18° C. zu bringen. (Bei warmer Zimmertemperatur nimmt man 17°, bei kalter 18° als Anfangstemperatur.)

Von der gründlich gemischten Milch, die man auf 17½° (resp. 17—18°) gebracht hat, misst man 200 cc ab und giebt in die dem Apparat beigegebene Schüttelflasche, ebenso 10 cc Kalilauge und 60 cc wasserhaltigen Aethers (von 16,5—18,5° Temperatur). Nachdem die Flasche gut mittelst eines Korkes geschlossen ist, schüttelt man dieselbe ½ Minute heftig durch, setzt sie in das Gefäss mit Wasser von 17—18° C. und schüttelt sie dann ¼ Stunde lang von ½ zu ½ Minute ganz leicht durch, indem man jedesmal 3—4 Stösse in senkrechter Richtung macht. Nach weiterem ¼stündigem ruhigem Stehen hat sich im oberen verjüngten Teil der Flasche eine klare Schicht angesammelt. Die Ansammlung und Klärung dieser Schicht wird beschleunigt, wenn man in der letzten Zeit dem Inhalt der Flasche eine drehende Bewegung erteilt (oder sie zentrifugiert). Es ist gleichgültig, ob sich die ganze Fettlösung an der Oberfläche gesammelt hat oder nur ein Teil, wenn dieser nur genügend gross ist, um die Senkspindel des Apparates zum Schwimmen zu bringen. Die Lösung muss indessen vollkommen klar sein.

Der eigentliche Apparat ist nun folgendermassen angeordnet: Das Stativ trägt an einem Halter mit Muffe ein Kühlrohr mit Wasserzu- und -abfluss; das Rohr kann durch Drehen in horizontale Lage gebracht werden. Zentrisch im Kühlrohr befestigt ist ein Glasrohr, das um 2 mm weiter ist, als der

Schwimmkörper des Araometers, zu dessen Aufnahme es bestimmt ist. Um ein Verschliessen des unteren Teiles durch das Araometer oder ein Festklemmen desselben zu verhindern, sind an dem unteren Ende drei nach innen gerichtete Spitzen angebracht. Das obere offene Ende ist mittelst eines Korkes zu verschliessen. — Das Araometer trägt auf der Skala der Spindel die Grade 66—43, welche dem spez. Gewicht 0,766 bis 0,743 bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ entsprechen. (Für Magermilch ist ein zweites Araometer mit Teilung für 21—43 Grad anzuwenden.) Im Schwimmkörper des Araometers befindet sich ein in $\frac{1}{5}$ Grade geteiltes Thermometer, das noch $\frac{1}{10}^{\circ}$ abzulesen gestattet.

Behufs Gebrauches taucht man den Kautschukschlauch des unteren seitlichen Ablaufrohres am Kühler in das Gefäss mit Wasser, saugt am Schlauche des oberen Ablaufrohres, bis der Zwischenraum des Kühlers sich mit Wasser gefüllt hat, und verschliesst, indem man beide Schlauchenden durch ein Glasröhrchen vereinigt. Man entfernt nun den Stöpsel von der Schüttelflasche, steckt an dessen Stelle einen doppelt durchbohrten Kork, durch dessen beide Bohrungen zwei verschieden lange Knierohre gehen, in die Mündung und schiebt das langschenkelige, durch Kautschukschlauch (mit Quetschhahn) mit dem inneren Rohr des Kühlers verbundene Knierohr soweit herunter, dass das Ende bis nahe an die untere Grenze der Aetherfettschicht eintaucht. Nachdem man ein kleines Gummi-gebläse an das kurze Knierohr gesteckt und den Kork auf dem Rohr im Kühler gelüftet hat, öffnet man den Quetschhahn und drückt möglichst sanft auf die Kugel des Gebläses; die Aetherfettlösung steigt in das Araometerrohr und hebt das Araometer; wenn letzteres schwimmt, schliesst man den Quetschhahn und befestigt den Kork im Araometerrohr, um Verdunstung des Aethers zu vermeiden. Man wartet 1—2 Minuten, bis Temperatenausgleichung stattgefunden hat, und liest den Stand der Skala ab, nicht ohne vorher die Spindel in die Mitte der Flüssigkeit gebracht zu haben, was durch Neigen des Knierohrs am beweglichen Halter und durch Drehen an der Schraube des Stativfusses sehr leicht gelingt.

Da das spez. Gewicht durch höhere Temperatur verringert, durch niedrigere erhöht wird, so muss die Temperatur bei der Bestimmung des spez. Gewichts der Aetherfettlösung berücksichtigt werden. Man liest deshalb kurz vor oder nach der Araometerablesung die Temperatur der Flüssigkeit am Thermometer im Schwimmkörper auf $\frac{1}{10}^{\circ}$ ab. War die Temperatur genau $17,5^{\circ}$ C., so ist die Angabe des Araometers ohne weiteres verwendbar; im anderen Falle hat man das abgelesene spez. Gewicht auf die Temperatur $17,5^{\circ}$ zu reduzieren: man zählt für jeden Grad C., den das Thermometer mehr zeigt als $17,5^{\circ}$, einen Grad zum abgelesenen Araometerstand hinzu und zieht für jeden Grad C., den es weniger zeigt als $17,5^{\circ}$, einen Grad von demselben ab; doch soll hiebei die Abweichung von

der mittleren Temperatur 17,5° nicht mehr als 1° betragen. Aus dem für 17,5° gefundenen spez. Gewicht ist dann der Fettgehalt der Tabelle zu entnehmen, bezw. zu berechnen.

Tabelle angehend den Fettgehalt
der Milch in Gewichtsprozenten nach dem spez. Gewicht der
Aetherfettlösung bei 17,1° nach *Soxhlet*.

Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %	Spez. Gew.	Fett %
21,1	0,00	32,5	1,05	44,0	2,18	55,5	3,56
21,5	0,04	33,0	1,10	44,5	2,24	56,0	3,63
22,0	0,09	33,5	1,15	45,0	2,30	56,5	3,69
22,5	0,14	34,0	1,19	45,5	2,35	57,0	3,75
23,0	0,19	34,5	1,24	46,0	2,40	57,5	3,82
23,5	0,24	35,0	1,28	46,5	2,46	58,0	3,90
24,0	0,28	35,5	1,33	47,0	2,52	58,5	3,96
24,5	0,32	36,0	1,37	47,5	2,58	59,0	4,03
25,0	0,37	36,5	1,42	48,0	2,64	59,5	4,11
25,5	0,41	37,0	1,47	48,5	2,71	60,0	4,18
26,0	0,46	37,5	1,52	49,0	2,76	60,5	4,24
26,5	0,51	38,0	1,57	49,5	2,81	61,0	4,32
27,0	0,55	38,5	1,62	50,0	2,88	61,5	4,39
27,5	0,60	39,0	1,67	50,5	2,94	62,0	4,47
28,0	0,64	39,5	1,72	51,0	3,00	62,5	4,55
28,5	0,69	40,0	1,77	51,5	3,06	63,0	4,63
29,0	0,74	40,5	1,82	52,0	3,12	63,5	4,70
29,5	0,79	41,0	1,87	52,5	3,18	64,0	4,79
30,0	0,83	41,5	1,92	53,0	3,25	64,5	4,87
30,5	0,88	42,0	1,97	53,5	3,30	65,0	4,95
31,0	0,92	42,5	2,02	54,0	3,37	65,5	5,04
31,5	0,96	43,0	2,07	54,5	3,43	66,0	5,12
32,0	1,01	43,5	2,12	55,0	3,49		

(Um nach Beendigung einer Untersuchung den Apparat für die folgende Bestimmung in den Stand zu setzen, lüftet man den Kork der Schüttelflasche und lässt die Fettlösung in dieselbe zurückfließen. Hierauf giesst man das Araometerrohr voll mit gewöhnlichem Aether und lässt auch diesen abfließen. Treibt man mittelst des Kautschukgebläses einen kräftigen Luftstrom durch den ganzen Apparat, so erhält man denselben rasch rein und trocken, event. wiederholt man das Ausspülen mit Aether.)

4. Schlüsse aus diesen Bestimmungen.

Die Verfälschungen der Milch sind meist:

- 1) Verkauf abgerahmter Milch als Vollmilch;
- 2) " gewässerter Milch;
- 3) " abgerahmter und gewässerter Milch.

Zur Feststellung genügt die Bestimmung des spez. Gewichts, des Fett- und des Trockensubstanzgehaltes. Bei der Beurteilung in gerichtlichen Fällen ist, ausser in ganz eklatanten Fällen, der Vergleich mit einer rechtzeitig und richtig

entnommenen Stallprobe erforderlich. Kann keine Stallprobe entnommen werden, so sind die für die betreffende Gegend ermittelten Durchschnittszahlen zu Grunde zu legen. Fehlen auch diese, so muss man sich mit den allgemeinen Grenzzahlen (spez. Gewicht 1,0290—1,0330; Fett mindestens 2,5—3%, Trockenrückstand 11—12,5%) begnügen.

Ist der Milch Fett entzogen, d. h. ist sie abgerahmt, so ist das spez. Gewicht erhöht, der Fettgehalt vermindert; ist sie gewässert, so ist das spez. Gewicht erniedrigt, ebenso Fett- und Trockengehalt. Ist sie abgerahmt und gewässert, so kann zwar das spez. Gewicht normal scheinen, doch ist Fett- und Trockensubstanz zu niedrig.

Um die Grösse des Wasserzusatzes und der Entrahmung zu berechnen, bediene man sich der folgenden von Herz aufgestellten Formeln, die von der fettfreien Trockensubstanz (Trockensubstanz minus Fett) ausgehen:

$$1. w = \text{Wasserzusatz in 100 T. gewässerter Milch} = \frac{100(r^1 - r^2)}{r^1};$$

$$2. W = \text{Wasserzusatz auf 100 T. reiner Milch} = \frac{100(r^1 - r^2)}{r^2};$$

$$3. \varphi = \text{das von 100 T. reiner Milch genommene Fett bei einfacher Entrahmung} = F^1 - F^2 + \frac{F^2(F^1 - F^2)}{100};$$

$$4. \text{ bei kombinierter Fälschung} \\ \varphi = \frac{\left[100 - \left(\frac{MF^1 - 100F^2}{M} \right) \right] \cdot \left[F^1 - \frac{MF^1 - 100F^2}{M} \right]}{100}$$

In diesen Formeln bedeutet

r^1 = fettfreie Trockensubstanz der Stallprobe;

r^2 = fettfreie Trockensubstanz der beanstandeten Milch;

F^1 = Fett der Stall-, F^2 der beanstandeten Probe;

$M = 100 - w$ = die in 100 T. gewässerter Milch enthaltene Menge ursprünglicher, ungewässerter Milch.

Da bei den Uebungsanalysen wohl häufig die Stallprobe fehlen wird, setze man $r^1 = 9$ (berechnet aus dem mittleren Trockensubstanz- und dem mittleren Fettgehalt, 11,8% und 2,8%), dann $F^1 = 2,8$.

5. Bestimmung des spez. Gewichtes des Serums.

Zu weiterer Bestätigung einer eventuellen Wässerung gebe man zu 100 cc Milch 2 cc 20%iger Essigsäure, erhitze (ohne umzurühren!) das Gemenge in bedecktem Becherglase 5—10 Minuten auf dem Wasserbade auf 55 bis 65° und filtriere. Im Filtrate bestimmt man das spez. Gewicht bei 15° C. Bei ungewässerter Milch sinkt dasselbe nicht unter 1,0270.

6. Nachweis von Konservierungsmitteln.

a. Einen Teil des Serums (von 5.) schüttelt man mit

Aether-Petroläthermischung (1:1) aus, verdunstet die Ausschüttelung, nimmt in wenig Wasser auf und prüft mit Eisenchlorid auf Salicylsäure.

b. Einen 2. Teil des Serums äschert man unter Zusatz von überschüssiger Kalkmilch ein, nimmt die Asche in verdünnter Salzsäure auf und prüft mit Curcumapapier (oder Tinktur) auf Borsäure.

c. Zur Prüfung auf Zusatz von Soda oder Bicarbonat giebt man nach *E. Schmidt* zu 10 cc der aufgekochten Milch 10 cc Alkohol und einige Tropfen Rosolsäurelösung (1:100) und mischt. Bei Gegenwart dieser Salze tritt eine Rosafärbung ein. (Kontrollversuch mit reiner Milch!)

7. Prüfung auf Mehlzusatz.

Bei Gegenwart von Mehl in der Milch tritt auf Zusatz von Jodlösung Blaufärbung ein. Da die Milch Jod bindet, nehme man auf 10 cc Milch 12—13 cc $\frac{1}{100}$ Normaljodlösung.

Fette und fette Oele.

a. Bestimmung des spez. Gewichtes.

Man ermittelt das spez. Gewicht bei fetten Oelen direkt mittelst Pyknometers oder *Westphal'scher* Wage; bei festen Fetten fülle man das Pyknometer mit dem geschmolzenen Fett, hänge ins lebhaft siedende Wasserbad und fülle nach 1 Stunde genau bis zur Marke. Man lässt abkühlen und wägt.

Zu dieser, wie zu den folgenden Bestimmungen müssen die Oele und Fette gegebenen Falles filtriert werden. Die festen Fette sind zu diesem Behufe zu schmelzen und im Luft-trockenkasten durch ein trockenes Filter zu filtrieren, damit sie nicht partiell unter Entmischung erstarren.

b. Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes.

Die hier einschlägige Bestimmung des Arzneibuches lautet: „Die Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette und der fettähnlichen Substanzen wird in einem dünnwandigen, an beiden Enden offenen Glasröhrchen von höchstens 1 mm lichter Weite ausgeführt. In dieses saugt man soviel von dem klar geschmolzenen Fette auf, dass es eine etwa 1 cm hoch auf dem Boden stehende Schicht bildet. Das Röhrchen lässt man 24 Stunden lang bei niederer Temperatur (etwa 10°) liegen, um das Fett völlig zum Erstarren zu bringen. Erst dann ist das Röhrchen mit einem geeigneten Thermometer zu verbinden und in ein etwa 30 mm weites Reagensglas zu bringen, in welchem sich das zum Erwärmen dienende Wasser befindet. Das Erwärmen soll allmählich und unter häufigem Umrühren des Wassers geschehen. Der Wärmegrad, bei welchem das Fettsäulchen durchsichtig wird und in die Höhe schnell,

ist als der Schmelzpunkt anzusehen.“

Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes füllt man ein weites Reagensrohr zur Hälfte mit dem geschmolzenen Fett und liest, indem man mit dem Thermometer im Fett rührt, von Zeit zu Zeit die Temperatur ab. Sie wird anfangs fortwährend sinken, dann beim Erstarrungspunkt eine Zeit lang konstant bleiben, endlich wieder abnehmen. (Zuweilen steigt während des Erstarrens die Temperatur wieder, ehe sie dann definitiv sinkt; in diesem Falle wird das Maximum, auf das die Temperatur zurücksteigt, als Erstarrungspunkt angegeben. — Liegt der Erstarrungspunkt bei oder unter 0° , so ist das Reagensrohr in Eis oder Kältemischung einzustellen.)

c. Ermittlung der *Hehner'schen* Zahl.

Bestimmt soll werden die Menge an unlöslichen Fettsäuren, die das Oel bei Verseifung u. s. w. giebt.

Zur Ausführung giebt man nach *Hehner* 3—4 g Fett oder Oel in ein Kölbchen, setzt 50 cc Alkohol und 2 g Kaliumhydroxyd zu und erwärmt auf dem Wasserbade. Das Oel löst sich allmählich auf und nach 10—15 Minuten ist es verseift; es darf dann beim Zusatz von Wasser keine Trübung mehr entstehen. Man verdampft den Alkohol unter zeitweiligem Einblasen von Luft, bringt zur Trockne, nimmt den Rückstand in 100 cc heissen Wassers auf und fügt 5 cc konz. Schwefelsäure zu. Es scheiden sich die unlöslichen Fettsäuren als Oelschicht aus, während die löslichen Fettsäuren im Wasser gelöst bleiben; man erwärme noch ca. 1 Stunde auf dem Wasserbade.

Mittlerweile hat man ein Filter nebst Wägegläschen getrocknet und gewogen. Dieses Filter giebt man in einen Trichter, befeuchtet es und füllt halb mit Wasser; dann giesst man aus dem Kölbchen die Flüssigkeit mit geschmolzenen Fettsäuren auf und wäscht mit kochendem Wasser nach, bis das ablaufende Wasser empfindliche Lackmustinktur nicht mehr rötet; es werden ca. 3 l Wasser erforderlich sein. Man taucht den Trichter in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas, bis die Fettsäuren erstarrt sind; dann giebt man Filter samt Fettsäuren in das Wägegläschen zurück und trocknet im Wassertrockenschrank. Man trockne 2 Stunden lang und wäge; nach $2\frac{1}{2}$ Stunden wird abermals gewogen u. s. f. Wenn zwischen 2 Wägungen das Gewicht nicht mehr als 1 mg abnimmt, beendet man das Trocknen. (Bei längerem Trocknen scheint zuerst infolge von Oxydation Gewichtszunahme, dann infolge der Verflüchtigung der gebildeten Produkte stetige Abnahme einzutreten.)

d. Ermittlung der *Reichert-Meissl'schen* Zahl.

Bei dieser Prüfung wird ermittelt, wieviel Alkali die aus einem Oele oder Fette erhältlichen flüchtigen Fettsäuren neutralisieren. (Diese Methode wird hauptsächlich zur Prüfung von Butter auf Beimengung fremder Fette angewandt.)

Nach der *Sendtner'schen* Modifikation der Methode werden 5 g des klaren filtrierten Fettes oder Oeles in einem Kölbchen von ca. 300 cc Rauminhalt mit 10 cc alkoholischer Kalilauge (20 g Aetzkali in 100 cc Alkohol von 70° Tr.) versetzt und zur Verseifung auf das kochende Wasserbad gebracht. Unter öfterem Umschütteln des Kolbeninhaltes lässt man die Hauptmenge des Alkohols weggehen; nach ca. 7 Minuten tritt Schaumbildung ein, die gebildete Seife wird zähflüssig. Mittelst eines Kautschukgebläses bläst man nun in Zwischenräumen von einer halben Minute unter Umschütteln des Kolbens einen langsamen Luftstrom ein, bis kein Alkoholgeruch mehr wahrnehmbar ist. Zur Verseifung, sowie zur vollständigen Entfernung des Alkohols sind höchstens 25 Minuten erforderlich.

Die Seife wird alsdann sofort in 100 cc destillierten Wassers bei mässiger Wärme gelöst, wobei der Kolben lose bedeckt gehalten wird. Die Seifenlösung muss vollständig klar sein, andernfalls war die Verseifung keine vollständige. Die mässig (ca. 50° C.) warme Seifenlösung zersetzt man mit 40 cc verdünnter Schwefelsäure (1:10), giebt 3 erbsengrosse Bimsteinstückchen zu und verbindet sofort mit dem wenigstens 50 cm langen Kühler. Von dem Destillat werden in einem Masscylinder genau 110 cc aufgefangen, hievon nach kräftigem Umschütteln 100 cc durch ein trockenes Filter abfiltriert und nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit $\frac{1}{10}$ Normalalkali titriert. Gegen Ende der Titration giebt man die Flüssigkeit wieder in das Gefäss, welches das Filtrat aufnahm, spült wieder in dasjenige, in dem titriert wurde, und titriert bis zur bleibenden Rötung. Die Anzahl der verbrauchten cc wird, der Gesamtmenge des Destillates entsprechend, um ein Zehntel vermehrt.

e. Ermittlung der *Köttstorfer'schen* Zahl.

Bestimmt soll werden, wieviel Milligr. Kaliumhydroxyd notwendig sind, um 1 g Fett zu verseifen.

Die Ausführung erfordert $\frac{1}{2}$ normale Salzsäure und $\frac{1}{2}$ normale alkoholische Kalilauge. Als Indikator verwendet *Köttstorfer* eine verdünnte weingeistige Lösung von Phenolphthalein, von der er beim Titrieren stets die gleiche Menge zusetzt.

Man wäge 1—2 g des Fettes oder Oeles in einen *Erlenmeyer'schen* Kolben von ca. 300 cc Inhalt, setze 50 cc $\frac{1}{2}$ normale alkoh. Kalilauge zu und erwärme im Wasserbade. Kommt der Weingeist nahe zum Sieden, so wird mit einem Glasstäbchen umgerührt, bis sich das Oel vollständig gelöst hat. Nun erwärme man 15 Minuten im bedeckten Kölbchen, doch nur bis zu mässigem Sieden. Man versetze dann die Lösung mit 1 cc weingeistigem Phenolphthalein und titriere mit $\frac{1}{2}$ Normalsalzsäure zurück. Die Grenze der Reaktion ist sehr scharf; es wird die Flüssigkeit beim Eintritt der sauren Reaktion rein gelb gefärbt.

Aus der Differenz zwischen der Menge Salzsäure, welche 25 cc Kalilösung entspricht, und der zum Zurücktitrieren erforderlichen Säure berechnet man die Menge des zur Verseifung erforderlichen Kaliumhydroxyds. — Da sich der Titer einer weingeistigen Kalilösung bei Zutritt der Luft, besonders beim Erwärmen, etwas verringert, ist es ratsam, bei Feststellung desselben 25 cc ca. 15 Minuten lang zu erwärmen und dann erst zu titrieren; auch ist die Kalilösung von Zeit zu Zeit zu kontrollieren.

Die verbrauchte Menge Kaliumhydroxyd drückt *Köttstorfer* aus in Milligrammen auf je 1 g Fett.

Für Ermittlung der *Köttstorfer'schen* Zahl; Bestimmung der freien Säure und des Neutralfettes (der Säure- und Aetherzahl) hat das Arzneibuch folgende Vorschriften bezüglich der Normalflüssigkeiten aufgenommen:

Halb-Normal-Salzsäure. Acidum hydrochloricum volumetricum $\frac{1}{2}$ normale. „Sie soll 18,23 g Chlorwasserstoff in 1 Liter enthalten“. Im Gebrauchsfall aus der Normal-säure herzustellen.

Weingeistige Halb-Normal-Kalilauge. Liquor Kali caustici spirituosus volumetricus $\frac{1}{2}$ normalis. „Weingeistige Lösung von Kaliumhydroxyd, welche in 1 Liter 28,08 g enthalten soll. Farblose oder doch nur blassgelbliche Flüssigkeit; bei Bedarf gegen Halb-Normal-Salzsäure einzustellen.“

Die Einstellung der Lauge gegen die Säure hat unter den gleichen Bedingungen zu erfolgen, unter denen die Lauge später verwendet werden soll, d. h. es ist die Lauge $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler zu erhitzen und dann nach dem Erkalten unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit der Säure auf Entfärbung zu titrieren. — Zu verwenden sind alkalibeständige Kolben (aus Jenenser Hartglas).

Solche Bestimmungen sind vorgeschrieben für Oleum Lavandulae (pag. 79), Balsamum Copaivae, peruvianum und toltanum (pag. 80—82), für Oleum Jecoris Aselli (pag. 138) und Colophonium (pag. 139).

f. Bestimmung der freien Säure und des Neutralfettes.

Zur Bestimmung des Gehaltes an freien Fettsäuren löse man nach *Köttstorfer* 3—10 g Oel oder Fett in einem mindestens 50 cc fassenden Kölbchen in der nötigen Menge säurefreien Aethers. (Da der käufliche Aether meist sauer reagiert, versetze man ihn vor der Verwendung mit einigen Tropfen weingeistiger Phenolphthaleinlösung und dann tropfenweise mit alkoholischer Kalilösung, bis bleibende Violettfärbung eintritt.) Die ätherische Lösung titriere man mit alkoholischer Kalilösung (s. oben e!) unter Umschwenken, bis bleibende Violettfärbung eintritt.

Aus der verbrauchten Kalimenge berechnet man die Säure-

grade, d. h. die Anzahl cc Normalkali, die für je 100 g Fett zur Neutralisation verbraucht werden. — Man kann auch berechnen die Säurezahl, d. h. die Milligr. Kaliumhydroxyd, die zur Neutralisation der freien Fettsäuren auf 1 g Oel oder Fett verbraucht werden. Subtrahiert man die Säurezahl von der *Köttstorfer'schen* Zahl, so erhält man die Aetherzahl, d. h. die zur Verseifung des in 1 g Oel oder Fett enthaltenen Neutralfettes erforderlichen Milligr. Kaliumhydroxyd.

g. Ermittlung der *Hübl'schen* Jodzahl.

Da die Fette und Oele ungesättigte Säuren, resp. deren Glyceride enthalten, binden sie Jod, indem z. B. die Oelsäure $C^{18}H^{34}O^2$ in Dijodstearinsäure $C^{18}H^{34}J^2O^2$ resp. Chlorjodstearinsäure $C^{18}H^{34}ClJO^2$ übergeht. 1 Mol. der Oelsäure und ihrer Homologen, sowie der Ricinol- und Ricinolsäure bindet 2 Atome, 1 Mol. Linolsäure 4 Atome, 1 Mol. der Linolen- und Isolinolensäure 6 Atome Jod. Es kann sonach hier durch Ermittlung der Jodzahl die Menge der ungesättigten Säuren, resp. ihrer Glyceride bestimmt werden.

Zur Durchführung der *v. Hübl'schen* Bestimmungsmethode sind herzustellen:

Jodlösung: 30 g Quecksilberchlorid werden in 500 cc fuselfreien Alkohols (95 %) gelöst und die Lösung eventuell filtriert; ebenso werden 25 g Jod in 500 cc Alkohol gelöst. Die Lösungen werden vermischt und nach 12stündigem Stehen titriert. (Der Titer ist öfters zu kontrollieren!)

Natriumthiosulfatlösung: $\frac{1}{10}$ normal; 24,832 g $Na^2S^2O^3 \cdot 5H^2O$ im Liter. Vgl. Massanalyse!

Jodkaliumlösung: 1 g reines JK: 10 g Wasser.

Stärkelösung. Vgl. Massanalyse!

Chloroform: Das zum Lösen der Fette und Oele erforderliche Chloroform ist auf seine Reinheit dadurch zu prüfen, dass man einerseits 10 cc desselben mit 10 cc der Jodlösung versetzt und nach 2—3 Stunden die Jodmenge titriert, andererseits auch die Jodmenge in 10 cc derselben Jodlösung direkt titriert. Die Zahlen müssen übereinstimmen.

Die Vorschriften des Arzneibuches bezüglich der Normalflüssigkeiten lauten:

Weingeistige Jodlösung. *Liquor Jodi spirituosus volumetricus.* „25 g Jod sind in 500 cc Weingeist zu lösen.“

Weingeistige Quecksilberchloridlösung. *Liquor Hydrargyri bichlorati spirituosus.* „30 g Quecksilberchlorid sind in 500 cc Weingeist zu lösen.“

Bezüglich der sonst erforderlichen Lösungen, sowie der Einstellung der Jodlösung auf Thiosulfat vgl. oben, resp. Massanalyse!

Bei den Bestimmungen der Jodaufnahmefähigkeit, die vom Arzneibuche für *Adeps suillus* (pag. 137), *Oleum Cacao* (pag. 138), *Ol. Jecoris Aselli* (pag. 138), *Ol. Lini*

(pag. 138), Ol. Olivarum (pag. 139) und Ol. Papaveris (pag. 139) vorgeschrieben sind, verwendet man zweckmässig (nach *Fischer*) Erlenmeyerkolben von ca. 350 cc Inhalt mit eingeschlifftem Stöpsel, in die man das Fett oder Oel direkt einwägt. Beim Einwägen quäle man sich nicht damit ab, gerade 1 g oder 0,5 g abzuwägen, sondern wäge annähernd diese Menge, aber genau ab. Das Gewicht ist natürlich bei der Berechnung zu berücksichtigen. — Statt der bei den Bestimmungen vorgeschriebenen 1,5 g Jodkalium nehme man 3 g.

Zur Bestimmung der Jodzahl giebt man von trocknenden Oelen 0,15—0,2, von nichttrocknenden Oelen 0,3—0,4 von festen Fetten 0,8 bis 1 g in eine 2—300 cc fassende Schüttelflasche mit gut eingeriebenem Glasstöpsel, löst in 10 cc Chloroform und giebt soviel der Jodlösung (50 cc) hinzu, dass die Flüssigkeit nach 3stündigem Stehen noch stark braun gefärbt erscheint. Man schüttelt einige Male um und lässt nun 24 Stunden unter Lichtabschluss stehen. Ist die Mischung nach dem Umschwenken nicht völlig klar, so setzt man noch etwas Chloroform zu. Nach 24 Stunden giebt man etwa 15—20 cc Jodkaliumlösung hinzu, um die Ausscheidung von rotem Quecksilberjodid zu verhindern, und lässt Thiosulfatlösung zufließen, bis die Flüssigkeit hellgelb gefärbt erscheint; schliesslich fügt man ca. 150 cc Wasser und Stärkelösung zu und titriert unter stetem Umschütteln bis zum Verschwinden der Blaufärbung.

Analog titriert man (unter Zufügung von Jodkaliumlösung und dann von Wasser) auch die Jodlösung aus, um deren Wirkungswert zu kennen. Man rechnet schliesslich aus, wieviel Prozente Jod das Oel gebunden hat; diese Zahl ist die *Hübl'sche* Jodzahl. (Wieviel Jod die Jodlösung enthält, erfährt man aus der Titration derselben gegen die Thiosulfatlösung.)

h Ermittlung der Acetylzahl.

Zur Ermittlung der besonders bei Ricinusöl in Betracht kommenden Oxyfettsäuren (Ricinölsäure = Ricinol- und Ricinisölsäure $C^{17}H^{32}(OH)COOH$) acetylieren *Benedikt* und *Ulzer* die Hydroxylgruppen derselben (Bildung von $C^{17}H^{32}(OCH_3)COOH$) und ermitteln dann die Kalimengen, welche einerseits zur Neutralisation, andererseits zur Verseifung erforderlich sind.

100 g des Oeles werden mit 70 g in 50 cc Wasser gelösten Kaliumhydroxydes und 150 cc starken Weingeistes bis zur vollständigen Verseifung am Rückflusskühler gekocht. Der Kolbeninhalt wird in eine geräumige Schale gegossen, mit 1 l Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und so lange gekocht, bis die Fettsäuren als klare Schicht oben aufschwimmen und der Alkohol verjagt ist. Die Fettsäureschicht wird noch zweimal mit Wasser ausgekocht, dann vom Wasser getrennt und in ein kleines Becherglas gegossen,

aus welchem sie nach dem völligen Absitzen im Lufttrockenkasten bei einer ihren Schmelzpunkt um 20—30° übersteigenden Temperatur auf ein trockenes Filter gegossen wird.

50 g der Fettsäuren werden dann mit 40 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang in einem Kölbchen am Rückflusskühler gekocht, die Mischung in ein hohes Becherglas von 1 l Inhalt geleert, mit 5—600 cc heissen Wassers übergossen und gekocht, indem man einen langsamen Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit leitet. Nach einiger Zeit hebert man das Wasser ab und kocht noch dreimal mit der gleichen Wassermenge aus, bis alle Essigsäure entfernt ist. Endlich filtriert man die acetylierten Fettsäuren im Luftbad durch ein trockenes Filter und wägt 4—5 g ab zur Bestimmung der Säurezahl (vgl. f.) und 1—1,5 g zur Bestimmung der Verseifungszahl (*Köttstorfer's* Zahl, vgl. e!). Die Differenz beider ist die Acetylzahl; sie wird um so grösser ausfallen, je mehr Acetylgruppen eingetreten waren und beim Verseifen wieder abgespalten werden mussten.

Die in obiger Weise aus Ricinusöl dargestellten acetylierten Fettsäuren lieferten als Säurezahl 142,8, Verseifungszahl 296,2, also Acetylzahl 153,4.

Die für wichtigere Fette und Oele beobachteten Zahlen sind in der Tabelle pag. 134 zusammengestellt.

Butter.

Die Butter, das auf mechanischem Wege aus der Kuhmilch abgeschiedene Fett, enthält im Gegensatze zu den übrigen tierischen und pflanzlichen Fetten, die fast ausschliesslich aus den Glyceriden hochmolecularer Fettsäuren (Stearin-, Palmitin-, Oelsäure etc.) bestehen, noch beträchtliche Mengen niedermolecularer Fettsäuren, wie Buttersäure, Capron-, Capryl- und Caprinsäure. Auf diese Verschiedenheit lässt sich der Nachweis der Verfälschung einer Butter mit fremden Fetten gründen. Ausserdem ist bei Butteruntersuchung der Wasser- und Fettgehalt, auch der Salzgehalt zu bestimmen, um die Güte oder die Marktfähigkeit derselben beurteilen zu können.

1. Bestimmung des Wassergehaltes.

Es werden ca. 5 g Butter für sich oder besser mit Sand gemischt (im letzteren Falle in einem *Vogel's*chen Schiffchen) im Wassertrockenkasten ca. 6 Stunden lang bis zu annähernder Gewichtskonstanz (auf 1 mg Differenz) getrocknet. Bez. d. Ausführung vgl. bei Milch pag. 122.

2. Bestimmung des Fettes.

Der mit Sand vermischte Trockenrückstand von voriger Bestimmung wird mit dem *Vogel's*chen Schiffchen im *Soxhlet's*chen Extraktionsapparat mit Aether extrahiert. Die Aetherfettlösung wird in einem Wägegläschen verdunstet, der Rück-

Tabelle über die wichtigsten Fette und Öle (Böttger)

	Spez. Gewicht bei 15°	Schmelz- punkt °C.	Erstarrungs- punkt °C.	Hehner's Zahl	Köttstorfer's Zahl	Reichert- Meissl's Zahl	Hübli's Jodzahl
Butter	0,936—0,946	28—33,0	19—24	87,5	220,5—232,0	20,5—34,0	26,0—35,1
Margarine	0,924—0,930	31,0—35,0	20—22	—	195,0—197,4	0,40—0,99	51—59
Rindstalg	0,942—0,953	42,5—49,0	37	96,0	195,5—200,0	0,5	35,4—40,0
Hammeltalg	0,937—0,953	46,5—51,0	32—36	95,5	195,2	—	32,7—46,2
Schweinefett	0,931—0,938	36—48	27—30	96,16	195,3—196,6	0,3—0,9	48—62
Leberthran	0,923—0,930	—	0	—	171—213	0,1—0,3	123—168
Leinöl	0,930—0,935	—	—16—20	—	189—195	0,2—0,9	148,1—183,4
Mohnöl	0,924—0,937	—	—17—18	95,38	190,0—198,0	0,2	134,0—138,0
Ricinusöl	0,960—0,964	—	—6	—	176,0—186,0	—	82,0—84,4
Olivenerl	0,914—0,919	—	—20	—	185,0—196,0	0,3	78,5—84,0
Mandelöl	0,917—0,920	—	—20	96,2	188—195,4	—	93,0—99,0
Kakaobutter	0,945—0,952	30,0—33,5	21,5—23,0	94,6	190,0—202,0	—	34,0—37,0
Muskatbutter	0,945—0,995	38—51	41,0—44,0	—	—	—	31,0
Lorbeerfett	0,993	32—36	24—25	—	—	—	—
Palmöl	0,917—0,945	27—42,5	—	—	197,5—198,5	1,6	49—67,8
Palmkernöl	0,952	23—28	20,5	95,6	196,3—202,0	0,32—1,0	51,0—52,4
Kokosöl	0,925	20—28,0	—	—	246—250	3,5—4,3	10,4—14,0
Baumwollsaamenöl	0,922—0,930	—	16,0—20,5	—	255,0—268,4	3,0—7,4	8,9—9,4
Erdnussöl	0,916—0,920	—	—1	95,5—96,3	191,0—196,0	0,5	102,0—111,0
Sesamöl	0,923—0,924	—	—3—7	95,86	189,0—197,0	0,4	97,0—103,0
			—4—6	95,86	187,0—193,0	0,1—0,7	103,0—112,0

stand 1 Stunde lang im Wassertrockenschrank getrocknet.

3. Bestimmung des Salzgehaltes.

5—10 g Butter werden getrocknet, unter Filtration durch ein trockenes Filter von bekanntem Aschengehalt mit Alkohol und Aether die Hauptmenge des Fettes entfernt und der Rückstand samt Filter eingäschert; die Asche wird mit Wasser ausgelaugt, das Filtrat auf ein bestimmtes Volum gebracht und in einem gemessenen Teile desselben das Chlor mit $\frac{1}{10}$ Normalsilbernitrat titriert. Die verbrauchten CC. sind auf Chlornatrium umzurechnen.

4. Prüfung auf fremde Fette.

Die Butter wird geschmolzen und das geschmolzene Fett durch ein trockenes Filter abfiltriert (vgl. pag. 127); es bleibt Eiweiss etc. auf dem Filter zurück. Das klare Fett kann dann nach den verschiedenen für Fette angegebenen Methoden geprüft werden (vgl. pag. 127 ff.); die sicherste Prüfung ist die Bestimmung der *Reichert-Meissl'schen* Zahl (pag. 128), die jedenfalls durchzuführen ist.

5. Bestimmung der Ranzigkeit (des Säuregrades).

Vgl. bei Fett pag. 130.

6. Beurteilung der Butter.

Gute Butter soll nicht mehr als 15% Nichtfett enthalten; bei über 20% Nichtfett ist die Butter nicht mehr marktfähig. Der Kochsalzgehalt soll 3—5% nicht übersteigen. Der Säuregrad feiner Butter hält sich unter 5°.

Die *Reichert-Meissl'sche* Zahl liegt bei Butter zwischen 26—32 $\frac{1}{10}$ Normalkali; Butter mit 24—26 ist verdächtig; ist die Zahl noch niedriger, so ist Verfälschung mit fremden Fetten anzunehmen. Menge und Art des fremden Fettes lassen sich indes daraus nicht genau entnehmen.

Schweinefett.

Unter Schweinefett (*Adeps suillus*) versteht das Arzneibuch das aus dem frischen ungesalzenen, gewaschenen Zellgewebe des Netzes und der Nierenumhüllung des gesunden Schweines ausgeschmolzene, gewaschene und vom Wasser befreite Fett. Während das vom Metzger hergestellte Schweinefett zum grössten Teil aus dem Nieren- und Darmfett gewonnen wird, verwendet man in Fabriken das Gesamtfett des Schweines. Das Schweinefett wird vielfach verfälscht; die Verfälschung besteht meist in der Beimengung fremder Fette und Oele (Baumwollsamöl, Palmkern-, Kokos-, Erdnuss-, Sesamöl, Rinds- und Hammeltalg etc.).

Zum Nachweise einer Verfälschung ist das Fett, wie früher erwähnt (pag. 127 ff.) zu prüfen, besonders sind durchzuführen:

1. Die Bestimmung der *Köttstorfer'schen* Zahl, vgl. pag. 129.

2. Die Bestimmung der *Hüb*'schen Jodzahl, vgl. pag. 131.

Die Verseifung nach *Köttstorfer* lässt Palmkernöl und Kokosöl erkennen (hohe Verseifungs-Zahl), für Baumwollsamensöl, dann auch Erdnuss- und Sesamöl sind die hohen Jodzahlen charakteristisch. Talgzusatz erniedrigt die Jodzahl. (Um die Verfälschung zu verdecken, werden indessen auch Talg und Pflanzenöle gleichzeitig zugesetzt.)

Die *Köttstorfer*'sche Zahl beträgt für

Schweinefett 195,3—196,6.

Palmkernöl 246—250.

Kokosöl 255—268,4.

Die *Hüb*'sche Zahl beträgt für

Rindstalg 35,4—40,0.

Hammeltalg 32,7—46,2.

Schweinefett Nierenfett 48—62.

Schweinefett Speck bis 64.

Baumwollsamensöl 102—111.

Erdnussöl 97—103.

Sesamöl 103—112.

Da das Arzneibuch eigens Nierenfett verlangt, ist die Jodzahl 62 zu Grunde zu legen; „Speck“ würde sich vielleicht durch die höhere Jodzahl zu erkennen geben.

Unterstützt werden kann der Nachweis des Baumwollsamensöls durch die folgenden Reaktionen:

3. *Becchi*'sche Reaktion, modifiziert von *Hehner*.

Erforderliche Lösung: 1 g Silbernitrat wird in 40 g Aether und 200 g Alkohol gelöst und mit Salpetersäure sehr schwach angesäuert. — Von dieser Lösung giebt man 5 cc zu 10 cc filtriertem Fett, schüttelt und erhitzt $\frac{1}{4}$ Stunde im Wasserbad. Reines Schweinefett bleibt unverändert; bei Gegenwart von Baumwollsamensöl tritt meist unter Silberabscheidung Schwärzung ein.

4. *Welmann*'sche Reaktion.

1 g filtrierten Fettes löst man in 5 cc Chloroform im Reagenscylinder, setzt 2 cc Phosphormolybdänsäure (vgl. pag. 14) und einige Tropfen Salpetersäure zu und schüttelt kräftig um. Bei Gegenwart von Baumwollsamensöl tritt smaragdgrüne Färbung ein und scheidet sich die Mischung nach einigen Minuten in eine untere wasserhelle und eine obere grüne Schicht, die nach Uebersättigung mit Ammoniak blau wird. (Weil auch durch andere Stoffe hervorgerufen, ist die Reaktion nur als willkommene Bestätigung anderer Beweise zu betrachten.)

5. *Halphen*'sche Reaktion.

Gleiche Volumen von filtriertem Fett, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff, der 1% Schwefel gelöst enthält, werden im siedenden Kochsalzbade 10—15 Minuten erhitzt. Bei Gegenwart von Baumwollsamensöl entsteht je

nach der Menge eine orangerote bis rote Färbung. Tritt nicht gleich eine Färbung ein, so wiederholt man das Erhitzen einige Male unter weiterem Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff. (Zuverlässigere Reaktion!)

6. Anforderungen und Reaktionen des Arzneibuches.

„Schweineschmalz ist weiss, weich, gleichmässig, von schwachem eigenartigem, nicht ranzigem Geruch; es schmilzt bei 36—42° zu einer klaren Flüssigkeit, welche bei einer bis zu 1 cm dicken Schicht farblos ist.“

Es ist also weisses Aussehen, annähernde Geruchlosigkeit des Fettes, dann Klarheit und Farblosigkeit des geschmolzenen Fettes festzustellen. Nichtfett, sowie Wasser dürfen nicht zugegen sein. Schmelzpunkt nach *Benedikt* 36—48, Erstarrungspunkt 27—30; bezüglich der Ausführung einer genauen Bestimmung vgl. pag. 127.

„Werden 10 g Schweineschmalz in 10 cc Chloroform gelöst, 10 cc Weingeist und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzugefügt, so soll die Lösung, nach Zusatz von 0,2 cc Normalkalilauge und nach kräftigem Schütteln, rot gefärbt sein.“

Es sollen sonach weniger freie Fettsäuren vorhanden sein, als 0,2 cc Normalsäure entsprechen. Vgl. Bestimmung des Säuregrades pag. 130.

„Kocht man 2 Teile Schweineschmalz mit 3 Teilen Kalilauge und 2 Teilen Weingeist, bis sich die Mischung klärt, so soll sie bei Zugabe von 50 Teilen Wasser und 10 Teilen Weingeist eine klare oder nur schwach opalisierende Flüssigkeit geben.“

Man nehme 10 g Fett, 15 g Lauge und 10 g Weingeist. — Es wird völlige Verseifbarkeit (Abwesenheit von Mineralölen!) verlangt.

Neu aufgenommen sind:

a. Bestimmung der *Hübl'schen* Zahl. „Zur Bestimmung der Jodaufnahmefähigkeit löst man etwa 1 g Schweineschmalz in einer mit Glasstöpsel zu verschliessenden Flasche in 15 cc Chloroform, fügt je 25 cc weingeistige Jodlösung und weingeistige Quecksilberchloridlösung hinzu und lässt 4 Stunden lang an einem vor direktem Tageslichte geschützten Orte stehen. Alsdann versetzt man sie mit 1,5 g Kaliumjodid und 100 cc Wasser und titriert mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung. 100 T. Schweineschmalz sollen nicht weniger als 46 und nicht mehr als 66 T. Jod aufnehmen.“

b. *Becchi'sche* Reaktion. „Werden 5 g geschmolzenes Schweinefett in einem Probierrohr mit einer Lösung von 0,05 g Silbernitrat in 2 g Aether, 10 Weingeist und 2 Tropfen verdünnter Salpetersäure geschüttelt, und wird die Mischung 15 Minuten lang in ein Wasserbad gestellt, so soll sie eine braune oder schwarze Färbung nicht annehmen.“

Vgl. oben!

Fette Oele des Arzneibuchs.

Unter Hinweis auf das bereits Gesagte seien hier nur die Vorschriften des Arzneibuches gegeben.

Bezüglich des Sonstigen vgl. früher! die Jodzahlen, Verseifungszahlen etc. sind pag. 134 zusammengestellt!

1. *Oleum Amygdalarum*. „Zur Bestimmung der Jodaufnahmefähigkeit löst man etwa 0,5 g Mandelöl in einer mit Glasstöpsel zu verschliessenden Flasche in 15 cc Chloroform, fügt je 25 cc weingeistige Jodlösung und weingeistige Quecksilberchloridlösung hinzu und lässt 4 Stunden lang an einem vor direktem Tageslicht geschützten Orte stehen. Alsdann versetzt man die Mischung mit 1,5 g Kaliumjodid und 100 cc Wasser und titriert mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung. 100 T. Mandelöl sollen nicht mehr als 95 und nicht weniger als 100 T. Jod aufnehmen.“

2. *Oleum Cacao*. „Zur Bestimmung der Jodaufnahmefähigkeit löst man etwa 1 g Kakaobutter in einer mit Glasstöpsel zu verschliessenden Flasche in 15 cc Chloroform, fügt je 25 cc weingeistige Jodlösung und weingeistige Quecksilberchloridlösung hinzu und lässt 4 Stunden lang an einem vor direktem Tageslicht geschützten Orte stehen. Alsdann versetzt man die Mischung mit 1,5 g Kaliumjodid und 100 cc Wasser und titriert mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung. 100 T. Kakaobutter sollen nicht weniger als 34 und nicht mehr als 38 T. Jod aufnehmen.“

3. *Oleum Jecoris Aselli*. „Zur Bestimmung der Jodaufnahmefähigkeit löst man etwa 0,5 g Leberthran in einer mit Glasstöpsel zu verschliessenden Flasche in 15 cc Chloroform, fügt je 25 cc weingeistige Jodlösung und weingeistige Quecksilberchloridlösung hinzu und lässt 4 Stunden lang an einem vor direktem Tageslicht geschützten Orte stehen. Alsdann versetzt man die Mischung mit 1,5 g Kaliumjodid und 100 cc Wasser und titriert mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung zurück. 100 T. Leberthran sollen nicht weniger als 140 und nicht mehr als 152 T. Jod aufnehmen.“

„1 g Leberthran wird mit 20 cc weingeistiger Halb-Normal-Kalilauge $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit Halb-Normal-Salzsäure bis zur Entfärbung titriert; hierzu sollen nicht weniger als 13 cc Säure erforderlich sein.“

4. *Oleum Lini*. „Zur Bestimmung der Jodaufnahmefähigkeit löst man etwa 0,1 g Leinöl in einer mit Glasstöpsel zu verschliessenden Flasche in 15 cc Chloroform, fügt je 25 cc weingeistige Jodlösung und weingeistige Quecksilberchloridlösung hinzu und lässt 18 Stunden lang an einem vor direktem Tageslichte geschützten Orte stehen. Alsdann versetzt man die Mischung mit 1,5 g Kaliumjodid und 100 cc Wasser und

titriert mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung. 100 T. Leinöl sollen nicht weniger als 150 T. Jod aufnehmen.“

5. *Oleum Olivarum*. „Zur Bestimmung der Jodaufnahmefähigkeit löst man 0,5 g Olivenöl in einer mit Glasstöpsel zu verschliessenden Flasche in 15 cc Chloroform, fügt je 25 cc weingeistige Jodlösung und weingeistige Quecksilberchloridlösung hinzu und lässt 4 Stunden lang an einem vor direktem Tageslichte geschützten Orte stehen. Alsdann versetzt man die Mischung mit 1,5 g Kaliumjodid und 100 cc Wasser und titriert mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung. 100 T. Olivenöl sollen nicht weniger als 80 und nicht mehr als 84 T. Jod aufnehmen.“

6. *Oleum Papaveris*. „Zur Bestimmung der Jodaufnahmefähigkeit löst man etwa 0,1 g Mohnöl in einer mit Glasstöpsel zu verschliessenden Flasche in 15 cc Chloroform, fügt je 25 cc weingeistige Jodlösung und weingeistige Quecksilberchloridlösung hinzu und lässt 18 Stunden lang an einem vor direktem Tageslicht geschützten Orte stehen. Alsdann versetzt man die Mischung mit 1,5 g Kaliumjodid und 100 cc Wasser und titriert mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung. 100 T. Mohnöl sollen nicht weniger als 130 und nicht mehr als 150 T. Jod aufnehmen.“

Kolophonium.

„Zur Bestimmung des Säuregehaltes löst man 1 g Kolophonium bei gewöhnlicher Temperatur in 25 cc weingeistiger Halb-Normal-Kalilauge auf und versetzt die Lösung, nach Zusatz von 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit Halb-Normal-Salzsäure bis zur Entfärbung; hiezu sollen 18,6—19,6 cc Säure erforderlich sein.“

Das Kolophonium ist fein zerrieben abzuwägen. — Es berechnen sich, da auf 1 g 5,4—6,4 cc $\frac{1}{2}$ KOH erforderlich sind, 5,4 · 0,02808 = 0,151632 g und 6,4 · 0,02808 = 0,179712 g KOH, d. h. die Säurezahlen 151,6—179,7. — Vgl. pag. 130.

Wachs.

Soll gelbes Wachs untersucht werden, so ist gegebenen Falls zur Beseitigung mechanischer Verunreinigungen zu filtrieren; weisses Wachs wird wohl immer rein genug für die Vornahme der Prüfungen sein.

1. Bestimmung des spez. Gewichtes. (Arzneibuch.)

a. Gelbes Wachs. „Mischt man 2 T. Weingeist mit 7 T. Wasser, lässt diese Flüssigkeit bei 15° stehen, bis alle Luftblasen daraus verschwunden sind, und bringt kleine Kugeln von gelbem Wachs hinzu, so sollen diese in der Flüssigkeit

schweben oder doch zum Schweben gelangen, wenn durch Zusatz von Wasser das spez. Gewicht des verdünnten Weingeistes auf 0,962—0,966 gebracht worden ist. Die hierzu erforderlichen Wachsugeln werden so dargestellt, dass man das Wachs bei möglichst niedriger Temperatur schmilzt und tropfenweise in ein Becherglas mit Weingeist fallen lässt. Bevor die so erhaltenen, allseitig abgerundeten Körner zur Bestimmung des spez. Gewichtes benutzt werden, sollen sie 24 Stunden lang an der Luft liegen bleiben.“

Würde man einfach Stückchen Wachs abbrechen, so würden diese rauen Stückchen leicht Luftblasen festhalten. — Frisch geschmolzenes Wachs hat direkt nach dem Erstarren niedrigeres spez. Gewicht; daher muss gewartet werden, bis Kontraktion eingetreten ist.

Die meisten Verfälschungen beeinflussen das spez. Gewicht merklich; Paraffin und Ceresin z. B. erniedrigen es, Harz erhöht es.

b. Weisses Wachs. Gilt die gleiche Vorschrift, nur steht 0,966—0,970 als spez. Gewicht.

2. Bestimmung des Schmelzpunktes: ist pag. 127 zu vergleichen! Verlangt für gelbes Wachs 63—64°, für weisses Wachs 64°.

3. Bestimmung der Säure- und Aetherzahl.

a. Gelbes Wachs. Werden 5 g gelbes Wachs mit 50 cc Weingeist auf dem Wasserbade bis zum beginnenden Sieden erwärmt, und wird, nach Zusatz von 20 Tropfen Phenolphthaleinlösung, weingeistige Halbnormal-Kalilauge zugesetzt, so sollen zur Rötung 3,3—4,3 cc Lauge erforderlich sein. Fügt man darauf weitere 20 cc derselben Kalilauge hinzu, erhitzt die Mischung $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Wasserbade und setzt Halbnormal-Salzsäure hinzu, so sollen zur Bindung der überschüssigen Lauge 6,5—7 cc Säure erforderlich sein.“

b. Weisses Wachs. Gleiche Vorschrift.

Vgl. pag. 130. — Es wird zunächst die Säurezahl bestimmt. $3,3 \text{ cc} = 3,3 \cdot 0,02808 = 0,092664 \text{ g KOH}$; $4,3 \text{ cc} = 4,3 \cdot 0,02808 = 0,120744 \text{ g KOH}$. Verwendet 5 g; Säurezahl also 18,5 bis 24,1. — Dann werden zur Bestimmung der Aetherzahl 20 cc Lauge zugesetzt etc. Zum Zurücktitrieren verbraucht 6,5—7 cc Säure. Wir haben also $20 - 7 = 13 \text{ cc} = 13 \cdot 0,02808 = 0,36504 \text{ g KOH}$; $20 - 6,5 = 13,5 \text{ cc} = 13,5 \cdot 0,02808 = 0,37908 \text{ g KOH}$. Verwendet 5 g; Aetherzahl also noch 73,0—75,8.

4. Weitere Prüfungen.

a. In siedendem Weingeiste löst sich gelbes Wachs mehr oder minder bis auf einen gelben Rückstand auf, von dem 1 Teil in 10 Teilen erwärmtem Chloroform löslich ist. — Es wird die gesamte Cerotinsäure und etwas Myricin gelöst. Das rückständige Myricin löst sich dann im erwärmtem Chloroform vollständig.

b. α . Gelbes Wachs.

„Wird 1 g gelbes Wachs mit 20 cc Weingeist während einiger Minuten gekocht und nach einer Stunde abfiltriert, so soll die erkaltete, fast farblose Flüssigkeit weder blaues Lackmuspapier rüfen, noch durch hinzugefügtes Wasser stark getrübt werden.“

„Wird 1 g gelbes Wachs mit 10 cc Wasser und 3 g Natriumcarbonat bis zum lebhaften Sieden erhitzt, so soll sich nach dem Erkalten das Wachs über der Salzlösung wieder abscheiden. Diese selbst darf nicht mehr als opalisierend getrübt erscheinen.“

β . Für weisses Wachs gelten die gleichen Vorschriften; nur muss die alkohol. Flüssigkeit nach dem Erkalten farblos sein.

Eventuell vorhandene Stearinsäure (angeblich auch Pflanzenwachs und Talg) würde verseift werden und die Abscheidung des Wachses mehr oder weniger unvollkommen machen; es würde die ganze Masse infolge Seifebildung milchig trüb oder dick erscheinen. (Jedenfalls Vergleichsprobe mit reinem Wachs!)

Für letztere Probe substituiere man die

c. Boraxprobe. Man kocht 1 g Wachs mit 20 cc kalt gesättigter Boraxlösung im Reagensglase auf und lässt erkalten. Das Wachs muss sich vollständig wieder abscheiden und die untenstehende Flüssigkeit muss klar erscheinen.

d. Prüfung nach *Weinwurm* auf Paraffin oder Ceresin. Die Methode, welche sich auch für den Nachweis von 5% Harz eignen soll, beruht auf folgendem: Eine heisse wässrige Glycerinlösung vermag die unverseifbaren Bestandteile des Bienenwachses in Lösung zu halten, während Zusätze von Paraffin und Ceresin abgeschieden werden. „5 g eventuell filtriertes Bienenwachs werden mit 25 cc alkohol. $\frac{1}{2}$ Normalkali verseift unter gleichzeitigem Abdampfen des Alkohols, was durch Einhängen des Kolbens in ein kochendes Wasserbad leicht zu erreichen ist; dann werden 20 cc Glycerin zugefügt, bis zur völligen Lösung im Wasserbad erwärmt und dann noch einige Minuten darin weiter erhitzt. Fügt man jetzt ca. 100 cc kochend heisses Wasser hinzu, so erhält man bei ächtem Bienenwachs eine mehr oder weniger klare, durchsichtige bis durchscheinende Lösung. Legt man ein mit normaler Letterngröße bedrucktes Papier unter den Kolben, so muss die Schrift vollkommen leserlich sein. Sind dem ächten Wachs 5% Ceresin oder Harz beigemischt, so erhält man eine trübe Lösung, welche das Lesen derselben Druckschrift nicht mehr zulässt. Wird diese Probe mit gebleichtem Bienenwachs ausgeführt, so erhält man ohne Ceresin eine vollkommen klare und durchsichtige, mit Ceresin jedoch eine schwach getrübe Lösung. Zusatz von 8% Ceresin bringt schon starken Niederschlag hervor.“

„Liefert ein Wachsmuster bei Bestimmung der Säure- und Aetherzahl normale oder wenig abweichende Zahlen, so werden 5 g, wie oben angegeben, verseift. Erhält man eine Lösung, welche das Lesen der Druckschrift vollkommen zulässt, so ist die Probe entweder frei von Ceresin und Harz, oder sie enthält bis 3% dieser Substanzen. Führt man einen zweiten Versuch aus und fügt vor der Verseifung 5% Ceresin = 0,25 g hinzu, so erhält man entweder eine schwach trübe Lösung, welche angeibt, dass ursprünglich kein Ceresin vorhanden war, oder man erhält einen starken Niederschlag, welcher darauf hindeutet, dass ursprünglich mindestens 3% Ceresin vorhanden waren. Erhält man schon bei der ersten Verseifung eine trübe Lösung, so sind 5% Ceresin oder Harz nachgewiesen. Fügt man bei neuerlicher Verseifung 3% Ceresin = 0,15 g hinzu und erhält nach obigem Verfahren einen Niederschlag, so sind ca. 5% Ceresin in dem Bienenwachs vorhanden, erhält man jedoch wieder nur eine Trübung, so ist die Anwesenheit von Ceresin ausgeschlossen. Da Ceresin in fast allen Wachskompositionen vorhanden ist, so genügt schon diese Methode allein, um eine derartige Verfälschung zu erkennen. Eine Ausnahme bildet die Verwendung von Carnaubawachs und Stearinsäure, bei welcher Komposition jedoch soviel Stearinsäure notwendig ist, dass deren Nachweis mit Leichtigkeit gelingt.“

e. Prüfung auf Fichtenharz nach *Donath-Schmidt*.

5 g der Probe werden mit der 4–5fachen Menge Salpetersäure (1,32–1,36) eine Minute lang gekocht. Die abgekühlte Flüssigkeit wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Ammoniak stark alkalisch gemacht. Bei reinem Wachs ist die abgegossene Flüssigkeit gelb gefärbt, bei Gegenwart von Harz mehr oder weniger rotbraun. — Eventuell kann auch der durch 50prozentigen Alkohol aus dem Wachs extrahierte Anteil, welcher das Harz enthält, zur Probe verwendet werden. Durch Wägung des Rückstandes von der Alkoholextraktion kann auch näherungsweise die Menge des Harzes gefunden werden, da verdünnter Alkohol Cerotinsäure und Stearinsäure kaum löst.

f. Prüfung auf fremde Farbstoffe und Verunreinigung.

Kocht man naturgelbes Wachs mit Alkohol, so nimmt dieser nur blassgelbe Färbung an; Farbstoffe (*Curcuma*, *Gutti*) würden in Lösung gehen. — Löst man Wachs in Chloroform unter gelindem Erwärmen, so soll die Lösung klar oder nur wenig getrübt sein und weder Abscheidung von Wasserblasen noch von mechanischen Verunreinigungen zeigen.

5. v. *Hübl* bemerkt bezüglich der Beurteilung folgenden: Findet man die Verseifungszahl unter 92 und ist zugleich die Verhältniszahl die des reinen Wachses, so ist Ceresin oder Paraffin beigemischt. Ist die Verhältniszahl grösser

als 3,8, so ist wahrscheinlich Japanwachs, Carnaubawachs oder Unschlitt zugesetzt. Ist dabei die Säurezahl kleiner als 20, so ist Japanwachs ausgeschlossen. Ist die Verhältniszahl kleiner als 3,6, so ist Stearinsäure oder Harz zugesetzt.

Bei künstlich (mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure) gebleichtem Wachs ist die Säurezahl erhöht, die Verhältniszahl (s. u.) kann also erniedrigt erscheinen, die Aetherzahl bleibt die gleiche.

Ueber die Fälschungsmittel giebt die Tabelle von *Häbl-Allen* Aufschluss:

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Verhältniszahl
Bienenwachs, gelbes	20	75	95	3,75
chemisch gebleicht	24	71	95	2,96
Spermacet	Spuren	128	128	—
Carnaubawachs	4—8	76	80—84	9,5—19
Chines. Wachs	Spuren	63	63	—
Japanwachs	20	195	215	9,75
Myrthenwachs	3	205	208	68,3
Talg und Presstalg	10	185	195	18,5
Stearinsäure, technisch	200	0	200	0
Kolophonium	180	10	190	0,056
Paraffin und Ceresin	0	0	0	—

(Die Verhältniszahl giebt das Verhältnis der Esterzahl zur Säurezahl an.)

Seife.

1. Allgemeine Methoden.

a. Bestimmung des Wassergehaltes. Eine z. B. durch Ausbohren mittelst eines Korkbohrers entnommene Durchschnittsprobe schabe man fein; von dem so erhaltenen Schabssel wäge man in ein weites Wäagegläschen 5—10 g ab, trockne zunächst bei 60—70°, dann im Wassertrockenschrank bis zu konstantem Gewicht. (Wird für d reserviert!) — Gute gewöhnliche Hausseife wird bei 100° nicht mehr als 20%, gute Kernseife nicht mehr als 10—15% Wasser abgeben. (Arzneimittel bei *Sapo domesticus*. „10 Teile der in dünne Scheiben zerschnittenen Seife sollen durch Trocknen bei 100° nicht mehr als 2 Teile an Gewicht verlieren.“ Ebenso bei *Sapo oleaceus*.)

b. Fettsäurebestimmung. Zur Bestimmung des Fettsäuregehaltes löst man 10 g einer zerkleinerten Durchschnittsprobe in einer samt einem kleinen Glasstabe gewogenen Glasschale (oder Becherglas) in wenig Wasser, giebt 10 g verdünnter Schwefelsäure (1:5) zu und kocht (bei aufgelegtem Uhrglase) so lange, bis die Fettsäuren in vollkommen klarer

Schicht obenauf schwimmen. Dann lässt man erkalten, wobei die Fettsäuren meistens erstarren. Bleiben sie flüssig, so giebt man 10 g Paraffin, Stearin oder Wachs hinzu und bringt nochmals zum Sieden. Der erstarrte Kuchen wird dann an zwei einander entgegengesetzten Punkten seines Randes mit dem Glasstabe durchstoichen und die wässrige Flüssigkeit abgegossen. Man schmelzt die Fettsäuren, um sie auszuwaschen, noch zwei- bis dreimal mit reinem Wasser um und trocknet schliesslich im Wassertrockenschrank.

Das Gewicht der Fettsäuren (ev. Abzug des zugesetzten Paraffins!) ist auf die Anhydride umzurechnen, d. h. es sind auf 100 Teile 3,25 Teile in Abzug zu bringen. (Vgl. übrigens c!) Aus der Konsistenz der zuerst abgeschiedenen Fettsäuren (nach dem Erkalten vor Zusatz des Paraffins!) lässt sich ein Schluss darauf ziehen, ob festes oder flüssiges Fett verwendet wurde; sie haben etwa die gleiche Konsistenz.

c. Prüfung auf freie Fettsäure; Bestimmung derselben. Man löst die Seife in säurefreiem Alkohol und prüft mit Phenolphthalein; tritt keine Rötung ein, so titriert man mit alkohol. $\frac{1}{2}$ Normalkalilösung (vgl. pag. 130).

d. Nachweis und Bestimmung von unverseiftem Fett. Man schüttle eine Probe der bei 100° getrockneten Seife (s. a.!) mit Chloroform; beim Verdunsten des Chloroforms bleibt das eventuell vorhandene unverseifte Fett zurück. — Zur quantitativen Bestimmung extrahiert man den gewogenen Rest im Soxhletapparat mit Chloroform, verdunstet das Chloroform, trocknet und wägt den Rückstand.

Unverseiftes Fett kann auch qualitativ und quantitativ durch Ausschütteln der Lösung von (10 g) Seife in Wasser bestimmt werden.

e. Nachweis und Bestimmung eines Harzzusatzes. Vermutet man nach der braungelben Farbe in der Seife Harz- bzw. Harzseifegehalt, so löst man (nach Gottlieb) die Seife in Wasser und etwas Natronlauge, erhitzt die Lösung zum Sieden und fällt mit mässig konzentrierter Bittersalzlösung die Fettsäuren als Magnesiumsalze aus. Man lässt nach völliger Ausfällung noch 2—3 Minuten lang sieden, filtriert die noch heisse Lösung und säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an; bei Gegenwart von Harz entsteht reichliche Trübung.

Zur quantitativen Bestimmung des Harzgehaltes benutzt man die auf der Aetherlöslichkeit des harzs. Silbers beruhende Gladding'sche, von Hübl und Stadler modifizierte Methode. (Das Harz wird mit den Fettsäuren bei der Bestimmung b zusammen abgeschieden.)

0,5—1 g des Harzfettsäuregemenges werden mit ca. 20 cc Alkohol in einer verschlossenen Flasche bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und unter Zusatz von Phenolphthalein mit Lauge neutralisiert. Dann

bringt man die Flüssigkeit in ein Becherglas, spült mit Wasser nach, verdünnt auf etwa 200 cc und setzt nun soviel Silbernitratlösung zu, dass alles gefällt ist. Der Niederschlag wird, vor Sonnenlicht geschützt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und sodann im Soxhlet'schen Apparat mit Aether extrahiert. Hat man richtig gearbeitet, so läuft der Aether gelb oder hellbraun, aber nicht dunkelbraun gefärbt ab. Der ätherische Auszug wird, wenn nötig, filtriert und mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, von welcher man ihn sodann mittelst des Scheidetrichters trennt. Man filtriert von etwas suspendiertem Chlorsilber ab, wäscht den Scheidetrichter und das Filter mit Aether nach, bringt vorsichtig zur Trockne und wägt das bei 100° getrocknete Harz.

f. Bestimmung des freien und kohlen. Alkalis. Man löst (nach der Geissler'schen, von Dieterich bestätigten Methode) 1 g Seife in 30 cc Alkohol von 96%, setzt 5 cc $\frac{1}{10}$ Normalschwefelsäure zu und erwärmt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Ist die Lösung wieder erkaltet, so titriert man den Ueberschuss an Säure mit $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge unter Zusatz von 2 Tropfen Phenophtaleinlösung zurück. Die verbrauchten CC. Schwefelsäure geben mit 0,40 für Natron, mit 0,56 für Kali multipliziert das Gesamtalkali in Prozenten.

g. Bestimmung des Glycerins. Da die Seifen bei unvollständigem Aussalzen Glycerin zurückhalten, die Menge desselben besonders bei gefüllten Seifen, Glycerinseifen auch gross sein kann, ist unter Umständen Bestimmung desselben vorzunehmen. Man löst ca. 5 g der Seife (bei transparenten Glycerinseifen 1 g) in Wasser, scheidet, wie bei b angegeben, die Fettsäuren, neutralisiert das Filtrat mit Alkali und bestimmt nach Zusatz von 10 g Aetzkali das Glycerin durch Permanganat (vgl. pag. 146).

h. Sonstiges. Die Art des zur Verseifung benutzten Alkalis erfährt man durch qualitative Prüfung des Filtrates von b. — Kochsalz, Soda, Kreide, Gips etc. bleiben beim Lösen der Seifen in Alkohol zurück und sind in diesem Rückstande nachzuweisen. Wasserglas giebt sich bei der Fettsäurebestimmung (b) zu erkennen: es scheidet sich Kieselsäure als Gallerte am Boden des Zersetzungsgefässes aus.

2. Prüfungsvorschriften des Arzneibuches.

a. Sapo kalinus.

„Eine Lösung von 10 g Kaliseife in 30 cc Weingeist soll nach dem Versetzen mit 0,5 cc Normalsalzsäure klar bleiben und auf Zusatz von 1 Tropfen Phenophtaleinlösung sich nicht rot färben.“

Prüfung auf Harz (eventuelle Trübung oder Fällung); Bestimmung des freien Alkalis (zulässig 0,28% KOH).

b. Sapo kalinus venalis.

„Löst man 5 g Schmierseife in 10 cc heissem Wasser und versetzt 1 Raumteil der erkalteten Lösung mit 1 Raumteil Weingeist, so soll die Mischung klar bleiben und auch nach Zusatz von 2 Tropfen Salzsäure einen flockigen Niederschlag nicht abscheiden“.

Beim Lösen in Wasser könnten unlösliche mineralische Zusätze, sowie Stärke u. s. w. ungelöst bleiben (Prüfung!); beim Zumischen von Alkohol könnten wasserlösliche Stoffe, z. B. Wasserglas (Prüfung!) gefällt werden, beim Salzsäurezusatz könnte Harz ausgeschieden werden.

Ferner ist Bestimmung des Fettsäuregehaltes vorgeschrieben.

„Zur Bestimmung des Fettsäuregehaltes löst man 5 g Schmierseife in 100 cc heissem Wasser. Die Lösung wird in einem Arzneiglase mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure versetzt und im Wasserbade so lange erwärmt, bis die ausgeschiedene Fettsäure klar auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmt. Der erkalteten Flüssigkeit setzt man 50 cc Petroleumbenzin zu, verschliesst das Glas und bewegt es, bis die Lösung der Fettsäure erfolgt ist. 25 cc dieser Lösung lässt man im Becherglase bei gelinder Wärme verdunsten und trocknet den Rückstand bis zum gleichbleibenden Gewicht bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur. Das Gewicht des Rückstandes soll mindestens 1 g betragen.“

Vgl. pag. 143. Die Fettsäure wird hier noch in Petroleumbenzin aufgenommen. — Der Gehalt an Fettsäuren, als Säuren, nicht als Anhydride berechnet, soll nach Obigem 40% betragen.

c. Sapo medicatus.

„Eine durch gelindes Erwärmen hergestellte Lösung von 1 g medizinischer Seife in 5 cc Weingeist soll, nach Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung, nicht gerötet und durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.“

Abwesenheit freien Alkalis, Prüfung auf Metalle.

Glycerin.

a. Gehaltsbestimmung.

Erfolgt bei reineren Sorten durch Bestimmung des spez. Gewichts; die zugehörigen Glycerinprozentage sind aus der beigefügten Tabelle pag. 147 zu entnehmen oder zu berechnen.

Bei stärker mit anorganischen Stoffen verunreinigtem Glycerin ermittelt man den Gehalt durch Bestimmung mit Permanganat: 0,2—0,3 g Glycerin werden mit Wasser verdünnt, zur Lösung 10 g Aetzkali und dann bei gewöhnlicher Temperatur soviel einer ca. 5%igen Kaliumpermanganatlösung zugegeben, dass die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich gefärbt erscheint. Sodann er-

Spez. Gewicht der Glycerinlösungen bei 12–14° C.

(Lenz)

100	1,2691	45	1,1188
95	1,2557	40	1,1045
90	1,2425	35	1,0907
85	1,2292	30	1,0771
80	1,2159	25	1,0635
75	1,2016	20	1,0498
70	1,1889	15	1,0374
65	1,1733	10	1,0245
60	1,1582	5	1,0123
55	1,1455	0	1,0000
50	1,1320		

hitzt man zum Kochen, wobei Manganhyperoxydhydrat ausfällt und die Flüssigkeit rot wird; nun tropft man soviel wässrige schweflige Säure hinzu, als zur Entfärbung notwendig ist, filtriert und wäscht mit heissem Wasser gut aus. Die durch Oxydation aus dem Glycerin entstandene Oxalsäure wird nun, nach Ansäuern mit Essigsäure, durch Chlorcalcium als Oxalat gefällt. Das unreine, bes. Kieselsäure und Gips enthaltende Oxalat wird auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen, noch feucht in ein Becherglas gespritzt, in verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst und in bekannter Weise mit Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt titriert. 316 Teile $\text{MnO}^4\text{K} = 90\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2 = 126\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O} = 92\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^3$. — Man kann auch den Niederschlag von Calciumoxalat durch Glühen in Calciumoxyd überführen, dieses in $\frac{1}{2}$ Normalsalzsäure lösen und die überschüssige Säure dann zurücktitrieren. 35,5 g $\text{HCl} = 28$ g $\text{CaO} = 46$ g $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^3$.

b. Prüfung auf Reinheit nach dem Arzneibuch.

1. Glycerin sei neutral, klar, farb- und geruchlos.
2. „Eine Mischung aus 1 cc Glycerin und 3 cc Zinnchlorür-lösung soll im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen.“ — Prüfung auf Arsen.
3. „Mit 5 Teilen Wasser verdünnt, soll Glycerin weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitrat-, Ammoniumoxalat- oder Calciumchloridlösung verändert werden; durch Silbernitratlösung darf es höchstens opalisierend getrübt werden.“ — Prüfung auf Metalle, Sulfate, Kalk und Oxalsäure (von der Darstellung herrührend), dann auf Chloride.
4. „5 cc Glycerin sollen in offener Schale bis zum Sieden erhitzt und angezündet, vollständig bis auf einen dunklen Anflug, der bei stärkerem Erhitzen verschwindet, verbrennen.“ Prüfung auf anorganische Beimengungen; schwerverbrennliche Kohle würde auf organische Beimengungen (Zucker) deuten.

Zu annähernder quantitativer Bestimmung erhitzt man etwa 5 g des Glycerins (nach *L. Mayer*) in einer ge-

10*

wogenen Platinschale auf einer Asbestplatte mit ganz kleiner Flamme. Es verflüchtigt sich das Glycerin ziemlich rasch und ohne Zersetzung. Der Rückstand wird gewogen; er besteht aus den anorganischen und organischen Verunreinigungen. Dann wird eingäschert und wieder gewogen; das Gewicht der Asche entspricht den anorganischen, die Differenz beider Wägungen den organischen Beimengungen.

5. „Wird eine Mischung aus 1 g Glycerin und 1 cc Ammoniakflüssigkeit im Wasserbade auf 60° erwärmt und dann sofort mit 3 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, so soll innerhalb 5 Minuten in dieser Mischung weder eine Färbung, noch eine braunschwarze Ausscheidung erfolgen.“ Prüfung auf Acrolein, Ameisensäure.

6. „1 cc Glycerin soll, mit 1 cc Natronlauge erwärmt, sich weder färben, noch Ammoniak oder einen Geruch nach leimartigen Substanzen entwickeln. 1 cc Glycerin soll mit verdünnter Schwefelsäure gelinde erwärmt, einen unangenehmen ranzigen Geruch nicht abgeben.“ Prüfung mit Natronlauge auf Traubenzucker (Färbung!) und auf Melasse (Ammoniak!); mit Schwefelsäure auf Buttersäure. — Bezüglich Zucker vgl. 4! Eventueller Nachweis von Traubenzucker, resp. Rohrzucker (nach Inversion!) mit *Fehling'scher* Lösung.

Wein.

Zur Ausführung der Bestimmungen wird der Wein bei 15° C. abgemessen; die Resultate sind in Grammen pro 100 cc Wein anzugeben.

1. Bestimmung des spez. Gewichtes.

Erfolgt mittelst Pyknometers (amtliche Methode!) oder mittelst der *Westphal'schen* Wage bei 15° C.

2. Bestimmung des Alkohols.

In ein Kölbchen von 150—200 cc Inhalt giebt man 50 cc Wein, fügt hiezu zur Verhinderung etwaigen Schäumens ein wenig Tannin und verbindet den Kolben durch Gummistopfen und Kugelhöhre mit einem *Liebig'schen* Kühler: als Vorlage benutzt man ein 50 cc fassendes Pyknometer. Nunmehr destilliert man, bis etwa 35 cc Flüssigkeit übergegangen sind, füllt das Pyknometer bei 15° (unter guter Durchmischung) mit Wasser zu 50 cc auf und bestimmt das spez. Gewicht der Flüssigkeit, wie bei 1. Aus dem spez. Gewicht ist der Alkoholgehalt nach der *Windisch'schen* Alkoholtabelle zu entnehmen oder zu berechnen. (Siehe S. 149.)

3. Bestimmung des Extraktes.

Da das für die Bestimmung des Extraktgehaltes zu wählende Verfahren sich nach der Extraktmenge richtet, so berechnet man zunächst den Wert von x aus nachstehender Formel:

$$x = 1 + s - s^2.$$

Alkoholtabelle nach Windisch.

Spez. Gew.	Gramm in 100 cc	Volumprozent	Spez. Gew.	Gramm in 100 cc	Volumprozent	Spez. Gew.	Gramm in 100 cc	Volumprozent
1,0000	0,00	0,00	0,9870	7,66	9,66	0,9740	17,58	22,16
0,9995	0,26	0,33	0,9865	8,00	10,09	0,9735	17,98	22,65
0,9990	0,53	0,67	0,9860	8,35	10,52	0,9730	18,37	23,14
0,9985	0,80	1,00	0,9855	8,70	10,96	0,9725	18,76	23,63
0,9980	1,06	1,34	0,9850	9,06	11,41	0,9720	19,14	24,12
0,9975	1,33	1,68	0,9845	9,42	11,86	0,9715	19,53	24,60
0,9970	1,60	2,02	0,9840	9,78	12,32	0,9710	19,91	25,08
0,9965	1,88	2,37	0,9835	10,14	12,78	0,9705	20,28	25,56
0,9960	2,16	2,72	0,9830	10,52	13,25	0,9700	20,66	26,03
0,9955	2,43	3,07	0,9825	10,89	13,72	0,9695	21,03	26,50
0,9950	2,72	3,42	0,9820	11,27	14,20	0,9690	21,40	26,96
0,9945	3,00	3,78	0,9815	11,65	14,68	0,9685	21,76	27,42
0,9940	3,29	4,14	0,9810	12,03	15,16	0,9680	22,12	27,87
0,9935	3,58	4,51	0,9805	12,42	15,65	0,9675	22,47	28,32
0,9930	3,87	4,88	0,9800	12,81	16,14	0,9670	22,82	28,76
0,9925	4,17	5,25	0,9795	13,20	16,64	0,9665	23,17	29,20
0,9920	4,47	5,63	0,9790	13,60	17,14	0,9660	23,52	29,64
0,9915	4,77	6,01	0,9785	14,00	17,64	0,9655	23,86	30,06
0,9910	5,08	6,40	0,9780	14,39	18,14	0,9650	24,19	30,49
0,9905	5,38	6,79	0,9775	14,79	18,64	0,9645	24,53	30,91
0,9900	5,70	7,18	0,9770	15,19	19,14	0,9640	24,85	31,32
0,9895	6,02	7,58	0,9765	15,59	19,65	0,9635	25,18	31,73
0,9890	6,34	7,99	0,9760	15,99	20,15	0,9630	25,50	32,14
0,9885	6,66	8,40	0,9755	16,39	20,65	0,9625	25,82	32,54
0,9880	6,99	8,81	0,9750	16,79	21,16	0,9620	26,13	32,93
0,9875	7,33	9,23	0,9745	17,19	21,66			

Hierbei bedeutet

s das spez. Gew. des Weines (vgl. 1!)

s¹ " " des alkoholischen, auf das ursprüngliche Mass aufgefüllten Destillates des Weines (vgl. 2!).

Die dem Werte von x entsprechende Zahl E wird der Extrakt-Tabelle von Windisch (abgeleitet aus den Beziehungen zwischen spez. Gewicht und Konzentration von Rohrzuckerlösungen) entnommen, bzw. nach derselben berechnet. (S. Tab. pag. 150.)

a. Ist E nicht grösser als 3, so wird die endgiltige Bestimmung des Extraktes in folgender Weise ausgeführt: Man setzt eine gewogene Platinschale von etwa 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 cc Inhalt, welche ungefähr 20 g wiegt, auf ein Wasserbad mit lebhaft kochendem Wasser und lässt aus einer Pipette 50 cc Wein von 15° C. in dieselbe fließen. Sobald der Wein bis zur dickflüssigen Beschaffenheit eingedampft ist, setzt man die Schale mit dem Rückstande

Extrakttablelle nach Windisch.

x	E	x	E	x	E	x	E
1,0000	0,00	1,0290	7,50	1,0580	15,03	1,0870	22,62
1,0010	0,26	1,0300	7,76	1,0590	15,29	1,0880	22,88
1,0020	0,52	1,0310	8,02	1,0600	15,55	1,0890	23,14
1,0030	0,77	1,0320	8,27	1,0610	15,81	1,0900	23,41
1,0040	1,03	1,0330	8,53	1,0620	16,07	1,0910	23,67
1,0050	1,29	1,0340	8,79	1,0630	16,33	1,0920	23,93
1,0060	1,55	1,0350	9,05	1,0640	16,60	1,0930	24,20
1,0070	1,81	1,0360	9,31	1,0650	16,86	1,0940	24,46
1,0080	2,07	1,0370	9,57	1,0660	17,12	1,0950	24,72
1,0090	2,32	1,0380	9,83	1,0670	17,38	1,0960	24,99
1,0100	2,58	1,0390	10,09	1,0680	17,64	1,0970	25,25
1,0110	2,84	1,0400	10,35	1,0690	17,90	1,0980	25,51
1,0120	3,10	1,0410	10,61	1,0700	18,16	1,0990	25,78
1,0130	3,36	1,0420	10,87	1,0710	18,43	1,1000	26,04
1,0140	3,62	1,0430	11,13	1,0720	18,69	1,1010	26,30
1,0150	3,87	1,0440	11,39	1,0730	18,95	1,1020	26,56
1,0160	4,13	1,0450	11,65	1,0740	19,21	1,1030	26,83
1,0170	4,39	1,0460	11,91	1,0750	19,47	1,1040	27,09
1,0180	4,65	1,0470	12,17	1,0760	19,73	1,1050	27,35
1,0190	4,91	1,0480	12,43	1,0770	20,00	1,1060	27,62
1,0200	5,17	1,0490	12,69	1,0780	20,26	1,1070	27,88
1,0210	5,43	1,0500	12,95	1,0790	20,52	1,1080	28,15
1,0220	5,69	1,0510	13,21	1,0800	20,78	1,1090	28,41
1,0230	5,94	1,0520	13,47	1,0810	21,04	1,1100	28,67
1,0240	6,20	1,0530	13,73	1,0820	21,31	1,1110	28,94
1,0250	6,46	1,0540	13,99	1,0830	21,57	1,1120	29,20
1,0260	6,72	1,0550	14,25	1,0840	21,83	1,1130	29,47
1,0270	6,98	1,0560	14,51	1,0850	22,09	1,1140	29,73
1,0280	7,24	1,0570	14,77	1,0860	22,36	1,1150	29,99

2 $\frac{1}{2}$ Stunden in einen Wassertrockenkasten, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

b. Ist E grösser als 3, aber kleiner als 4, so lässt man aus einer Burette in die Platinschale eine so berechnete Menge Wein fließen, dass nicht mehr als 1,5 g Extrakt zur Wägung gelangen und verfährt nach a.

c. Ist E gleich 4 oder grösser als 4, so giebt diese Zahl endgiltig die Gramme Extrakt in 100 cc Wein an.

Für zuckerreiche Weine dürfte zur Extraktberechnung die von *Halenke* und *Möslinger* durch direkte Bestimmungen am Most ermittelte Tabelle vorzuziehen sein. (Siehe pag. 151).

4. Bestimmung der Mineralbestandteile.

a. Enthält der Wein weniger als 4 g Extrakt in 100 cc, so wird der nach 3 erhaltene Extrakt vorsichtig verkohlt, indem man eine kleine Flamme unter der Platinschale hin- und herbewegt. Die Kohle wird mit einem dicken Platindraht zerdrückt und mit heissem Wasser wiederholt ausgewaschen; den wässerigen Auszug filtriert man durch ein kleines Filter von bekanntem geringem Aschengehalte in ein Bechergläschen. Nachdem die Kohle vollständig ausgelaugt ist, giebt

Extraktabelle von *Halenke* und *Möslinger*.

Spez. G. 15°	Extrakt g in 100 cc	Spez. G. 15°	Extrakt g in 100 cc	Spez. G. 15°	Extrakt g in 100 cc
1,0500	13,13	1,0710	18,66	1,0920	24,24
1,0510	13,39	1,0720	18,93	1,0930	24,51
1,0520	13,66	1,0730	19,19	1,0940	24,78
1,0530	13,92	1,0740	19,46	1,0950	25,05
1,0540	14,18	1,0750	19,72	1,0960	25,31
1,0550	14,44	1,0760	19,99	1,0970	25,58
1,0560	14,71	1,0770	20,25	1,0980	25,85
1,0570	14,97	1,0780	20,52	1,0990	26,11
1,0580	15,23	1,0790	20,78	1,1000	26,38
1,0590	15,50	1,0800	21,05	1,1010	26,65
1,0600	15,76	1,0810	21,32	1,1020	26,92
1,0610	16,02	1,0820	21,58	1,1030	27,18
1,0620	16,29	1,0830	21,85	1,1040	27,45
1,0630	16,55	1,0840	22,11	1,1050	27,72
1,0640	16,82	1,0850	22,38	1,1060	27,99
1,0650	17,08	1,0860	22,65	1,1070	28,22
1,0660	17,34	1,0870	22,91	1,1080	28,48
1,0670	17,61	1,0880	23,18	1,1090	28,75
1,0680	17,87	1,0890	23,44	1,1100	29,02
1,0690	18,14	1,0900	23,71		
1,0700	18,40	1,0910	23,98		

man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet beide und verascht sie vollständig. Wenn die Asche weiss geworden ist, giesst man die filtrierte Lösung in die Platinschale zurück, verdampft dieselbe zur Trockne, benetzt den Rückstand mit einer Lösung von Ammoncarbonat, glüht ganz schwach, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

b. Enthält der Wein 4 g oder mehr Extrakt in 100 cc, so verdampft man 25 cc des Weines in einer geräumigen Platinschale und verkohlt den Rückstand sehr vorsichtig; die stark aufgeblähte Kohle wird in der vorher beschriebenen Weise weiter behandelt.

5. Bestimmung der Phosphorsäure.

50 cc Wein werden in einer Platinschale mit 0,5—1 g eines Gemisches aus 1 T. Salpeter und 3 T. Soda versetzt und zur dickflüssigen Beschaffenheit verdampft. Der Rückstand wird verkohlt, die Kohle mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, der Auszug abfiltriert, die Kohle wiederholt ausgewaschen und schliesslich samt dem Filter verascht. Die Asche wird mit Salpetersäure befeuchtet, mit heissem Wasser aufgenommen und zu dem Auszuge in ein Becherglas (von 200 cc Inhalt) filtriert. In dieser Lösung wird die Phosphorsäure mittelst der Molybdänmethode bestimmt; als P_2O_5 zu berechnen.

6. Bestimmung des Chlors.

Man lässt 50 cc Wein aus einer Pipette in ein Becherglas

fließen, macht ihn mit einer Lösung von Natriumcarbonat alkalisch und erwärmt das Gemisch mit aufgedecktem Uhrglase bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung. Den Inhalt des Becherglases bringt man in eine Platinschale und verascht, wie bei 4. In der Asche bestimmt man das Chlor mit Silbernitrat; als Cl oder NaCl zu berechnen.

7. Bestimmung der Schwefelsäure in Rotweinen.
50 cc werden in einem Becherglase mit Salzsäure angesäuert und auf einem Drahtnetze bis zum beginnenden Kochen erhitzt; dann fällt man in bekannter Weise die Schwefelsäure als Baryumsulfat. (Das Sulfat wird nach dem Glühen mit etwas Schwefelsäure abgeraucht.) Berechnung als SO_3 , bezw. K_2SO_4 .

8. Bestimmung der freien Säuren.
25 cc Wein werden bis zum beginnenden Sieden erhitzt und die heisse Flüssigkeit mit einer Alkalilauge, welche nicht schwächer als $\frac{1}{4}$ normal ist, titriert. Wird Normallauge verwendet, so müssen Buretten von 10 cc Inhalt benutzt werden, welche die Abschätzung von $\frac{1}{10}$ cc gestatten. Der Sättigungspunkt wird durch Tüpfeln auf empfindlichem violettem Lackmuspapier festgestellt; dieser Punkt ist erreicht, wenn ein auf das trockne Lackmuspapier aufgesetzter Tropfen keine Rötung mehr hervorruft. Die freien Säuren sind als Weinsteinsäure zu berechnen. — 1 cc Normallauge = 0,075 g Weinsäure.

9. Bestimmung der flüchtigen Säure.
Man bringt 50 cc Wein in einen Rundkolben von 200 cc Inhalt und verschliesst den Kolben durch einen Gummistopfen mit 2 Durchbohrungen; durch die erste Bohrung führt ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes, dünnes, unten fein ausgezogenes, oben stumpfwinkelig umgebogenes Glasrohr, durch die zweite ein Destillationsaufsatz mit einer Kugel, welcher zu einem *Liebig'schen* Kühler führt. Als Destillationsvorlage dient eine 300 cc fassende Flasche mit Marke für 200 cc. Die flüchtigen Säuren werden mit Wasserdampf überdestilliert. Durch Erhitzen des Destillierkolbens engt man auf 25 cc ein und erhält dann auf dieser Menge, bis 200 cc übergegangen sind. Man versetzt das Destillat mit Phenolphthaleïn und titriert mit Alkali. Die flüchtigen Säuren sind als Essigsäure zu berechnen. — 1 cc Normalalkali = 0,060 g Essigsäure.

10. Berechnung der nichtflüchtigen Säure.
Bedeutet:

- a. die Gramme freie Säure in 100 cc (Weinsäure)
 - b. " " flüchtige " " " (Essigsäure),
- so enthalten 100 cc Wein
- $$x = (a - 1,25b) \text{ Gramm nichtflüchtige Säure (Weinsäure).}$$

11. Bestimmung des Glycerins.

- a. In Weinen mit weniger als 2 g Zucker in 100 cc.
Man dampft 100 cc in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf ca. 10 cc ein, versetzt den Rückstand mit

etwa 1 g Quarzsand und soviel Kalkmilch von 40% Kalkhydrat, dass auf je 1 g Extrakt 1,5—2 cc Kalkmilch kommen, und verdampft fast bis zur Trockne. Der feuchte Rückstand wird mit etwa 50 cc Alkohol (96 Vol. %) versetzt, die an der Wand der Schale haftende Masse mit einem Porzellanspatel losgelöst und mit einem kleinen Pistill unter Zusatz kleiner Mengen Alkohol zu einem feinen Brei zerrieben. Spatel und Pistill werden mit Alkohol abgespült. Unter beständigem Umrühren erhitzt man die Schale auf dem Wasserbade bis zum Beginn des Siedens und giesst die trübe alkoholische Flüssigkeit durch einen kleinen Trichter in ein 100 cc-Kölbchen. Der in der Schale zurückbleibende pulverige Rückstand wird unter Umrühren mit 10—12 cc Alkohol wiederum heiss ausgezogen, der Auszug in das Kölbchen gegeben u. s. f., bis die Menge der Auszüge etwa 95 cc beträgt; der Rückstand bleibt in der Schale. Dann spült man das Trichterchen auf dem Kölbchen mit Alkohol ab, kühlt auf 15° ab und verdünnt mit Alkohol auf 100 cc. Nach tüchtigem Umschütteln filtriert man durch ein Faltenfilter in einen graduierten Cylinder. 90 cc des Filtrat werden in einer Porzellanschale auf dem heissen Wasserbade (unter Vermeidung des lebhaften Siedens des Alkohols) eingedampft. Der Rückstand wird in kleinen Mengen absoluten Alkohols aufgenommen, die Lösung in einen eingeteilten Cylinder mit Stopfen gegossen und mit kleinen Mengen abs. Alkohols nachgespült, bis die alkoh. Lösung genau 15 cc beträgt. Zu der Lösung setzt man dreimal je 7,5 cc absoluten Aether und schüttelt nach jedem Zusatz tüchtig durch. Der verschlossene Cylinder bleibt bis zur Klärung stehen; dann giesst man die Lösung in ein Wäggläschen mit eingeriebenen Stopfen. Nachdem man den Glascylinder mit etwa 5 cc einer Mischung von 2 Vol. abs. Alkohol und 3 Vol. abs. Aether nachgewaschen hat, verdunstet man die Lösung auf einem heissen, aber nicht kochenden Wasserbade, wobei wallendes Sieden der Lösung zu vermeiden ist. Das Wäggläschen mit dem dickflüssigen Rückstand trocknet man 1 Stunde im Wassertrockenschrank, lässt im Exsiccator erkalten und wägt. — Die gef. Glycerinmenge ist mit 1,111 zu multiplizieren.

b. In Weinen mit 2 g und mehr Zucker in 100 cc.
50 cc Wein werden in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt und mit 1 g Quarzsand und so lange mit kleinen Mengen Kalkmilch versetzt, bis die dunkler gewordene Mischung wieder eine hellere Farbe und einen laugenhaften Geschmack angenommen hat. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln erwärmt. Nach dem Erkalten setzt man 100 cc Alkohol von 96 Vol. % zu, lässt den Niederschlag absitzen, filtriert die alkoholische Lösung ab und wäscht den Niederschlag mit Alkohol aus. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand nach a weiter behandelt. — Die gef. Glycerinmenge ist mit 2,222 zu multi-

plizieren.

12. Bestimmung des Zuckers.

Die Bestimmung des Zuckers geschieht gewichtsanalytisch mit *Fehling'scher* Lösung.

Erforderliche Lösungen:

1. Kupfersulfatlösung: 69,278 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ im Liter.

2. Alkalische Seignettesalzlösung: 346 g Seignettesalz; 103,2 g NaOH im Liter; durch Asbest filtriert.

Vorbereitung des Weins. Zunächst wird der annähernde Zuckergehalt des zu untersuchenden Weines ermittelt, indem man von dem Extraktgehalt desselben die Zahl 2 abzieht. Weine, die hienach höchstens 1 g Zucker enthalten, werden unverdünnt verwendet; zuckerreichere Weine sind zu verdünnen, und zwar giebt die Zahl Extrakt weniger 2 (abgerundet) an, wie weit. Hätte z. B. ein Wein 4,77 g Extrakt in 100 cc, so wäre der Wein, entsprechend der Differenz 2,77, aufs Dreifache zu verdünnen.

Ausführung: 100 cc Wein, bez. verdünnter Wein werden in einem 100 cc-Kölbchen abgemessen, in einer Porzellanschale mit Alkali neutralisiert und im Wasserbade auf ca. 25 cc eingedampft. Behufs Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff fügt man zu dem entgeisteten Rückstande, sofern es sich um Rotweine (oder erhebliche Mengen Gerbstoff enthaltende Weissweine) handelt, 5–10 g gereinigte Tierkohle, rührt das Gemisch unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Glasstabe gut um und filtriert in das Messkölbchen zurück. Die Tierkohle wäscht man mit heissem Wasser sorgfältig aus, bis das Filtrat nach dem Erkalten nahezu 100 cc beträgt. Man versetzt dasselbe sodann mit 3 Tropfen einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat, schüttelt um und füllt die Mischung bei 15° auf 100 cc auf. Entsteht durch den Zusatz von Natriumcarbonat eine Trübung, so lässt man die Mischung 2 Stunden stehen und filtriert sie dann. Das Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckers.

An Stelle von Tierkohle kann zur Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff auch Bleiessig genommen werden: 160 cc Wein werden, wie oben, neutralisiert und entgeistet; der entgeistete Rückstand wird auf das ursprüngliche Volum ergänzt. Man fällt mit 16 cc Bleiessig und filtriert. Zu 88 cc des Filtrates giebt man 8 cc gesättigter Natriumcarbonatlösung und filtriert. Das Filtrat dient zur Bestimmung; bei der Berechnung ist die Vermehrung um $\frac{1}{5}$ zu berücksichtigen.

a. Bestimmung des Invertzuckers. In einer vollkommen glatten Porzellanschale werden 25 cc Kupfersulfatlösung, 25 cc Seignettesalzlösung und 25 cc Wasser gemischt und auf einem Drahtnetz zum Sieden erhitzt. In die siedende Mischung lässt man aus einer Pipette 25 cc des vorbereiteten Weines fließen und kocht nach dem Wiederbeginn des lebhaften Aufwallens noch genau 2 Minuten. Filtration etc. wie

pag. 97 beschrieben. — Zur Berechnung dient bis 90 mg Kupfer die *Allihn'sche* Tabelle (pag. 98), von 90 mg an die hier gegebene Tabelle von *Wein*.

Invertzuckertabelle nach *Wein*.

Kupfer	Invertzucker	Kupfer	Invertzucker	Kupfer	Invertzucker
mg	mg	mg	mg	mg	mg
90	46,9	205	109,1	320	175,6
95	49,5	210	111,9	325	178,6
100	52,1	215	114,7	330	181,6
105	54,8	220	117,5	335	184,7
110	57,5	225	120,4	340	187,8
115	60,1	230	123,2	345	190,8
120	62,8	235	126,0	350	193,8
125	65,5	240	128,9	355	196,8
130	68,1	245	131,8	360	199,8
135	70,8	250	134,6	365	203,0
140	73,5	255	137,5	370	206,1
145	76,1	260	140,4	375	209,2
150	78,9	265	143,2	380	212,4
155	81,6	270	146,1	385	215,5
160	84,3	275	149,0	390	218,7
165	87,0	280	151,9	395	221,8
170	89,7	285	154,9	400	224,9
175	92,4	290	157,8	405	228,6
180	95,2	295	160,8	410	232,1
185	97,8	300	163,8	415	235,7
190	100,6	305	166,8	420	239,2
195	103,4	310	169,7	425	242,7
200	106,3	315	172,7	430	246,3

b. Bestimmung des Rohrzuckers. Man misst 50 cc des vorbereiteten Weines in ein Kölbchen von 100 cc Inhalt, neutralisiert genau mit Salzsäure, fügt sodann 5 cc einer 1%igen Salzsäure hinzu und erhitzt die Mischung eine halbe Stunde im siedenden Wasserbade. Dann neutralisiert man die Flüssigkeit genau, dampft sie im Wasserbade etwas ein, macht sie mit einer Lösung von Natriumcarbonat schwach alkalisch und filtriert sie durch ein kleines Filter in ein 50 cc-Kölbchen, das man durch Nachwaschen bis zur Marke füllt. In 25 cc wird, wie oben, der Invertzucker bestimmt. — Man rechnet wie oben Invertzucker aus; von der erhaltenen Menge subtrahiert man den bei a bestimmten, schon ursprünglich vorhandenen Invertzucker; der Rest wird durch Multiplikation mit 0,95 auf den ursprünglich vorhandenen, nun als Invertzucker bestimmten Rohrzucker umgerechnet.

13. Polarisation.

Zur Prüfung des Weines auf sein Verhalten gegen das polarisierte Licht sind nur grosse, genaue Apparate zu verwenden, an denen noch Zehntelgrade abgelesen werden können. Die Ergebnisse der Prüfung sind in Winkelgraden, bezogen auf eine 200 mm lange Schicht des ursprünglichen

Weines, anzugeben. Die Polarisation ist bei 15° auszuführen.

Ausführung: a. Bei Weissweinen. 60 cc Weisswein werden mit Alkali neutralisiert, im Wasserbade auf $\frac{1}{3}$ eingedampft, auf das ursprüngliche Mass wieder aufgefüllt und mit 3 cc Bleiessig versetzt; der entstandene Niederschlag wird abfiltriert. Zu 31,5 cc des Filtrates setzt man 1,5 cc einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat oder einer bei 20° gesättigten Lösung von Natriumsulfat, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und polarisiert das Filtrat. Der von dem Wein eingenommene Raum ist durch die Zusätze um $\frac{1}{10}$ vermehrt worden, worauf Rücksicht zu nehmen ist.

b. Bei Rotweinen. 60 cc werden wie oben eingedampft und wieder ergänzt; dann giebt man 6 cc Bleiessig zu, filtriert, setzt zu 33 cc des Filtrates 3 cc Natriumcarbonat- oder Sulfatlösung, filtriert und polarisiert. Volumvermehrung = $\frac{1}{5}$!

Gelingt die Entfärbung mit Bleiessig nicht vollständig, so ist mit Tierkohle zu entfärben. 50 cc Wein werden im Messkölbchen abgemessen, dann neutralisiert und auf 25 cc abgedampft; nun giebt man 5–10 g gereinigte Tierkohle zu, rührt unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Glasstabe gut um und filtriert die Flüssigkeit ab. Die Tierkohle wäscht man so lange mit heissem Wasser sorgfältig aus, bis je nach der Menge des in dem Wein enthaltenen Zuckers das Filtrat 75–100 cc beträgt. Man dampft auf 30–40 cc auf dem Wasserbade ein, filtriert den Rückstand in das Messkölbchen zurück, wäscht nach und füllt auf 50 cc auf. Das Filtrat wird polarisiert; Verdünnung findet bei dieser Vorbereitung nicht statt.

14. Nachweis des unreinen Stärkezuckers durch Polarisation.

a. Hat man bei **12** höchstens 0,1 g reduzierenden Zucker in 100 cc Wein gefunden und dreht der Wein nach **13** nach links oder gar nicht oder höchstens $0,3^{\circ}$ nach rechts, so ist dem Weine unreiner Stärkezucker nicht zugesetzt worden.

b. Hat man bei **12** höchstens 0,1 g reduzierenden Zucker gefunden und dreht der Wein mehr als $0,3^{\circ}$ bis höchstens $0,6^{\circ}$ nach rechts, so ist die Möglichkeit des Vorhandenseins von Dextrin im Wein zu berücksichtigen, vgl. **15**; ferner ist nach **14 d** auf die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers zu prüfen.

c. Hat man bei **12** höchstens 0,1 g Gesamtzucker gefunden und dreht der Wein mehr als $0,6^{\circ}$ nach rechts, so ist zunächst nach **15** auf Dextrin zu prüfen. Ist dieser Stoff vorhanden, so prüft man nach **14 d** auf Stärkezucker; ist Dextrin nicht vorhanden, so enthält der Wein die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers.

d. Hat man nach 12 mehr als 0,1 g Gesamtzucker in 100 cc Wein gefunden, so weist man den Zusatz unreinen Stärkezuikers auf folgende Weise nach:

α) 210 cc Wein werden im Wasserbade auf $\frac{1}{3}$ eingedampft; der Verdampfungsrückstand wird mit soviel Wasser versetzt, dass die verdünnte Flüssigkeit nicht mehr als 15 % Zucker enthält; die verdünnte Flüssigkeit wird in einem Kölbchen mit etwa 5 g gärkräftiger Bierhefe, die optisch aktive Bestandteile nicht enthält, versetzt und solange bei 20—25° stehen gelassen, bis die Gärung beendet ist.

β) Die vergorene Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen 20%iger Kaliumacetatlösung versetzt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter Zusatz von Quarzsand zu einem dünnen Syrup verdampft. Zu dem Rückstande setzt man unter beständigem Umrühren allmählich 200 cc Alkohol (90 Vol. %). Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird der alkoholische Auszug in einen Kolben filtriert, Rückstand und Filter mit wenig Alkohol gewaschen und der Alkohol grösstenteils abdestilliert. Der Rest des Alkohols wird verdampft und der Rückstand durch Wasserzusatz auf etwa 10 cc gebracht. Hiezu setzt man 2—3 cc gereinigte, in Wasser aufgeschlemmte Tierkohle, rührt wiederholt kräftig um, filtriert die entfärbte Flüssigkeit in einen kleinen eingeteilten Cylinder und wäscht die Tierkohle mit heissem Wasser aus, bis das auf 15° abgekühlte Filtrat 30 cc beträgt.

Zeigt dasselbe bei der Polarisation eine Rechtsdrehung von mehr als 0,5°, so enthält der Wein die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuikers. — Beträgt die Drehung gerade + 0,5° oder nur wenig über oder unter dieser Zahl, so wird die Tierkohle aufs neue mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das auf 15° abgekühlte Filtrat 30 cc beträgt. Die bei der Polarisation dieses Filtrates gefundene Rechtsdrehung wird der zuerst gefundenen hinzugezählt. Wenn das Ergebnis der zweiten Polarisation mehr als den fünften Teil der ersten beträgt, muss die Kohle noch ein drittes Mal mit 30 cc heissem Wasser ausgewaschen und das Filtrat polarisiert werden.

15. Nachweis von arabischem Gummi und Dextrin.

Man versetzt 4 cc Wein mit 10 cc Alkohol (96 Vol. %). Entsteht hiebei nur eine geringe Trübung, welche sich in Flocken absetzt, so ist weder Gummi noch Dextrin anwesend. Entsteht dagegen ein klumpiger, zäher Niederschlag, der zum Teil zu Boden fällt, zum Teil an den Wandungen des Gefässes hängen bleibt, so muss der Wein nach folgendem Verfahren geprüft werden.

100 cc Wein werden auf etwa 5 cc eingedampft und unter Umrühren so lange mit Alkohol (90 Vol. %) versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach zwei Stunden filtriert man den Niederschlag ab, löst ihn in ca. 30 cc Wasser und

führt die Lösung in ein Kölbchen von etwa 100 cc Inhalt über. Man fügt 1 cc Salzsäure (1,12 sp. G.) hinzu, verschliesst das Kölbchen mit einem Stopfen, durch welchen ein 1 m langes Rohr führt, und erhitzt das Gemisch 3 Stunden im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Sodalösung alkalisch gemacht, auf ein bestimmtes Mass verdünnt und der entstandene Zucker nach 12 bestimmt. Der Zucker ist aus zugesetztem Dextrin oder arabischem Gummi gebildet worden; Weine ohne diese Zusätze geben, in der beschriebenen Weise behandelt, höchstens Spuren einer Zuckerreaktion.

16. Schätzung des Gerbstoffgehaltes.

In 100 cc des von Kohlensäure befreiten Weines werden gegebenen Falls die freien Säuren mit einer titrierten Alkalilösung bis auf 0,5 g in 100 cc Wein abgestumpft. Nach Zugabe von 1 cc einer 40%igen Natriumacetatlösung lässt man eine 10%ige Eisenchloridlösung tropfenweise solange hinzufließen, als noch Niederschlag entsteht. 1 Tropfen = 0,05 g Gerbstoff.

17. Nachweis von Saccharin; Dulcin.

In 100 cc Wein ist Saccharin nachzuweisen nach der bei Bier besprochenen Methode; die Behandlung mit Kupfernitrat fällt weg! — Dulcin wird wie bei Bier nachgewiesen.

18. Nachweis von Salicylsäure.

Ausschütteln von 50 cc Wein mit 50 cc Aetherpetroläther; vgl. Bier.

19. Prüfung auf Teerfarbstoffe.

Rotweine sind stets auf Teerfarbstoffe zu prüfen.

a. Prüfung mittelst eines Wollfadens: 50 cc Wein werden mit Fäden von weisser, entfetteter Wolle 10 Minuten gekocht. Man nimmt die Wolle heraus und wäscht mit Wasser aus. Durch den natürlichen Wein werden die Fäden höchstens schwach rötlich gefärbt; eine Reihe von Teerfarbstoffen, besonders Azofarbstoffe, geben mehr oder weniger intensiv rote Färbungen. (*Strohmeyer, Arata.*) Sind die Wollfäden gefärbt, so trocknet man sie und übergiesst mit einigen Tropfen konzent. Schwefelsäure; bei Gegenwart von Azofarbstoffen treten lebhaftere Färbungen auf.

b. Prüfung mit gelbem Quecksilberoxyd. 10 cc Wein werden mit 0,2 g gelbem Quecksilberoxyd kräftig geschüttelt. Ebenso schüttelt man eine zweite Portion des Weines, nachdem man erhitzt hat. Pflanzenfarbstoffe (sowie Cochenille) werden gefällt oder entfärbt; die meisten Teerfarbstoffe werden nicht gefällt, geben sich also zu erkennen. (Bei sehr dunkelgefärbtem Wein ist etwas mehr Quecksilberoxyd zu nehmen!)

c. Prüfung durch Ausschütteln. a) Ausschütteln des Weines mit Aether direkt und nach Zusatz von Ammoniak lässt manche Teerfarbstoffe in den Aether übergehen. —

Zum Nachweis von Fuchsin in geringen Mengen konzentriert man nach *Wartha* 150—200 cc Wein auf $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{5}$, bringt den Rückstand noch warm in einen Stöpselcylinder, giebt Ammoniak und dann 20—30 cc Aether zu. Der Cylinder wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt, dann die Aetherschicht in ein Schälchen abfiltriert. Man giebt 2 Fädchen reiner Wolle (von 2—4 cm Länge) in das Schälchen und lässt den anfangs farblosen Aether verdunsten. Ist Fuchsin vorhanden, so färbt sich der Faden rosa bis rot; die Färbung verschwindet sowohl bei Zusatz von Ammoniak, als auch von Salzsäure.

β) Ausschütteln mit Amylalkohol. 20 cc Wein werden mit 10 cc Bleiessig versetzt, die Mischung etwas erwärmt und gut durchgeschüttelt. Man filtriert, setzt zum Filtrat 2 cc Amylalkohol und schüttelt wieder. Ist der Amylalkohol farblos, so sind keine grösseren Mengen von Fuchsin vorhanden. Ist er rot gefärbt, so versetzt man Proben desselben mit Ammoniak und Salzsäure; bei Gegenwart von Fuchsin tritt Entfärbung ein. — Zur Prüfung auf Säurefuchsin schüttelt man in essigsaurer Lösung aus.

20. Bemerkungen.

Bezüglich der Beurteilung von Weinen muss hier auf die betr. Lehrbücher der Wein- und Nahrungsmittelanalyse, sowie auf die einschlägigen Reichsbestimmungen verwiesen werden. Nur bezüglich der nach dem Arzneibuche zulässigen Weine sei die Fassung des Artikels Vinum gegeben:

Vinum. „Das durch Gärung aus dem Saft der Weintrauben hergestellte Getränk, unverfälscht und von guter Beschaffenheit.“

„Die Untersuchung und Beurteilung des Weines richtet sich nach den jeweils geltenden, allgemeinen, gesetzlichen Bestimmungen und den dazu ergangenen Ausführungsverordnungen, unbeschadet der nachstehenden Forderungen.“

„Der Gehalt des Weines an Schwefelsäure darf in 100 cc Flüssigkeit nicht mehr betragen, als 0,2 g Kaliumsulfat entspricht.“ (Nicht mehr als 0,092 g SO^3 !)

„Xeres und andere Südweine, z. B. Madeira, Marsala, Gold-Malaga, Gelber Portwein, Trockenweine Ungarns, Syriens, Griechenlands, des Kaplandes und anderer Weinbaugebiete sollen in 100 cc nicht weniger als 11 g und nicht mehr als 16 g Alkohol, sowie nicht mehr als 8 g Extrakt einschliesslich des Zuckers enthalten.“

Bier.

1. Bestimmung des spez. Gewichtes.

Da die zu den einzelnen Bestimmungen dienenden Biermengen gemessen werden, die Resultate aber in Gewichtsprozenten anzugeben sind, ist thunlichste Befreiung des

Bieres von Kohlensäure und die Bestimmung des spez. Gewichts bei jeder Bieruntersuchung nötig.

Zur Entfernung der Kohlensäure bringt man das Bier in einen nur bis zur Hälfte damit anzufüllenden Kolben und schüttelt, sobald das Bier Zimmertemperatur angenommen hat, solange kräftig, bis bei wiederholtem Schütteln des mit der Hand verschlossenen Kolbens kein Druck mehr wahrnehmbar ist. Hierauf filtriert man das Bier durch ein trockenes Faltenfilter.

Die Bestimmung des spez. Gew. erfolgt mittelst (langhalsigen, am Halse mit Skala versehenen) Pyknometers oder der grossen *Westphal'schen* Wage (mit Reiter für die 4. Dezimale) bei 15° C.

2. Bestimmung des Extraktes. (Extraktrestes.)

75 cc Bier, deren Gewicht auf der Wage zuvor genau festgestellt ist, werden in einem Schälchen oder Bechergläschen auf der Asbestplatte unter Vermeidung des Kochens auf 25 cc eingedampft und nach dem Erkalten genau auf das ursprüngliche Gewicht gebracht.

Von der sorgfältig gemischten Flüssigkeit wird (wie bei 1) das spez. Gewicht genommen und aus der *Windisch'schen* Tabelle zur Ermittlung des Zuckergehaltes wässriger Zuckerlösungen bei 15° die Extraktmenge entnommen. (S. Tabelle pag. 150.)

(Bei der vorgeschriebenen Entgeistung ist die Temperatur so zu regulieren, dass Ausscheidungen von Extraktbestandteilen vermieden werden.)

3. Bestimmung des Alkohols.

Der Alkohol wird durch Destillation des Bieres bestimmt. Als Vorlage bedient man sich dabei des langhalsigen, am Halse mit Skala versehenen Pyknometers für etwa 50 cc. Der Rauminhalt ist für jeden Grad der Skala genau kalibriert.

Von 75 cc Bier wird soviel in dieses Pyknometer überdestilliert, dass das Destillat in dem Halse ungefähr in die Mitte der Skala reicht, dann wird auf 15° temperiert, gewogen und für das spez. Gewicht aus der Tafel zur Ermittlung des Alkoholgehaltes von Alkoholwassermischungen aus dem spez. Gewicht von *Windisch* der Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten entnommen. (Siehe Tabelle pag. 149.)

Bezeichnet man mit D das Gewicht des alkoholischen Destillates, mit d dessen Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten, mit s das spez. Gewicht des Bieres, so ist für 75 cc Bier der Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten

$$A = \frac{D d}{75 \cdot s}$$

4. Ursprünglicher Extraktgehalt der Würze.

Annähernd wird dieser erhalten durch Verdoppelung der gefundenen Gewichtsprocente Alkohol (A) und Addierung zum gefundenen Extraktgehalt (E) des Bieres. Da dieses Ver-

fahren nicht genau ist, soll der Extraktgehalt der ursprünglichen Würze E^1 aus der Formel

$$E^1 = \frac{100 (E + 2,0665 A)}{100 + 1,0665 A}$$

berechnet werden.

(Zieht man von dem Werte $E + 2A$ nach *Holzner*

0,3 % bei 13 %igen Würzen

0,2 " " 12 " " "

0,1 " " 10 " " "

ab, so erhält man für den Stammwürzegehalt E^1 fast dieselben Werte, wie die aus obiger Formel berechneten.)

5. Vergärungsgrad.

Man bezeichnet als Vergärungsgrad (V) die von 100 Gewichtsteilen des ursprünglichen Würzeextraktes durch Hefe vergorene Extraktmenge.

$$V = 100 \left(1 - \frac{E}{E^1}\right)$$

6. Zuckerbestimmung.

Die Bestimmung ist in dem entkohlensäurten und entsprechend (1:5) verdünnten Bier nach dem von *Wein* für Maltose gegebene Verfahren vorzunehmen. Man bringt 50 cc *Fehling'sche* Lösung in eine Porzellanschale, erhitzt zum Kochen, lässt aus der Pipette 25 cc des verdünnten Bieres zufließen und erhält die Mischung genau 4 Minuten im Sieden. Das Kupferoxydul wird, wie pag. 97 angegeben, filtriert u. s. w. und als Kupfer gewogen. Das Kupfer wird nach folgender Tabelle auf Maltose umgerechnet. (Die gefundene

Maltosetabelle nach *Wein*.

Kupfer	Maltose	Kupfer	Maltose	Kupfer	Maltose
mg	mg	mg	mg	mg	mg
30	25,3	125	108,9	220	193,9
35	29,6	130	113,4	225	198,4
40	33,9	135	117,9	230	202,9
45	38,3	140	122,4	235	207,4
50	42,6	145	126,9	240	211,8
55	47,0	150	131,4	245	216,3
60	51,3	155	135,9	250	220,8
65	55,7	160	140,4	255	225,3
70	60,1	165	144,9	260	229,8
75	64,5	170	149,4	265	234,3
80	68,9	175	153,8	270	238,8
85	73,2	180	158,3	275	243,3
90	77,7	185	162,7	280	247,8
95	82,1	190	167,2	285	252,2
100	86,6	195	171,6	290	256,6
105	91,0	200	176,1	295	261,1
110	95,5	205	180,5	300	265,5
115	99,9	210	185,0		
120	104,4	215	189,5		

Maltosemenge wird stets zu hoch sein, da auch die Dextrine etwas reduzieren.

7. Dextrinbestimmung.

Man giebt zu 50 cc des aufs Fünffache verdünnten Bieres (s. o.) 15 cc Salzsäure (1,125 spez. Gew.) und erhitzt 3 Stunden lang im siedenden Wasserbad am Rückflusskühler, um das Dextrin zu invertieren. Die Flüssigkeit wird mit Natronlauge neutralisiert und auf 250 oder 300 cc aufgefüllt. In dieser Flüssigkeit bestimmt man nach *Allihn* die Dextrose (vgl. pag. 97).

Von der gefundenen Dextrosemenge ist die der gefundenen Maltose entsprechende Menge Dextrose (Maltose $\times \frac{20}{19} =$ Dextrose) in Abzug zu bringen; der Rest giebt mit 0,925 multipliziert das Dextrin.

8. Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl*.

Man giebt 20—25 cc Bier in einen ca. 150 cc fassenden Rundkolben aus gut gekühltem Kaliglas mit nicht zu kurzem Halse, versetzt mit 1—2 Tropfen konz. Schwefelsäure und dampft ein. Zum Rückstande giebt man 20 cc reiner konz. Schwefelsäure, setzt 0,7 g Quecksilberoxyd zu und mischt durch Umschütteln. Die Oeffnung des Kölbchens wird mit einer lose aufsitzenden, mit Stiel versehenen Glaskugel bedeckt und dasselbe auf einem passenden Stativ in schräger Lage zuerst gelinde, später bis zum Sieden der Schwefelsäure erhitzt. Anfangs tritt unter Aufblähen Verkohlung, hierauf reichliche Bildung von schwefliger Säure ein. Die Erhitzung ist solange fortzusetzen, dass die Flüssigkeit klar und farblos geworden ist. (Dauert etwa 3—4 Stunden.)

Der Stickstoff ist nun als Ammoniak, z. T. mit Quecksilber zu amidartigen Körpern verbunden, vorhanden. Man lässt erkalten, giesst den Inhalt des Kölbchens in eine 5—600 cc fassende Kochflasche ab, spritzt die Glaskugel und das Kölbchen mit Wasser nach und giebt zu der erkalteten, ca. $\frac{1}{4}$ l betragenden Flüssigkeit 80 cc Natronlauge von 1,35 spez. Gew., 25 cc Schwefelkaliumlösung (40 g Kalium sulfuraturn de puratum im Liter) und einige Körnchen geraspeltetes Zink und destilliert sofort das Ammoniak in eine Vorlage mit 15—20 cc Normalschwefelsäure in bekannter Weise ab. Man titriert, wenn ca. 120 cc der Flüssigkeit übergegangen sind, mit $\frac{1}{2}$ Normallauge zurück und berechnet aus den erhaltenen Daten das Ammoniak, resp. den Stickstoff.

9. Säurebestimmung.

20 cc Bier werden mit $\frac{1}{10}$ Normallauge titriert unter Verwendung von Lackmus als Indikator. Die Säure wird in CC Normalalkali pro 100 cc Bier angegeben.

10. Asche.

30—50 cc Bier werden in einer Platinschale eingedampft und eingeäschert.

11. Phosphorsäure.

50—100 cc Bier werden unter Zusatz von etwas Barytwasser eingedampft und eingeäschert. Lösen der Asche in Salpetersäure und Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

12. Schweflige Säure (Zusatz von Monocalciumsulfid).

200 cc Bier werden nach dem Zusatz von etwas Phosphorsäure im Kohlensäurestrom in eine Jodjodkaliumlösung enthaltende Vorlage bis auf $\frac{1}{3}$ abdestilliert. Das noch durch Jod gefärbte Destillat wird mit Salzsäure angesäuert, erwärmt und die aus der schwefligen Säure entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum quantitativ bestimmt.

13. Nachweis von Salicylsäure.

100 cc Bier werden nach *Roese* mit 5 cc verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit dem gleichen Volum Aether-Petroläther (1:1) ausgeschüttelt. Die Aether-Petrolätherschicht wird in ein trockenes Kölbchen filtriert, der grösste Teil der Aethermischung abdestilliert, der noch heisse Rückstand unter Umschwenken mit 3—4 cc Wasser versetzt und einige Tropfen ganz verdünnter Eisenchloridlösung zugefügt. Man filtriert behufs Entfernung der gebildeten, in Petroläther mit gelber Farbe gelösten Eisenoxydhopfenharzverbindung durch ein angefeuchtetes Filter; bei Anwesenheit von Salicylsäure ist das Filtrat violett gefärbt.

14. Nachweis von Borsäure und Boraten.

Der Nachweis der Borsäure erfolgt nach *Brand* in dem wässerigen Auszuge des zuvor mit verdünnter Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion versetzten, eingedampften und verkohlten Bieres. Die aus mindestens 100 cc durch Auslaugen der Kohle erhaltene alkalische Flüssigkeit wird in einer Platinschale auf 1 cc eingengt, mit verdünnter Salzsäure übersättigt, ein Streifen frisch vorbereitetes Curcumapapier hineingegeben und auf dem Wasserbade eingedampft.

15. Süsstoffe.

1. 500 cc Bier werden nach *Spaeth* zur Bindung der bitter schmeckenden Hopfenbestandteile mit einigen Krystallen Kupfernitrat eingedampft, mit grobem Sand und einigen CC. Phosphorsäure versetzt und mit Aether-Petroläther (1:1) ausgezogen. Der mit wenig verdünnter Lösung von Natriumcarbonat aufgenommene Rückstand lässt noch 0,001 % Saccharin am Geschmack erkennen. Der Nachweis kann in folgender Weise erfolgen:

a. Trocknen und Schmelzen mit Salpeter; Prüfung auf Schwefelsäure. Kann auch nach *Hilger* zur quantitativen Bestimmung benutzt werden.

b. Schmelzen mit Aetznatron; Prüfung auf Salicylsäure. (Nur bei Abwesenheit von Salicylsäure und Tannin verwendbar.)

c. Erhitzen des Rückstandes mit Resorcin und Schwe-

felsäure; man erhält eine im durchfallenden Lichte rötliche Flüssigkeit, die im auffallenden Lichte grün fluoresciert.

2. 500 cc Bier werden unter Zusatz von Bleicarbonat eingengt und der mit Sand vermengte Rückstand wiederholt mit Alkohol von 90% ausgezogen. Die alkoholischen Flüssigkeiten dampft man zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Aether, worauf filtriert wird. Der Rückstand soll fast reines Dulcin (= Phenetolcarbamid) sein, das sich an seinem süßen Geschmack erkennen und durch folgende Reaktionen nachweisen lässt.

a. Nach *Berlinerblau* erhitzt man den ätherischen Rückstand mit Phenol und etwas konz. Schwefelsäure. Nach Zusatz einiger Tropfen Wasser lässt man erkalten und überschichtet die braunrote Flüssigkeit im Reagensglas mit Ammoniak oder Soda: bei Anwesenheit von Dulcin bildet sich eine blaue Zone.

b. Zur Prüfung nach *Jorissen* benutzt man eine Lösung von 1—2 g frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Salpetersäure, der Natronlauge zugesetzt wird, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr ganz löst. Die Flüssigkeit wird auf 15 cc verdünnt und nach dem Absitzen filtriert. Das extrahierte Dulcin (s. o.) wird in 5 cc Wasser suspendiert, mit 2—4 Tropfen des Reagens versetzt und das Gläschen 5—10 Minuten in siedendes Wasser getaucht, wobei schwach violette Färbung eintritt. Auf Zusatz einer geringen Menge Bleisuperoxyd entsteht prachtvoll violette Färbung. (Bei 0,01 g Dulcin noch sehr deutliche, bei 0,001 g sehr schwache Reaktion.)

16. Neutralisation des Bieres mit Soda oder Bicarbonat.

Nach *Spaeth* werden 500 cc Bier mit 100 cc Ammoniak versetzt und nach 4—5 Stunden von dem die an Kalk und Magnesia gebundene Phosphorsäure enthaltenden Niederschläge abfiltriert.

a. Zweimal je 60 cc des Filtrates (= 50 cc Bier) werden eingedampft, verascht und in der Asche die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt.

b. 250 cc des ammoniakalischen Filtrates versetzt man zur Ausfällung der Phosphorsäure mit 25 cc Bleiessig, schüttelt tüchtig und filtriert nach 5—6 Stunden. 200 cc des Filtrates dampft man zur Entfernung des Ammoniaks auf ca. 30—40 cc ein, verdünnt nach dem Erkalten wieder auf 200 cc, giebt einige Tropfen Essigsäure zu und leitet Schwefelwasserstoff ein. Man entfernt den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom und filtriert vom Schwefelblei ab, 150 cc dampft man in einer Platinschale ein und verascht. Die vollkommen weisse Asche wird in Wasser aufgenommen und der Alkaligehalt titrimetrisch bestimmt.

c. Unter der Annahme, dass sämtliche an Kali gebundene

Phosphorsäure als primäres Phosphat im Bier enthalten ist, lässt sich aus der gefundenen Phosphorsäure und dem Alkaligehalt der Zusatz des Neutralisationsmittels berechnen. Da 0,01 der gefundenen Phosphorsäure (P_2O_5) = 0,0191 KH_2PO_4 = 1,4 cc $\frac{1}{10}$ Säure entsprechen, hat man nur die gefundene Phosphorsäure mit 1,4 zu multiplizieren, um die für die normale Bierasche erforderliche Menge $\frac{1}{10}$ Säure zu erhalten. Der Mehrverbrauch entspricht dem zugesetzten Neutralisationsmittel und wird, da fast ausschliesslich Natriumbicarbonat in Betracht kommt, auf dieses berechnet: 1 cc = 0,00837 g $NaHCO_3$.

Die gefundene Menge Neutralisationsmittel entspricht der geringsten zugesetzten Quantität; ist meist zu niedrig.

Branntwein: Prüfung auf Fuselgehalt.

Nächst der wohl als bekannt vorauszusetzenden Bestimmung des spez. Gewichtes zur Ermittlung der Alkoholstärke ist die wichtigste Prüfung beim Trinkbranntwein die Bestimmung des Fuselölgehaltes.

Das von *Roese* hierfür gegebene Verfahren beruht auf der Aufnahmefähigkeit des Chloroforms für Alkohol und seine höheren Homologen, speziell Amylalkohol. Schüttelt man Chloroform mit wässerigem Aethylalkohol, so ist die Volumzunahme des Chloroforms eine geringere, als wenn man es mit wässerigem Alkohol, der noch Amylalkohol enthält, durchschüttelt. Aus der Volumzunahme lässt sich der Amylalkohol-, resp. Fuselölgehalt eines Branntweins bestimmen.

Der hierzu erforderliche *Roese-Herzfeld'sche* Schüttelapparat (Abbildung vgl. Technisch-chemische Analyse pag. 97) hat bei 60 cm Länge ca. 180 cc Inhalt. Der unten sphärisch zugeschmolzene Cylinder fasst bis zum ersten Teilstrich der graduierten Röhre 20 cc; er dient zur Aufnahme des Chloroforms. Die nun nach oben folgende enge Röhre fasst 6 cc und ist von 20—26 cc so geteilt, dass je 2 benachbarte Teilstriche ein Volum von 0,05 cc begrenzen; sie stehen je 1,4 mm auseinander, so dass 0,01 cc noch genau abgelesen werden kann. Der obere Teil des Apparates (kugelförmig) fasst ca. 150 cc und ist mit eingeschliffenem Stöpsel zu verschliessen.

Um nun zunächst den eigentlichen Versuch vorzubereiten, stellt man sich aus bestem, reinstem Feinsprit genau 30-volumprozentigen Alkohol her. Die erforderliche Verdünnung ergibt sich aus beigegebener Tabelle, Seite 166.

Die nötigen Bestimmungen des spez. Gew. geschehen mittelst des Pyknometers. Haben mehrere Bestimmungen das spez. Gewicht zu 0,96564 ergeben, so wird der Schüttelapparat in einen Glaszylinder eingesenkt, der Wasser von genau 15° C. enthält, und bis zum Teilstrich 20 mit entwässertem, destillier-

Zu 100 cc Alk. von Vol. %	sind zu- zusetzen cc Wasser	Zu 100 cc Alk. von Vol. %	sind zu- zusetzen cc Wasser	Zu 100 cc Alk. von Vol. %	sind zu- zusetzen cc Wasser
30	0,0	49	64,1	68	129,4
31	3,3	50	67,5	69	132,8
32	6,6	51	70,9	70	136,3
33	10,0	52	74,3	71	139,7
34	13,4	53	77,7	72	143,2
35	16,7	54	81,2	73	146,7
36	20,1	55	84,6	74	150,2
37	23,4	56	88,0	75	153,6
38	26,8	57	91,4	76	157,1
39	30,2	58	94,9	77	160,6
40	33,5	59	98,3	78	164,1
41	36,9	60	101,8	79	167,6
42	40,3	61	105,2	80	171,1
43	43,7	62	108,6	81	174,6
44	47,1	63	112,1	82	178,1
45	50,5	64	115,5	83	181,6
46	53,9	65	119,9	84	185,1
47	57,3	66	122,4	85	188,6
48	60,7	67	125,9		

tem Chloroform von 15° C. gefüllt. (Man bedient sich, damit die Wände des Apparates nicht benetzt werden, eines langen Trichters, der bis fast auf den Boden des Apparates reicht; ein etwaiger Ueberschuss wird mittelst eines langen Glasrohres wieder herausgeschafft.) Steht der untere Rand des Chloroformmeniscus genau auf 20 cc ein, so werden 100 cc des 30%igen Alkohols in einem Messkolben bei 15° C. abgemessen und in den Apparat gebracht. Der Chloroformmeniscus wölbt sich nun nach oben und die beiden Flüssigkeiten bilden scharf getrennte Schichten. Dann wird 1 cc Schwefelsäure (spez. Gew. 1,2857) zugefügt und der Apparat geschlossen. Man hebt ihn nun aus dem Cylinder, so dass die Gesamtflüssigkeit sich in der Birne befindet, schüttelt 150mal kräftig durch, bringt den Apparat wieder in die ursprüngliche Lage und setzt ihn in den Kühlcylinder. Nach wenigen Sekunden senkt sich aus der beim Schütteln entstandenen Emulsion das Chloroform zu Boden, was man durch öfteres Drehen des Apparates um seine Vertikalaxe befördert. Das Wasser des Kühlcylinders ist hierbei konstant auf 15° zu halten. Das Chloroform hat jetzt soviel Alkohol gelöst, als es bei 15° aufzunehmen vermag; nach 10 Minuten wird der Stand des Meniscus abgelesen, der von *Sell* bei 21,64 cc gefunden wurde. Es hatte sich das Chloroform von 20 auf 21,64 ausgedehnt; die relative Steighöhe ist 21,64, die absolute 1,64. Bezeichnet man nun die Steighöhe des reinen 30%igen Alkohols als Basis der Steighöhen, so ist diese 21,64.

Analoge Versuche mit 30%igem Alkohol von bestimmtem Amylalkoholgehalt ergaben die Werte für die Steighöhen, aus denen die folgende Tabelle berechnet ist.

Tabelle zur Ermittlung des Fuselölgehaltes.

Abgelesen CC	Differenz	Vol. % Fuselöl	Abgelesen CC	Differenz	Vol. % Fuselöl
21,64	0,00	0,0000	21,97	0,33	0,2188
21,65	0,01	0,0066	21,98	0,34	0,2255
21,66	0,02	0,0133	21,99	0,35	0,2321
21,67	0,03	0,0199	22,00	0,36	0,2387
21,68	0,04	0,0265	22,01	0,37	0,24535
21,69	0,05	0,0332	22,02	0,38	0,2520
21,70	0,06	0,0398	22,03	0,39	0,2586
21,71	0,07	0,0464	22,04	0,40	0,26524
21,72	0,08	0,05305			
21,73	0,09	0,0597	22,05	0,41	0,2719
21,74	0,10	0,0663	22,06	0,42	0,2785
			22,07	0,43	0,2851
21,75	0,11	0,07294	22,08	0,44	0,2918
21,76	0,12	0,0796	22,09	0,45	0,2984
21,77	0,13	0,0862	22,10	0,46	0,3050
21,78	0,14	0,0928	22,11	0,47	0,3117
21,79	0,15	0,0995	22,12	0,48	0,3183
21,80	0,16	0,1061	22,13	0,49	0,3249
21,81	0,17	0,1127	22,14	0,50	0,3316
21,82	0,18	0,1194			
21,83	0,19	0,1260	22,15	0,51	0,3382
21,84	0,20	0,1326	22,16	0,52	0,3448
			22,17	0,53	0,35144
21,85	0,21	0,1393	22,18	0,54	0,3581
21,86	0,22	0,1459	22,19	0,55	0,3647
21,87	0,23	0,1525	22,20	0,56	0,37134
21,88	0,24	0,15914	22,21	0,57	0,3780
21,89	0,25	0,1658	22,22	0,58	0,3846
21,90	0,26	0,1724	22,23	0,59	0,3912
21,91	0,27	0,17904	22,24	0,60	0,3979
21,92	0,28	0,1857			
21,93	0,29	0,1923	22,25	0,61	0,4045
21,94	0,30	0,1989	22,26	0,62	0,4111
			22,27	0,63	0,4178
21,95	0,31	0,20554	22,28	0,64	0,4244
21,96	0,32	0,2122	22,29	0,65	0,4310

Wendet man neues Chloroform an, so muss man immer zuerst die Basis bestimmen, da man für verschiedene Sorten verschiedene Basis der Steighöhen findet. Die absoluten Steighöhen sind aber, unabhängig von der Basis, für jedes Chloroform konstant.

Die Untersuchung eines Branntweins ist nun folgendermassen zu bewerkstelligen:

In einem Messkolben werden bei 15° genau 200 cc des Branntweins abgemessen und in einen Destillierkolben gegeben, der mit Kühler verbunden ist. Dann wird eine geringe Menge Kalilauge zugefügt, um Aldehyd, Aetherarten, flüchtige Säuren und ätherische Oele unschädlich zu machen, und nun wird nach Zusatz einiger Bimssteinstückchen ca. $\frac{4}{5}$ der

Flüssigkeit abdestilliert in den Messkolben, in dem der Branntwein abgemessen wurde. Das Destillat wird mit Wasser auf 200 cc ergänzt und nach Durchschüttelung auf 15° gekühlt. Dann wird bei 15° genau eingestellt und mittelst Pyknometers das spez. Gewicht bestimmt; aus den *Hegner'schen* Tabellen werden die entsprechenden Alkoholvolumprocente entnommen.

Hat der Branntwein mehr als 30 Vol. % Alkohol, so ergibt sich das zu 100 cc zuzusetzende Wasserquantum aus der *Brix'schen* Verdünnungstabelle (pag. 166). Der Zusatz von Wasser kann auch berechnet werden (ohne Berücksichtigung der Kontraktion) nach der Formel

$$(100 + x) : v = 100 : 30$$

$$x = \frac{10v - 300}{3}$$

Ist der Branntwein alkoholärmer, so ist die zuzusetzende Menge absoluten Alkohols zu berechnen für v = gef. Vol. % des Branntweins:

$$(100 + x) : (v + x) = 100 : 30$$

$$x = \frac{300 - 10v}{7}$$

Man lässt aus einer Burette die berechnete Menge Wasser oder absol. Alkohol zufließen, schüttelt und kühlt auf 15°. — Eine Bestimmung des spez. Gewichts reicht aber nicht aus; man bestimmt deshalb nochmals das spez. Gewicht und korrigiert den Alkohol wiederum.

Nun macht man die Ausschüttelungen mit dem zu untersuchenden Branntwein in der oben besprochenen Weise. (An der Berührungszone zwischen Alkohol und Chloroform bildet sich öfter ein Häutchen; dies lässt sich durch Drehen des Schüttelapparates um seine Vertikalaxe vermeiden.)

Hat man die Steighöhe abgelesen, so entnimmt man aus der Tabelle (pag. 167) den Fuselölgehalt, indem man die festgestellte Basis der Steighöhe von der für den Branntwein beobachteten Steighöhe subtrahiert und in der zweiten Columne die „Differenz“ aufsucht; die nebenstehende Zahl der dritten Columne ist dann der gesuchte Fuselgehalt.

Ist eine Verdünnung des Branntweins mit Wasser oder Alkohol vorausgegangen, so bedarf es noch einer Umrechnung. Es sei f der aus der Tafel entnommene Fuselgehalt, a = Anzahl der CC. Wasser oder Alkohol, die zu 100 cc des Destillates zugesetzt wurden, um das richtige spez. Gewicht zu erhalten. Die f CC. Fuselöl sind in 100 CC. der $(100 + a)$ CC. Flüssigkeit enthalten; bezeichnen wir die Anzahl CC. Fuselöl in den $(100 + a)$ CC. mit x , so haben wir

$$100 : f = (100 + a) : x$$

$$x = \frac{f(100 + a)}{100}$$

Die $(100 + a)$ CC. verdünnten Branntweins entsprechen 100 CC. des ursprünglichen Destillates; die x CC. Fuselöl stammen also aus 100 cc des Branntweins, daher ist x der Volumprozentgehalt des Branntweins an Fuselöl z. B.

$$f = 0,0995, a = 35,7, \text{ daher } x = \frac{0,0995 (100 + 35,7)}{100}$$

= 0,135 %.

Nachweis und Bestimmung von Stärke in Wurstwaren.

Stärke wird qualitativ in bekannter Weise mit Jodlösung nachgewiesen, wobei jedoch zu berücksichtigen, dass die Gewürze ebenfalls Stärke enthalten.

Quantitativ wird die Stärke nach *Mayrhofer* in folgender Weise bestimmt: 10—20 g Wurst werden in einem Becherglase mit 50 cc 8%iger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt und die Auflösung durch Zerdrücken der festen Teile mit einem Glasstabe beschleunigt. In kurzer Zeit ist alles bis auf die Stärke gelöst; man verdünnt alsdann mit dem doppelten oder dreifachen Raumteil heissen 50%igen Alkohols, lässt absitzen, filtriert durch ein stärkefreies Filter, wäscht zweimal mit heisser alkoholischer Kalilauge (8%) und schliesslich solange mit Alkohol aus, bis das Filtrat auf Zusatz von Säure nicht mehr getrübt wird. Das Filter samt Inhalt giebt man darauf in das vorher zum Lösen benutzte Gefäss zurück (es ist daher nicht nötig, den Gesamtrückstand aufs Filter zu bringen) und erwärmt mit 60 cc wässriger Kalilauge (7—8%) unter öfterem Rühren und Reiben mit dem Glasstabe eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten säuert man mit Essigsäure an, bringt den Inhalt des Becherglases samt Filter in ein Messkölbchen, schüttelt gut um und lässt absitzen. Aus dieser Lösung fällt die Stärke auf Alkoholzusatz quantitativ heraus. Einen aliquoten Raumteil, etwa 20—40 cc, versetzt man mit dem doppelten Raumteil Alkohol, sammelt den entstandenen Niederschlag auf einem gewogenen Filter und wäscht solange mit 50%igem Alkohol, bis das Filtrat beim Verdampfen auf einem Uhrglase keinen Rückstand mehr hinterlässt. Man wäscht schliesslich noch mit absolutem Alkohol und mit Aether und trocknet bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewicht.

Honig.

Honig ist im wesentlichen eine konzentrierte wässrige Lösung von Trauben- und Fruchtzucker, enthält aber auch etwas Rohrzucker, dann dextrinartige Körper in geringen, wechselnden Mengen, ferner freie Säure (Ameisensäure), Salze, Eiweissstoffe, Farb- und Riechstoffe, schliesslich Wachs und häufig auch Pollenkörner. (Es werden

angegeben: Zucker ca. 80%, Wasser 16—18%, Eiweissstoffe 1,2—1,3%, Salze 0,12%. *Sieben* fand 34,70% Dextrose, 39,24% Lävulose, 1,08% Rohrzucker, 5,02% Nichtzucker, 19,98% Wasser.)

1. Bestimmung des spez. Gewichts. Löst man 1 Teil Honig in 2 Teilen Wasser, so soll nach *Lenz* das spez. Gewicht nicht unter 1,111 betragen; andernfalls ist Wasserzusatz anzunehmen.

2. Bestimmung des Wassergehaltes. Man trocknet eine gewogene Menge des Honigs unter Zusatz von Sand (vgl. pag. 122); der Wassergehalt soll 25—30% nicht übersteigen.

3. Bestimmung der Asche. 10—20 g Honig werden getrocknet, verkohlt u. s. w. (vgl. pag. 150). Ist mehr als 0,3% Asche vorhanden, so ist der Verdacht auf Zusatz von Stärkesyrup, Melasse etc. gegeben.

4. Polarisation. Man verdünnt 15 g Honig mit Wasser, versetzt (nach *Mader*) mit ca. 10% aufgeschlämmtem Thonerdehydrat (frisch gefällt, nicht zu dickflüssig und völlig alkalifrei), verdünnt auf 100 cc, filtriert sofort durch ein trockenes Faltenfilter und lässt 24 Stunden stehen. Nun bestimmt man die Drehung in Kreisgraden im 200 mm-Rohr. Reiner Honig dreht meist links; Rechtsdrehung lässt Rohrzucker- oder Stärkezuckerzusatz vermuten. Man invertiert 20 cc der Honiglösung durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen auf 60° nach Zusatz von 5 cc Salzsäure (1,125 spez. Gew.) und polarisiert nach der Inversion nochmals. (Volumänderung zu berücksichtigen.) Bleibt die Rechtsdrehung, so ist wohl Stärkezucker vorhanden (vgl. 6); bei Rohrzucker wird die Linksdrehung vergrößert, resp. die Rechtsdrehung in Linksdrehung umgeschlagen sein.

5. Bestimmung des Gehalts an Invertzucker, resp. Rohrzucker.

a. Von der mit Thonerde geklärten Honiglösung werden 20 cc (= 3 g Honig) auf 250 cc aufgefüllt und nun der Invertzucker bestimmt (vgl. pag. 154).

b. 20 cc der Lösung werden mit 5 cc Salzsäure (wie oben) invertiert, mit Natriumcarbonat neutralisiert und auf 250 cc ergänzt. Die Lösung wird filtriert und nun nochmals der Zucker bestimmt. Das Plus an Zucker ist durch Multiplikation mit 0,95 auf Rohrzucker umzurechnen.

6. Bestätigung des Zusatzes von Stärkezucker.

a. Nach *König* und *Karsch*: 40 g Honig werden in einem Masseylinder auf 40 cc mit Wasser aufgefüllt. Von der homogenen Lösung werden 20 cc in einen 250 cc Kolben gebracht und unter langsamem Zutropfen und Umschwenken mit absolutem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt und unter zeitweiligem Umschwenken 2—3 Tage stehen gelassen. Nun wird filtriert, der Alkohol verjagt, mit Wasser auf ein bestimmtes

Volum ergänzt und polarisiert. Hat die Lösung Linksdrehung angenommen, so liegt rechtsdrehender Naturhonig vor; ist die Rechtsdrehung geblieben, so liegt Zusatz von Stärkezucker vor. (Nur sehr rohrzuckerreiche Honige könnten unter Umständen Rechtsdrehung behalten; vgl. aber oben!)

b. Nach *Beckmann*. Man giebt zu dem verdünnten Honig 3 cc Barytwasser (2% BaO^2H^2), fügt dann 17 cc Methylalkohol zu. Naturhonig giebt nur geringe, flockige Ausscheidung; Zusatz von unreinem Stärkezucker (oder Dextrin) giebt sich durch sofortige dicke Fällung zu erkennen.

7. Bestimmung des Säuregehaltes. Titration des verdünnten Honigs (3–5 g auf 100 cc verdünnt) mit $\frac{1}{10}$ Normalalkali unter Zusatz von Phenolphthaleïn. Die Säure wird als Ameisensäure berechnet; 1 cc $\frac{1}{10}$ Normalalkali = 0,0046 g CH^2O^2 .

8. Bestimmung von Pollen und Wachs. 20 g Honig werden in Wasser gelöst und durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert; Filter mit Rückstand wird bei 100° im Wägegläschen getrocknet und gewogen. (Rückstand mikroskopisch prüfen!)

9. Anforderungen des Arzneibuches.

a. Mel. „Reiner Bienenhonig. Honig bildet im frischen Zustande eine hell- bis tiefbraungelbe, syrupähnliche, durchscheinende Masse von angenehmem Geruche und charakteristischem, süßem Geschmacke, welche allmählich mehr oder weniger fest und krystallinisch wird.

Honig reagiert schwach sauer. Bei mikroskopischer Betrachtung sind im Honig stets Zuckerkrystalle und meistens Pollenkörner zu erkennen.“

Die Säure ist die von den Bienen zugefügte Ameisensäure.

„Eine Mischung aus 1 T. Honig und 2 T. Wasser soll ein spezif. Gewicht von mindestens 1,11 haben.

Diese Mischung soll durch Silbernitrat- und Baryumnitratlösung nur schwach getrübt und durch Zusatz eines gleichen Raunteils Ammoniakflüssigkeit nicht verändert werden. 1 cc derselben Mischung darf, nach Zusatz der fünffachen Menge Weingeist, höchstens schwach getrübt werden.“

Anwesenheit von Chloriden deutet auf Melasse (Rohrzuckersyrup); Sulfate deuten auf Stärkesyrup (Dextrosesyrup). Mit Ammoniak könnte (durch Dunkelfärbung) Gerbsäure erkannt werden; Fällung durch Weingeist (allmählich unter Schütteln zuzusetzen) zeigt Dextrin an.

„Zum Neutralisieren von 10 g Honig sollen, nach dem Verdünnen mit der fünffachen Menge Wasser, nicht mehr als 0,5 cc Normalkalilauge erforderlich sein.

100 T. Honig sollen nach dem Verbrennen nicht mehr als 0,4 T. Asche hinterlassen.“

b. Mel depuratum. „Gereinigter Honig ist im durchfallenden Lichte klar, von angenehmem Honiggeruche und, in 20 mm dicker Schicht betrachtet, von gelber, allenfalls etwas bräunlicher Farbe.“

Dann die gleichen Bestimmungen wie oben, nur sollen 10 g Honig höchstens 0,4 cc Normallauge zur Neutralisation gebrauchen.

Präparate.

In Folgendem sind zum Gebrauche in pharmaceutisch-chemischen Laboratorien eine Reihe von Uebungsbeispielen für die Darstellung chemischer Präparate zusammengestellt; berücksichtigt sind dabei stets die Vorschriften des deutschen Arzneibuches.

Es ist für den studierenden Pharmaceuten Pflicht, sich die erforderlichen Kenntnisse und praktischen Fertigkeiten anzueignen, die ihn nicht nur zur Prüfung der fertig bezogenen Präparate, sondern auch zur Selbstanfertigung wenigstens der einfacheren derselben befähigen; er soll nicht nur auf dem Papiere etwa den Gang der Darstellung angeben können, er soll vielmehr selbst im Stande sein, praktisch die Darstellung durchzuführen, und diese Kenntnis lässt sich nur durch Uebung erlangen.

Wie die verschiedenen Präparate im Einzelnen dargestellt werden, wird an der betreffenden Stelle gezeigt werden, vorher einige allgemeine Bemerkungen, zunächst bezüglich der Zusammenstellung der Apparate. Ein Apparat soll nicht nur lediglich seinen Zweck erfüllen, er soll auch gefällig, zum mindesten anständig aussehen; die Korke sollen sauber gebohrt, die Glasrohre richtig gebogen, das Ganze soll richtig zusammengestellt sein.

Das Biegen der Glasrohre — um damit zu beginnen — geschieht stets in der gewöhnlichen Leuchtflamme, über einem Schnittbrenner. Es wird das Rohr in einer der Breite der Flamme entsprechenden Ausdehnung unter fortwährendem Drehen gleichmässig genügend erweicht; die Biegung selbst muss dann durch das eigene Gewicht des nur an einem Ende festgehaltenen Rohres ohne Druckanwendung erzielt werden. Bei dünneren Rohren geht dies leicht und glatt vor sich. Bei dickeren Rohren verschliesse man das eine Ende mit einem Kork und blase während des Biegens schwach in das offene Ende Luft ein. Die Rohrenden sind in der Bunsenflamme soweit zu erweichen, dass die scharfen Kanten sich abrunden; nur so können sie zur Verbindung mit Kork und Kautschuk benutzt werden.

Dünne Rohre versieht man, um ein Stück davon ab-

brechen zu können, mit einem scharfen Feilstrich. Das Ab Sprengen weiter Rohre, sowie der Hälse von Kolben, Retorten etc. geschieht in der Weise, dass man an der betreffenden Stelle zwei mit Wasser getränkte Filtrierpapierstreifen von etwa 4 cm Breite und 25 cm Länge derart herumlegt, dass zwischen beiden ein Raum von 3—4 mm frei bleibt, in dessen Mitte die gewünschte Trennungsstelle durch einen kurzen Feilstrich markiert ist. Man erhitzt dann die Stelle unter beständigem Drehen in einer kräftigen Bunsenflamme so lange, bis das Papier zu brennen beginnt, und spritzt schliesslich einen Tropfen kalten Wassers auf den Feilstrich, wodurch die Trennung in der Regel mit völlig glattem Bruch erfolgt, vorausgesetzt, dass die Entfernung der beiden Papierstreifen von einander die richtige und die Erhitzung genügend hoch war. Die Bruchenden sind nach vorsichtigem Anwärmen in der russenden Flamme am Gebläse von den scharfen Kanten zu befreien.

Das Ausziehen von Rohren, z. B. von Arsenrohren für den *Marsh'schen* Apparat, von Rohren zur Herstellung von Vorstössen, von Capillaren zur Schmelzpunktbestimmung, erfolgt in der Weise, dass man das Glasrohr zunächst — bei dickeren Rohren nach vorhergegangenen Anrussen — gleichmässig genügend erweicht, dann aus der Flamme herausnimmt und rasch auszieht.

Korke durchbohrt man mittelst des Korkbohrers, in Kautschukstopfen brennt man das Loch mittelst glühenden Glasstabes ein. Sind mehrere Bohrungen erforderlich, so müssen sie zu einander parallel sein. (Sehr geeignet zum Durchbohren von Korken und Kautschukstopfen sind die neuerdings in den Handel gebrachten Bohrmaschinen.)

Bei der Verbindung von Kolben mit Kühlern z. B. zu Destillationszwecken ist der aus dem Kork des Kolbens aufsteigende Schenkel des Verbindungsrohres möglichst kurz zu machen, so dass die Biegung direkt oberhalb des Korkes beginnt, da andernfalls in diesem Teile des Rohres sehr viel Flüssigkeit verdichtet und in das Siedegefäss zurückgeführt wird. Die Enden des Verbindungsrohres müssen sowohl durch den Kork des Kolbenhalses, als auch durch den des Kühlers etwa 3 cm hindurchgehen, um die Berührung des Korkes mit der abtropfenden Flüssigkeit möglichst zu vermeiden. Ueberhaupt gilt die Regel, Korkverbindungen stets so einzurichten, dass deren direkte Berührung mit den Flüssigkeiten ausgeschlossen ist. Man bedient sich deshalb z. B. bei der Verbindung von Kolben mit Rückflusskühlern meist eines Vorstosses, dessen weiterer Teil über das Kühlrohr übergreift, so dass letzteres durch den verbindenden Kork 3 cm hindurchragt; niemals darf eine solche Verbindung mit dem aufsteigenden Kühler in der Weise bewirkt werden, dass etwa ein engeres Rohr mittelst Korkes in das weitere Kühl-

rohr eingesetzt wird, da sich sonst die rückfließende Flüssigkeit oberhalb des Korks im Kühler stauen würde. — Das Rohr, durch welches abdestilliert wird, ist stets schräg abzuschleifen.

Bezüglich des Lösens ist nur etwa Folgendes zu bemerken. Man nehme zum Lösen nur die eben erforderliche Menge des Lösungsmittels; entwickeln sich beim Lösen Gase, z. B. Kohlensäure, so sind, z. B. durch Bedecken des Becherglases, Verluste durch Umherspritzen zu vermeiden; löst man in Alkohol oder andern leichtflüchtigen Lösungsmitteln, so geschehe dies in Kolben am Rückflusskühler.

Beim Fälln setze man das Fällungsmittel allmählich zu und leite zur Fällung dienende Gase langsam ein; insbesondere soll das Einleiten von Schwefelwasserstoff stets sehr langsam geschehen, so dass höchstens 2 Gasblasen in der Sekunde durchgehen, da andernfalls das Gas nutzlos entweicht.

Beim Filtrieren sind Faltenfilter nur dann zu benutzen, wenn ein Lösungsrückstand, eine gefällte Verunreinigung entfernt werden soll; soll das Präparat selbst auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen werden, so nimmt man glatt anliegende Filter. Dass unter Umständen das Absaugen mittelst der Pumpe von Vorteil ist, braucht wohl kaum bemerkt zu werden.

Flüssigkeiten, deren Siedepunkt unter 100° liegt, werden stets im Wasserbade erhitzt; auch konzentrierte wässrige Lösungen dampfe man behufs Krystallisation im Wasserbade ein. Zum Erhitzen verdünnter wässriger Lösungen, sowie höher siedender Flüssigkeiten dient das Sandbad, auch Drahtnetz oder Asbestunterlage; bei längerer Kochdauer sind passend Rundkolben als Siedegefäße zu benutzen.

Dass man leicht entzündliche Flüssigkeiten, wie Aether, Ligroin etc. nie in offenen Gefäßen verdampfen darf, ist wohl selbstverständlich; dies geschieht stets durch Destillation aus Kolben auf dem Wasserbade unter Anwendung des Kühlers. Bei grösseren Mengen solcher Flüssigkeiten ist dabei die Vorlage mit dem Kühler luftdicht zu verbinden, wobei die nicht verdichteten Dämpfe durch ein in einer zweiten Bohrung des Korkes sitzendes Rohr passend abgeleitet werden.

Gemische von Flüssigkeiten verschiedenen Siedepunktes lassen sich durch fraktionierte Destillation in der Weise trennen, dass man während der Destillation bei geeigneten, durch das Thermometer kontrollierten Temperaturen die Vorlagen wechselt.

Handelt es sich z. B. um ein Gemisch von 2—3 Flüssigkeiten, deren Siedepunkte sehr weit auseinander liegen,

so gelingt die Trennung verhältnismässig leicht; beim langsam eingeleiteten Sieden zeigt das Thermometer zunächst den Siedepunkt der am leichtesten flüchtigen Substanz; wenn diese zum grössten Teile überdestilliert ist, steigt die Temperatur ziemlich rasch auf den Siedepunkt der nächst höher siedenden Flüssigkeit. In diesem Momente wird die Vorlage gewechselt und dies wiederholt, sobald am Thermometer wieder eine erhebliche Temperatursteigerung sichtbar wird.

Bei Gemischen von Flüssigkeiten mit nur geringen Siedepunktsdifferenzen gelingt die Trennung nur schwierig, da die Temperatur hierbei nicht sprunghaft, sondern fortwährend ziemlich gleichmässig steigt. Man fängt in diesem Falle das etwa von 10 zu 10° Uebergende getrennt auf und behandelt jede Fraktion noch mehrmals in gleicher Weise.

Zur Bestimmung des Siedepunktes dienen Fraktionskolben, Kölbchen mit langem Halse, an den ein seitliches Rohr angesetzt ist. Im Hals ist durch einen festschliessenden durchbohrten Kork das Thermometer befestigt, dessen Kugel sich etwa 1 cm unterhalb des seitlichen Rohres befinden soll. Letzteres ist mittelst eines durchbohrten Korkes, durch den es etwa 3 cm hindurchragen soll, mit der Kühlvorrichtung verbunden. Diese besteht bei Flüssigkeiten, deren Siedepunkt wesentlich unter 100° liegt, aus einem *Liebig'schen* Kühler, bei höher siedenden Flüssigkeiten aus einem einfachen Kühlrohr. Der Kolben wird mit der Klammer am Stativ befestigt und zwar an der obersten Stelle des Halses, woselbst eine zwischengelegte Korkscheibe zur Vermeidung des Springens die Berührung zwischen Glas und Metall hindert.

Der Kolben soll nicht über $\frac{2}{3}$ gefüllt sein; der Inhalt wird durch direktes Erhitzen mit der fortwährend kreisförmig bewegten Flamme ohne Drahtnetz in gleichförmigem Sieden erhalten. Reine Körper sollen von Anfang bis Ende bei derselben Temperatur übergehen. Etwaiges Stossen der Flüssigkeit lässt sich durch Einbringen einiger linsengrosser Stücke unglasierten Porzellans leicht vermeiden. Es empfiehlt sich unterhalb des Kolbens eine Porzellanschale aufzustellen, um im Falle des Springens des Siedegefässes die Flüssigkeit zu retten.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes sind nur ganz geringe Substanzmengen erforderlich, die in dünnwandigen Capillaren eingebracht und, an dem Quecksilbergefäss eines Thermometers befestigt, in einem geeigneten Bade (Wasser, Schwefelsäure, Paraffin etc.) auf die Schmelztemperatur erhitzt werden.

Die hierzu erforderlichen Capillaren stellt man in der Weise her, dass man ein vollkommen trockenes und reines Reagenrohr unter beständigem Drehen in der Gebläseflamme an einer Stelle ringsum gleichmässig erweicht, dann aus der Flamme

herausnimmt und nun mässig rasch auf 1 m Länge auszieht; die Capillare soll vollkommen rund, sehr dünnwandig und etwa 1 mm weit sein. Man schneidet sie in Stücke von 6—7 cm Länge, von denen ein Teil in einer kleinen Bunsenflamme an der einen Seite zugeschmolzen wird; die andern bleiben beiderseits offen.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten, Wachs und dergleichen wasserunlöslichen Körpern, die unter 100° schmelzen, erfolgt stets in der beiderseits offenen Capillare und im Wasserbade. Die betreffende Substanz wird vorsichtig im Porzellanschälchen geschmolzen, die Capillare soweit in die flüssige Masse eingetaucht, dass eine etwa 1 cm hohe Schicht in dieselbe eintritt, und die auf diese Weise beschickte und äusserlich von anhängender Substanz gereinigte Capillare zum völligen Erstarren ihres Inhaltes mindestens 24 Stunden an einen kühlen Ort, am besten direkt auf Eis gelegt. Mit Hilfe eines von einem dünnen Gummischlauch abgeschnittenen schmalen Ringes wird die Capillare sodann an einem Thermometer derart befestigt, dass der die zu prüfende Substanz enthaltende Teil sich direkt an der Thermometerkugel befindet. Als Wasserbad dient ein Becherglas von etwa 300 cc Inhalt, das auf dem Drahtnetz durch eine untergestellte Bunsenflamme erhitzt wird. In dieses Wasserbad wird mittelst Stativs ein etwa 3 cm weites und 10 cm hohes Reagensrohr eingehängt und dies soweit mit Wasser gefüllt, dass letzteres im Becherglase und im Reagensrohr gleich hoch steht. (Es ist zweckmässig, das Wasser vor Anstellung des Versuches auszukochen und wieder auf Zimmertemperatur sich abkühlen zu lassen, da andernfalls die beim Erhitzen sich an die Glaswandungen ansetzenden Luftblasen das Durchsehen erschweren.) In das Wasser des innern Cylinders wird nun das am Stativ aufgehängte Thermometer mit daran befestigter Capillare eingeführt und mit dem Erhitzen des Becherglases begonnen. Als Schmelzpunkt wird dann diejenige am Thermometer abgelesene Temperatur angenommen, bei der der Inhalt der Capillare eben völlig flüssig und durchsichtig geworden ist, welcher Punkt sich in der Regel durch das infolge des Auftriebes des Wassers bewirkte Emporsteigen der geschmolzenen Substanz in der Capillare anzeigt. — Bei der Wiederholung des Versuches ist das Wasser im Becherglase und im Reagensglase stets erst auf Zimmertemperatur wieder erkalten zu lassen; niemals darf das Thermometer mit der Capillare in schon vorgewärmtes Wasser gebracht werden, da die Schmelzpunktbestimmung sonst unrichtig ausfällt.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes sonstiger fester Körper erfolgt in der auf einer Seite zugeschmolzenen Capillare. Eine kleine Menge der Substanz wird fein zerrieben, auf ein Uhrglas gebracht und durch abwechselndes Eintauchen und sanftes Aufstossen der Capillare eine etwa 1 cm

hohe Schicht des Pulvers in diese eingefüllt. Für Körper, deren Schmelzpunkt unter 100° liegt, ist alsdann der eben beschriebene Apparat verwendbar; zur Prüfung über 100° schmelzender Substanzen dient ein Schwefelsäurebad. Letzteres besitzt zweckmässig die Form eines Rundkolbens von 50—60 cc Inhalt mit sehr langem Hals, in dem die Capillare tragende Thermometer durch einen lose sitzenden Kork befestigt ist. Die Thermometerkugel soll sich möglichst in der Mitte des zu etwa $\frac{4}{5}$ mit reiner konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Kölbchens befinden. Die Capillare braucht in diesem Falle nicht mittelst Gummiringes am Thermometer befestigt zu werden, da sie an dem mit Schwefelsäure benetzten Thermometergefäss von selbst hängen bleibt. Das Erhitzen des Schwefelsäurebades geschieht ohne Drahtnetz mit nicht zu grosser und in fortwährend kreisender Bewegung gehaltener Flamme. Bis etwa 10° unter dem Schmelzpunkt darf ziemlich rasch, von da ab aber nur sehr langsam mit verkleinerter und zeitweilig ganz entfernter Flamme erhitzt werden. Als Schmelzpunkt gilt diejenige Temperatur, bei der der Inhalt der Capillare völlig durchsichtig und flüssig geworden ist; bei reinen Substanzen soll Beginn und Vollendung des Schmelzens innerhalb eines Grades liegen. — Bei Wiederholung des Versuches ist das Schwefelsäurebad ebenfalls stets auf Zimmertemperatur wieder abzukühlen, bevor eine neue Capillare eingeführt wird. — Die nach öfterem Gebrauch der Schwefelsäure auftretende Dunkelfärbung lässt sich durch Eintragen eines Körnchens Salpeter vermeiden. — In Ermangelung eines langhalsigen Kölbchens kann als Schwefelsäurebad auch ein auf dem Drahtnetz zu erhitzendes Bechergläschen dienen, doch muss hierin die Schwefelsäure zur Erzielung einer gleichmässigen Temperatur während des Erhitzens durch Rühren mit einem unten kreisförmig gebogenen Glasstabe in fortwährender Bewegung erhalten werden.

Das Arzneibuch bestimmt Folgendes:

Bestimmung des Schmelzpunktes. „Die Bestimmung des Schmelzpunktes wird in einem kleinen, engen, an einem Ende offenen Glasöhrchen von höchstens 1 mm lichter Weite ausgeführt. In dieses bringt man soviel von der fein gepulverten, vorher in einem Exsiccator über Schwefelsäure wenigstens 24 Stunden lang getrockneten Substanz, dass sie nach dem Zusammenrütteln eine 2 bis höchstens 3 mm hoch auf dem Boden des Röhrchens stehende Schicht bildet. Das Röhrchen ist hierauf mit einem geeigneten Thermometer zu verbinden und in ein etwa 30 mm weites Reagensglas zu bringen, in welchem sich die zum Erwärmen dienende Schwefelsäure befindet. Alsdann wird allmählich und unter häufigem Umrühren der Schwefelsäure erwärmt. Derjenige Wärmegrad, bei welchem die undurchsichtige Substanz durchsichtig wird und zu durchsichtigen Tropfen zusammenfliesst, ist als der Schmelzpunkt

anzusehen.“

Bezüglich der Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette und der fettähnlichen Substanzen vgl. pag. 127.

Bezüglich der vorzunehmenden Korrekturen für Siedepunkt und Schmelzpunkt sei folgendes bemerkt:

Die Angaben des Thermometers sind hier nur dann richtig, wenn das Thermometer bis zur abgelesenen Marke im Dampf der siedenden Flüssigkeit, resp. in der schmelzenden Substanz sich befindet; unter diesen Bedingungen ist die Graduierung des Thermometers ausgeführt. Diese Bedingung ist nun bei Schmelzpunktsbestimmungen nicht ausführbar, bei Siedepunktsbestimmungen nur bei Benutzung eines Satzes kleiner, ein bestimmtes Temperaturintervall umfassender Thermometer. In den meisten Fällen ist also eine Korrektur anzubringen für den aus dem Dampf, resp. der schmelzenden Masse herausragenden Faden. Man bestimmt mittelst eines Hilfsthermometers die Aussentemperatur. Dies Thermometer ist neben dem eigentlichen Thermometer (das Gefäß etwa in der mittleren Höhe des herausragenden Fadens) anzubringen und passend durch eine Pappscheibe vor der Einwirkung der Flamme zu schützen. Die Berechnung der Korrektur erfolgt dann nach der Kopp'schen Formel:

$$C = 0,000156 a (t - t_0)$$

Es bedeutet C = die anzubringende Korrektur

a = die in Graden auszudrückende Länge des herausragenden Fadens

t = die am Thermometer abgelesene Temperatur

t₀ = die Temperatur des herausragenden Fadens, d. h. die am Hilfsthermometer abgelesene Temperatur.

0,000156 ist der Unterschied der Volumausdehnung von Jenenser Normalglas (Thermometerglas) und Quecksilber.

Hätten wir z. B. eine Bestimmung des Schmelzpunktes von Naphtol ausgeführt und gefunden 120,4°. Es tauchte das Thermometer in die Schwefelsäure ein bis zur Marke 20°; die Länge des herausragenden Fadens war also 120,4 - 20 = 100,4°. Die am Hilfsthermometer abgelesene Temperatur war 18°; t - t₀ also = 120,4 - 18 = 102,4°. Setzen wir abgerundet a = 100, t - t₀ = 102, so haben wir

$$C = 0,000156 \cdot 100 \cdot 102 = 1,59^\circ$$

d. h. die Korrektur beträgt 1,6° und der Schmelzpunkt ist 120,4 + 1,6 = 122°. (Die Korrekturen werden um so beträchtlicher, also die Korrektur wird um so notwendiger sein, je höher der Schmelzpunkt resp. Siedepunkt liegt.)

Will man dann den Siedepunkt auch auf 760 mm Druck reduzieren, so ist für je 1 mm Druckdifferenz 0,0375°

= $\frac{3}{80}^\circ$ zum Siedepunkt zuzurechnen, bzw. daran abzuziehen.

Anorganische Präparate.

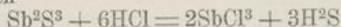
Algarothpulver; Antimontrichlorid.
 $2\text{SbOCl} \cdot \text{Sb}^2\text{O}^3; \text{SbCl}^3.$

60 g Grauspiessglanzerz.
240 g rohe Salzsäure.

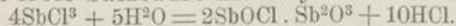
Das gepulverte Grauspiessglanzerz wird in einem Kolben in der (möglichst arsenfreien) Salzsäure gelöst; der hiebei entweichende Schwefelwasserstoff wird durch Einleiten in verdünnte Natronlauge unschädlich gemacht. Nach erfolgter Lösung wird durch Asbest oder Glaswolle vom Ungelösten (Quarz etc.) abfiltriert, das Filtrat auf ca. 100 cc eingengt und unter Umrühren in 2 l Wasser eingegossen. Das ausgeschiedene Antimonoxychlorid (Algarothpulver) wird durch Dekantation ausgewaschen, eventuell auf einem Filter gesammelt und bei gelinder Wärme (20–30°) getrocknet.

Zur Darstellung von Antimontrichlorid giebt man zu dem durch Dekantieren ausgewaschenen Oxychlorid 25%ige Salzsäure (auf 1 T. Oxychlorid $3\frac{1}{2}$ T. Säure), lässt, ohne zu erwärmen, unter zeitweiligem Umschwenken stehen und filtriert eventuell von ausgeschiedenem Chlorblei ab. Bringt man die Lösung durch Verdünnen mit Salzsäure oder durch Eindampfen auf 1,34 bis 1,36 spez. Gew., so erhält man den Liquor Stibii chlorati. Will man Antimontrichlorid darstellen, so giebt man die Lösung des Oxychlorides in der Salzsäure in eine tubulierte Retorte, die mit einer etwas Wasser enthaltenden, zu kühlenden Vorlage versehen ist. Man unterwirft nun im Sandbade der Destillation und treibt zunächst die Salzsäure über solange, bis ein Tropfen des Destillates mit Wasser eine starke milchige Trübung giebt. Nun legt man eine neue, trockene Vorlage vor und destilliert das Trichlorid (Sdp. 223°); dies erstarrt in der Vorlage allmählich krystallinisch.

Vorgang: Löst man das Grauspiessglanzerz in Salzsäure, so entsteht nach



unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Antimontrichlorid. Schwefelarsen bleibt hiebei, besonders wenn Sb^2S^3 im Ueberschusse ist, ungelöst. Durch Wasser wird das Chlorid in freie Salzsäure und Oxychlorid zerlegt:



Hiebei bleibt eventuell vorhandenes Eisen etc. in der Salzsäure.

Löst man wieder in Salzsäure, so hat man eine Lösung von Trichlorid in Salzsäure, bei richtigem spezif. Gewicht dem Liquor Stibii chlorati entsprechend.

Unterwirft man endlich diese Lösung der Destillation, so

geht zuerst Wasser, Salzsäure und etwa vorhandenes Arsen-trichlorid (Sdp. 134°) über, zuletzt das bei 223° siedende Antimontrichlorid.

Beschreibung: Algarothpulver wird zunächst amorph als weisses Pulver ausgeschieden, das sich allmählich in krystallinische Nadelchen verwandelt. — Liquor Stibii chlorati ist eine farblose ölige Flüssigkeit, die mit 4–5 T. Wasser einen Brei von Oxychlorid liefert. — Antimontrichlorid ist eine weisse, blättrig-krystallinische Masse.

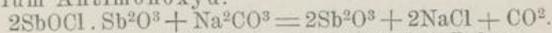
Prüfung: Das Algarothpulver löse man in Salzsäure, das Trichlorid ebenfalls und prüfe dann diese farblose (eisenfreie) Lösung nach der Vorschrift der Arzneimittel für Liquor Stibii chlorati: Man fälle durch Zusatz von Wasser die Hauptmasse des Antimons als Oxychlorid aus; die von diesem Brei abfiltrierte Flüssigkeit werde nach Zusatz von Weinsäure weder durch Natriumsulfat getrübt (Blei!), noch durch einen Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit blau gefärbt (Kupfer!). — Auf Arsen prüft man die salzs. Lösung durch Zusatz der officinellen Zinnchlorürlösung.

Antimonoxyd.



Man stellt (wie oben) sich Algarothpulver dar und erwärmt dies mit einer etwa 10–15 g Natriumcarbonat enthaltenden wässrigen Lösung in einer Porzellanschale so lange, als noch Kohlensäure entweicht. Das gebildete Antimonoxyd wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

Vorgang: Durch das Kochen mit Natriumcarbonatlösung entsteht unter Entweichen von Kohlensäure neben Chlornatrium Antimonoxyd:



Beschreibung: Weisses krystallinisches Pulver.

Prüfung: wie oben, nach Lösen in Salzsäure.

Antimonpentasulfid.



140 g kryst. Natriumcarbonat.

50 g gebrannter Kalk.

70 g Antimontrisulfid.

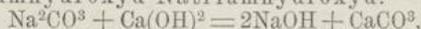
14 g Schwefel.

Man löscht den gebrannten Kalk mit 150 cc Wasser, trägt den gelöschten Kalk allmählich in die in einer eisernen Schale befindliche Lösung des Natriumcarbonats ein und giebt dann das Trisulfid und den Schwefel zu. Diese Mischung wird solange unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis die graue Farbe des ungelösten Teiles verschwun-

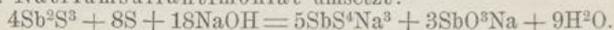
den ist. Man filtriert von letzterem ab und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein; die ausgeschiedenen Krystalle von Natriumsulfantimoniat ($\text{SbS}^4\text{Na}^3 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$, *Schlippe'sches Salz*) werden mit verdünnter Natronlauge gewaschen und zwischen Fließpapier abgepresst.

Zur Darstellung des Antimonpentasulfides aus dem Sulfantimoniat werden 24 g *Schlippe'sches Salz* in 100 g Wasser gelöst, mit 600 g Wasser verdünnt und nun in eine erkaltete Mischung von 9 g konz. Schwefelsäure und 200 g Wasser unter Umrühren eingegossen. Das ausfallende Pentasulfid muss sofort abfiltriert werden; es wird sofort ausgewaschen, bis das Ablaufende nicht mehr auf Chlorbaryum reagiert, dann abgepresst und bei Ausschluss des Lichtes möglichst rasch getrocknet.

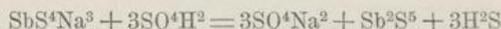
Vorgang: Aus dem Natriumcarbonat entsteht durch das Calciumhydroxyd Natriumhydroxyd:



das sich dann mit dem Antimontrisulfid und dem Schwefel zu Natriumsulfantimoniat umsetzt:



Das Sulfantimoniat wird durch die Schwefelsäure nach



unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Natriumsulfat und Pentasulfid umgesetzt. Der Niederschlag ist rasch von der schwefelwasserstoffhaltenden Sulfatlösung zu trennen, damit sich nicht unter Einwirkung des Sauerstoffs der Luft Schwefel auf dem Pentasulfid niederschlägt. Es wird bei Lichtabschluss getrocknet zur Vermeidung von Säuerung.

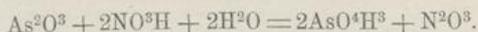
Beschreibung: Natriumsulfantimoniat bildet farblose oder meist schwach gelb gefärbte Tetraeder, die sich an der Luft infolge oberflächlicher Zersetzung leicht (durch Sb^2S^5) bräunlich färben. In gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren. — Antimonpentasulfid (Goldschwefel, Stibium sulfuratum aurantiacum) ist ein feines orangefelbes geruchloses Pulver. Beim Erhitzen in Glühröhrchen sublimiert Schwefel, während schwarzes Schwefelantimon (Sb^2S^3) zurückbleibt.

Prüfung des Pentasulfides: 100 cc Wasser werden mit 1 g Goldschwefel auf 10 cc eingekocht, nach dem Erkalten filtriert und das Filtrat auf 1 cc eingedampft. Wird diese Flüssigkeit mit 3 cc Zinnchlorürlösung vermischt, so darf im Lauf einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. (Arsen, resp. aus Arsentrisulfid entstehende arsenige Säure!) 1 g Goldschwefel, mit 20 cc Wasser geschüttelt, gebe ein Filtrat, das durch Silbernitratlösung opalisierend getrübt, aber nicht gebräunt werden darf. Baryumnitratlösung darf das Filtrat nicht sofort trüben. (Prüfung auf Chlorid und Sulfat, sowie unterschweflige Säure.) Arzneibuch.

Arsensäure.
 $\text{AsO}^4\text{H}^3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$.

Die bei der Entwicklung von salpetriger Säure (vgl. Amylnitrit!) erhaltene grüne Lösung von Arsensäure giesst man von dem unverbrauchten Arsenrioxyd ab und verdampft sie im Wasserbade zur Trockne. Der farblose Rückstand wird in wenig heissem Wasser aufgenommen und bei starker Kälte zur Krystallisation gebracht.

Vorgang: Beim Erwärmen von arseniger Säure mit Salpetersäure entsteht neben salpetriger Säure Arsensäure:



Beschreibung: Die Arsensäure (Acidum arsenicum) krystallisiert aus der syrupdicken Lösung in der Kälte in kleinen rhombischen Tafeln. Sehr zerfliesslich.

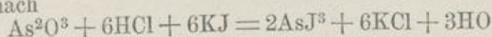
Prüfung: Die wässrige Lösung (1:10) gebe mit Salzsäure angesäuert auf Zusatz eines Krystalles Natriumthiosulfat beim Erwärmen einen gelben Niederschlag. (Prüfung auf Arsen! Identitätsreaktion.) 20 cc der wässrigen Lösung (1:100) sollen durch zwei Tropfen Kaliumpermanganatlösung dauernd rot gefärbt werden. (Abwesenheit von arseniger Säure, die reduzierend wirken würde!) (Arzneimittel.)

Arsentrijodid.
 AsJ^3 .

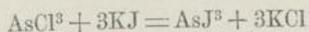
20 g Arsenrioxyd.
 50 g Jodkalium.

Man löst das Arsenrioxyd in heisser Salzsäure und fällt aus der heissen Lösung durch Zusetzen der konzentrierten Lösung des Jodkaliums das Trijodid aus. Das gefällte gelbrote Krystallpulver wird mit 25%iger Salzsäure ausgewaschen.

Vorgang: Die salzs. Lösung der arsenigen Säure bildet nach



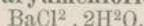
oder nach



unlösliches Trijodid neben Chlorkalium. Durch das Waschen mit Salzsäure wird überschüssige arsenige Säure entfernt.

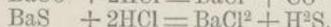
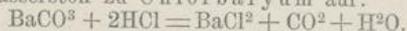
Beschreibung: Glänzenderotgelbkrystallinische Schüppchen von jodartigem Geruch; in Wasser unter teilweiser Zersetzung löslich, auch in Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff löslich.

Prüfung: Das Arsentrijodid darf beim Erhitzen keinen Rückstand hinterlassen und muss sich in Schwefelkohlenstoff vollständig und klar lösen. (Arzneimittel.)

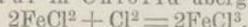
Baryumchlorid.

Man löse Witherit in Salzsäure oder benutze die bei der Darstellung von Schwefelwasserstoff aus technischem Schwefelbaryum abfallende (von ungelöstem Baryumsulfat und Kohle abzufiltrierende) Chlorbaryumlösung. Die Lösung versetzt man in beiden Fällen mit etwas Chlorwasser (zur Oxydation etwa vorhandenen Eisens), erwärmt und verjagt das überschüssige Chlor. Nun giebt man Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion zu, erwärmt und filtriert vom Niederschlag (Eisenhydroxyd, Magnesiumhydroxyd etc.) ab. Das Filtrat säuert man mit einigen Tropfen Salzsäure an und dampft zur Krystallisation ab.

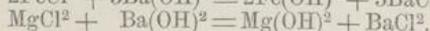
Vorgang: Witherit (BaCO^3) löst sich unter Kohlensäureentwicklung, Schwefelbaryum unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu Chlorbaryum auf:



Giebt man — eventuell nach Austreiben des Schwefelwasserstoffs — zur Lösung Chlorwasser, so wird vorhandenes Eisenchlorür in Chlorid übergeführt:



Durch Baryumhydroxyd wird dies nun gefällt, ebenso eventuell vorhandene Magnesia etc.:



Das alkalisch reagierende Filtrat würde Kohlensäure aus der Luft anziehen und sich unter Abscheidung von Baryumcarbonat trüben; daher Zusatz von etwas Salzsäure.

Beschreibung: Farblose, tafelförmige, luftbeständige Krystalle.

Prüfung: Die wässrige Lösung (1:20) darf Lackmuspapier nicht verändern und durch Schwefelwasserstoffwasser eine Veränderung nicht erleiden. (Prüfung auf freie Säure und Metalle.) 20 cc derselben dürfen durch 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden. (Prüfung auf Eisen.) Durch Zusatz von Schwefelsäure von Baryum befreit, darf sie beim Verdampfen einen feuerbeständigen Rückstand nicht hinterlassen. (Prüfung auf Magnesia etc.) Wird das gepulverte Salz mit Weingeist geschüttelt, so darf das Filtrat weder beim Anzünden mit roter Flamme brennen, noch nach dem Eindampfen einen zerfließlichen Rückstand hinterlassen. (Strontium-, Calciumchlorid.) Arzneimittel.

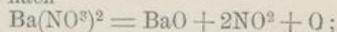
Barymsuperoxydhydrat.

Man stelle sich zunächst aus 60 g Baryumnitrat Ba-

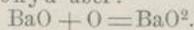
ryumoxyd her, indem man das Nitrat allmählich in einen weissglühenden Tiegel aus echtem Porzellan einträgt, der mit einem gut schliessenden Deckel verschlossen gehalten wird. Man erhält eine Stunde auf möglichst hoher Temperatur, lässt erkalten, entfernt eventuell die obere (durch Manganat) grün gefärbte Schicht und füllt nun das so erhaltene Baryumoxyd rasch (nach dem Pulvern) locker in eine schwer schmelzbare Glasröhre. Diese wird im Verbrennungsofen ganz schwach geblüht und ein Strom trockenen Sauerstoffs übergeleitet. (Den Sauerstoff entwickelt man sich aus Kaliumchlorat und Braunstein (gleiche Gewichtsteile), die man mit Hilfe eines Kartenblattes mischt und dann in einer schwer schmelzbaren Retorte auf direkter Flamme vorsichtig erhitzt, so lange Gas entweicht. Dies Gas sammelt man in einem Gasometer an. Es wird dann durch konz. Schwefelsäure geleitet zum Trocknen.)

Das erhaltene Baryumsuperoxyd trägt man in 50 cc auf 0° abgekühlte, verdünnte Salzsäure ein, filtriert die noch schwach saure Lösung in 500 cc eiskaltes Barytwasser und saugt das in flimmernden Krystallblättchen sich ausscheidende Baryumsuperoxydhydrat an der Pumpe ab. Es wird mit wenig Eiswasser nachgewaschen und in Form feuchter Paste aufbewahrt. (Man kann auch die saure Baryumsuperoxydlösung zunächst nur mit soviel Barytwasser versetzen, dass ein geringer Niederschlag des Superoxydhydrates entsteht, dann von diesem etwa vorhandenes Eisen- und Aluminiumhydroxyd enthaltenden Niederschläge abfiltrieren und diese filtrierte Lösung in den Rest des Barytwassers eintragen.)

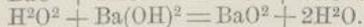
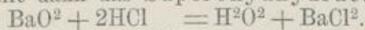
Vorgang: Aus Baryumnitrat entsteht beim Glühen Baryumoxyd nach



bei ungenügendem Erhitzen enthält die so erhaltene Masse Nitrit. — Erhitzt man das Baryumoxyd auf 5—600°, so geht es in Baryumsuperoxyd über:



(Dieses zerfällt beim Erhitzen auf ca. 800° wieder in Sauerstoff und Baryumoxyd.) — Löst man das Superoxyd in Salzsäure, so erhält man eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd neben Baryumchlorid; auf Zusatz von Baryumhydroxyd fällt dann das Superoxydhydrat:



Beschreibung: Glänzende Blättchen (mit 8 Mol. H²O).

Prüfung: Mit Lackmuspapier auf etwa bei Mangel an Salzsäure beigemengtes Barythydrat.

Bleisuperoxyd.



a. 50 g Bleiacetat.

12 g Natriumcarbonat, kryst.
250 cc Wasser.

Die beiden Salze werden jedes für sich in 50 cc Wasser gelöst und die Lösungen in einem Glaskolben gemischt. In diese Mischung wird so lange Chlorgas eingeleitet, bis der Niederschlag eine einheitliche dunkelbraune Farbe angenommen hat. Er wird abfiltriert und ausgewaschen.

b. Oder man digeriert Mennige unter gelindem Erwärmen mit Salpetersäure, bis die Farbe des ungelösten Teiles sich nicht mehr ändert, filtriert das gelöste Bleinitrat vom ungelösten Superoxyd ab und wäscht letzteres mit heissem Wasser aus.

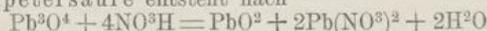
Vorgang: Im ersteren Falle fällt zunächst Bleicarbonat nach



durch Einleiten von Chlorgas führt man dies dann in Superoxyd über:



Bei dem Behandeln von Mennige $\text{Pb}^3\text{O}^4 (= \text{PbO}^2 \cdot 2\text{PbO})$ mit Salpetersäure entsteht nach



das Superoxyd neben dem Nitrat.

Beschreibung: Dunkelbraunes Pulver.

Prüfung: ad a.: Darf an Wasser weder Chlornatrium, noch Natrium- oder gar Bleiacetat abgeben; Prüfung des wässerigen Auszugs mit Silbernitrat, Schwefelwasserstoffwasser, dann Prüfung auf Flammenfärbung. ad b. Darf kein Bleinitrat enthalten, auch an Salpetersäure keines abgeben.

Bleijodid.

PbJ^2 .

Das bei der Darstellung von Bleisuperoxyd erhaltene Bleinitrat löst man in 20 T. Wasser und giesst die erkaltete Lösung in die kalte Lösung der gleichen Menge Jodkalium (1 T. auf 10 T. Wasser). Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet bei mässiger Wärme. — Man kann es auch in viel Wasser (der 200fachen Menge) lösen und so krystallinisch erhalten.

Vorgang: $\text{Pb}(\text{NO}^3)^2 + 2\text{KJ} = \text{PbJ}^2 + 2\text{NO}^3\text{K}$.

Beschreibung: Schweres citronengelbes Pulver oder (nach dem Umkrystallisieren) goldgelbe, glänzende Blättchen. In kaltem Wasser sehr schwer löslich.

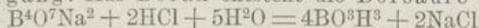
Prüfung: Man löse in heisser Ammoniumchloridlösung, in der es unter Bildung von Doppelsalzen löslich ist, und fälle das Blei mit Schwefelwasserstoff aus. Das Filtrat muss dann beim Verdampfen und schwachen Glühen flüchtig sein. (Pharm. Germ. II.)

Borsäure.

a. Eine heiss gesättigte Boraxlösung (1:2) wird mit roher Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Die nach 2stündigem Stehen ausgeschiedenen Borsäurekrystalle werden nochmals aus Wasser (3 Teile) umkrystallisiert.

b. Aus Boracit (Stassfurtit) erhält man Borsäure in folgender Weise: 100 g Boracit werden in ein Gemisch von 150 g roher Salzsäure und 350 g Wasser eingetragen unter Erwärmen. Die ausgeschiedene Borsäure wird aus Wasser umkrystallisiert.

Vorgang: Aus Borax entsteht die Borsäure nach

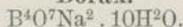


neben Chlornatrium; bei der Umsetzung des Boracits entsteht neben Borsäure Chlormagnesium:



Beschreibung: Farblose, glänzende, schuppenförmige, fettig anzufühlende Krystalle, in 3 T. siedenden, 25 T. kalten Wassers löslich.

Prüfung: Die wässrige Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Silbernitratlösung getrübt werden. (Prüfung auf Metalle und Chloride.) Sie darf (bei b) auch nicht nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit durch Natriumphosphatlösung verändert werden. (Magnesia.)

Borax.

Die aus Boracit erhaltene Borsäure (s. o.) wird in heissem Wasser gelöst und mit einer Lösung von reiner Soda neutralisiert, so lange Aufbrausen erfolgt; diese Boraxlösung wird zur Krystallisation eingedampft. Der erhaltene Borax wird (nach dem Abfiltrieren) aus der doppelten Menge Wasser umkrystallisiert; die Lösung soll erst unter 60° C. Krystalle abscheiden, sonst ist Wasser zuzusetzen.

Vorgang: $4\text{BO}^3\text{H}^3 + \text{Na}^2\text{CO}^3 = \text{B}^4\text{O}^7\text{Na}^2 + \text{CO}^2 + 6\text{H}^2\text{O}.$

Beschreibung: Krystallisiert unterhalb 60° C. in monoklinen Prismen mit 10 Mol. H²O; über 60° würde sich statt dieses prismatischen Borax der oktaedrische Borax mit 5 Mol. H²O abscheiden.

Prüfung: Die wässrige Lösung (1:50) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Ammoniumoxalat verändert werden und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, welche kein Aufbrausen veranlassen darf, weder durch Baryumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung verändert werden. Auch mit Ferrocyankaliumlösung darf die wässrige Lösung nicht sofort gebläut werden. (Metalle,

Kalk, Sulfate, Chloride, Eisen.) Arzneibuch. — Sie darf auch nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak durch Natriumphosphatlösung nicht getrübt werden. (Magnesia.)

Bromwasserstoff.

HBr.

a. Etwa 25 g Brom werden in einem hohen, schmalen Cylinder mit 100 cc Wasser überschichtet und dann durch ein bis auf den Boden des Gefäßes reichendes Rohr solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis der Geruch nach Brom verschwunden ist. Es wird dann vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert, das Filtrat durch gelindes Erwärmen vom Schwefelwasserstoff befreit und destilliert. Man bringt auf das spez. G. 1,208, entspr. 25% BrH.

b. 50 g Eisenfeile übergießt man in einem Kolben mit $\frac{1}{2}$ l Wasser und trägt unter Umschütteln 100 g Brom in kleinen Quantitäten ein, indem man jedes Mal die Entfärbung abwartet. Man filtriert das Eisenbromür vom überschüssigen Eisen ab, giebt noch 33 g Brom zu. Die so erhaltene Lösung von Eisenbromürbromid versetzt man mit Barytwasser, solange noch schwarzes Eisenoxyduloxyd ausfällt. Man erwärmt und filtriert; das Filtrat verdampft man zur Krystallisation und reinigt das so erhaltene Baryumbromid durch Umkrystallisieren, nachdem man eventuell vorhandenes Barythydrat durch Kohlensäure entfernt hat.

Das Baryumbromid löst man in der doppelten Menge Wassers und setzt zur Lösung unter Umrühren Schwefelsäure (auf 50 g $\text{BaBr}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ 15 g konz. SO^4H^2 mit 30 g Wasser verdünnt). Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser (30 g) nachgewaschen. Das Filtrat destilliert man aus einer Retorte; es destilliert bis 120° eine sehr verdünnte, oberhalb 120° eine konzentriertere Säure. Man bringt auf das spez. G. 1,208, entspr. 25% BrH.

Vorgang: a. $\text{Br}^2 + \text{H}^2\text{S} = 2\text{HBr} + \text{S}$.

b. $\text{Fe} + \text{Br}^2 = \text{FeBr}^2$.

$3\text{FeBr}^2 + \text{Br}^2 = \text{Fe}^3\text{Br}^8$.

$\text{Fe}^3\text{Br}^8 + 4\text{Ba}(\text{OH})^2 = 4\text{BaBr}^2 + \text{Fe}^3\text{O}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$.

$\text{BaBr}^2 + \text{SO}^4\text{H}^2 = \text{BaSO}^4 + 2\text{HBr}$.

Beschreibung: Klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit.

Prüfung: Mit 5 Raumteilen Wasser verdünnt werde Bromwasserstoffsäure weder von Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitratlösung verändert. (Metalle, Schwefelsäure.) Mit ihrer gleichen Raummenge Chloroform geschüttelt, färbe sie dieses weder gelb, noch nach vorherigem Zusatz von Eisenchloridlösung violett. (Brom, Jod resp. JH.) 10 cc einer Mischung von Bromwasserstoffsäure mit Wasser (3 g = 100 cc) dürfen, nach genauer Sättigung mit

Ammoniakflüssigkeit und nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht mehr als 9,3 cc $\frac{1}{10}$ Silberlösung bis zur bleibenden Rötung brauchen. (Prüfung auf Salzsäure durch Titration.) 10 cc der mit 10 T. Wasser verdünnten Säure dürfen durch 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort bläulich gefärbt werden. (Eisen.) 5 cc Bromwasserstoffsäure sollen 18,7 cc Normalkalilauge sättigen. (Arzneibuch.)

Cadmiumjodid.



12 g Cadmium.

25 g Jod.

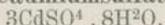
Man giebt in eine Schüttelflasche 12 g zerkleinertes Cadmium und 50 g Wasser und trägt allmählich 25 g Jod ein. Ist Entfärbung eingetreten, so filtriert man vom ungelösten Cadmium ab und verdampft die farblose Lösung zur Krystallisation.

Vorgang: $\text{Cd} + \text{J}^2 = \text{CdJ}^2$.

Beschreibung: Luftbeständige, farblose Blättchen.

Prüfung: Löst man in ausgekochtem Wasser und schüttelt nach dem Erkalten mit Chloroform, so darf sich dieses nicht röten. (Freies Jod.) Löst man in Wasser und fällt mit Natronlauge im Ueberschuss das Cadmium aus, so darf das alkalische Filtrat auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser keinen Niederschlag geben. (Zink, auch Blei.)

Cadmiumsulfat.



Man erwärmt 10 g zerkleinertes Cadmium mit verdünnter Schwefelsäure (10 g konz. Säure, 40 g Wasser) und 18 g officineller Salpetersäure bis zur Lösung, verdampft die Lösung zur Trockne (Wasserbad!) und krystallisiert den Rückstand durch Lösen in 2 T. heissen Wassers um.

Vorgang: Cadmium löst sich in Schwefelsäure nach $\text{Cd} + \text{SO}^4\text{H}^2 = \text{CdSO}^4 + \text{H}^2$

nur langsam, deshalb Zusatz von Salpetersäure.

Beschreibung: Grosse, farblose, prismatische Krystalle.

Prüfung: Fällt man die mit Salzsäure angesäuerte Lösung durch Schwefelwasserstoff, so darf das Filtrat beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. (Zink etc.) Pharm. Germ. I. — Da das Salz mit verschiedenem Wassergehalt krystallisieren kann, bestimmt man durch gelindes Glühen den Wassergehalt.

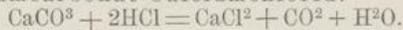
Calciumcarbonat.



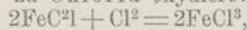
20 T. Calciumcarbonat (Kalkspath oder Marmor) wer-

den mit 50 Teilen officineller Salzsäure und 50 T. Wasser übergossen und, sobald die Einwirkung in der Kälte aufgehört hat, damit erwärmt. Die klar abgegossene Lösung wird mit Chlorwasser im Ueberschusse vermischt. Hierauf erwärmt man, bis der Chlorgeruch verschwunden ist, und lässt eine halbe Stunde bei 35—40° mit 1 Teil Kalkhydrat stehen. Man filtriert ab und fällt bei gewöhnlicher Temperatur mit einer ammoniakhaltigen Ammoncarbonatlösung, die man bis zu bleibender alkalischer Reaktion und völliger Fällung zusetzt. Es entsteht zunächst ein voluminöser, amorpher Niederschlag, der nach einiger Zeit dicht und krystallinisch wird. Er wird auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigt.

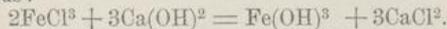
Vorgang: Durch das Lösen in Salzsäure entsteht aus dem Calciumcarbonat Calciumchlorid:



Um nun eventuell vorhandenes Eisenoxydul, sowie Magnesia zu entfernen, setzt man zunächst Chlorwasser zu, welches das Eisenchlorür zu Chlorid oxydiert:



und fällt nun mit Kalkhydrat Eisen- und Magnesiumhydroxyd aus:



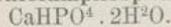
Man filtriert vom Niederschlage und vom ungelösten Kalk ab und fällt die nun reine Chlorcalciumlösung mit ammoniakalischem Ammoncarbonat:



Beschreibung: Weisses, mikrokrystallinisches, in Wasser fast unlösliches Pulver.

Prüfung: 1 T. Calciumcarbonat, mit 50 T. Wasser geschüttelt, geben ein Filtrat, welches nicht alkalisch reagiert und beim Verdunsten einen wägbaren Rückstand nicht hinterlässt (Prüfung auf fremde Salze). Die mit Hilfe von Essigsäure hergestellte wässrige Lösung (1 = 50) darf durch Baryumnitratlösung nicht sofort verändert und durch Silbernitratlösung nur opalisierend getrübt werden. (Sulfate, Chloride. Einen Teil der essigs. Lösung prüfe man mittelst Gipswassers auf Baryt und Strontian.) Die mit Hilfe von Salzsäure hergestellte wässrige Lösung (1 = 50) darf durch Uebersättigung mit Ammoniak nicht getrübt werden. (Calciumphosphat, Thonerde.) Die mit Hilfe von Salzsäure aus 1 g Calciumcarbonat dargestellte wässrige Lösung (1 = 50) darf durch 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden. (Eisen.) (Arzneibuch.)

Calciumphosphat.



Man stelle zunächst nach der bei Calciumcarbonat ge-

gebenen Vorschrift eine eisen- und magnesiafreie Chlorcalciumlösung her und gebe dann zur filtrierten erkalteten Lösung 1 T. offic. Phosphorsäure und nach und nach unter Umrühren eine Lösung von 61 T. Natriumphosphat in 300 T. warmem Wasser, die bis auf 25 bis 20° abgekühlt ist. Hierauf wird das Ganze so lange umgerührt, bis der entstandene Niederschlag krystallinisch geworden ist. Derselbe wird auf einem angefeuchteten, leinenen Tuche gesammelt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis eine Probe der Waschflüssigkeit, mit Salpetersäure angesäuert, mit Silbernitratlösung nur noch eine schwache Opalescenz zeigt. Nach vollständigem Auswaschen wird der Niederschlag stark ausgepresst, bei gelinder Wärme getrocknet und fein gepulvert.

Vorgang: $\text{CaCl}^2 + \text{PO}^4\text{Na}^2\text{H} = \text{PO}^4\text{CaH} + 2\text{NaCl}$.

Beschreibung: Leichtes weisses krystallinisches Pulver.

Prüfung: Wird 1 g Calciumphosphat mit 3 cc Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. (Arsen.) Wird Calciumphosphat mit 20 T. Wasser geschüttelt, so darf das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden. (Sulfate.) Die mit Hilfe von Salpetersäure hergestellte wässrige Lösung (1 = 20) darf durch Silbernitratlösung nach 2 Minuten nur opalisierend getrübt werden und muss, mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und Schwefelwasserstoffwasser versetzt, einen rein weissen Niederschlag geben. (Chloride, Metalle.) Der Glühverlust betrage 25 bis 26 von 100 Teilen. (Richtiger Wassergehalt.) Arzneibuch. — Löst man eine Probe in verdünnter Salpetersäure und setzt Gipslösung zu, so darf kein Niederschlag entstehen. (Baryt, Strontian.)

Chlorwasser.

Man fülle einen Kolben zur Hälfte mit etwa haselnussgrossen Braunsteinstücken, versehe ihn mit paraffiniertem Korkstöpsel, durch dessen Bohrungen ein Scheidetrichter und ein Gasableitungsrohr gehen, setze ihn in ein Sandbad und verbinde mit einer Wasser enthaltenden Waschflasche und diese mit der etwa 1 l fassenden, mit Wasser (von cca 10° C.) gefüllten Vorlage. Die Vorlage sei ebenfalls verschlossen und mit einer zweiten mit Kalkmilch beschickten Flasche verbunden; in diesen tauche das Ableitungsrohr einige Centimeter tief ein.

Nun lasse man in den Entwicklungskolben allmählich 100 g rohe Salzsäure (mit $\frac{1}{5}$ Wasser verdünnt) einfließen. Ist die Salzsäure zugegeben, so erwärme man gelinde. Das in der Waschflasche von Salzsäure befreite Chlor wird vom Wasser absorbiert. Man bestimme (s. u.) den Chlorgehalt.

(Man kann das Chlor auch durch Einwirkung von Schwe-

felsäure (10 T. conc. Säure und 10 T. Wasser) auf ein Gemisch von Kochsalz (4 T.) und Braunstein (4 T.) entwickeln).

Vorgang: $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{MnO}_2 + 2\text{NaCl} + 2\text{SO}^4\text{H}^2 = \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Beschreibung: Klare, gelbgrüne Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Prüfung: Zur Prüfung auf übergerissene oder durch Einwirkung des Lichtes gebildete Salzsäure schüttelt man eine Probe des Chlorwassers mit überschüssigem Quecksilber; es wird das Chlor als Quecksilberchlorür gebunden; die abgegossene Flüssigkeit darf dann mit Silbernitratlösung keinen Niederschlag geben. — Prüfung auf Schwefelsäure mit Baryumchloridlösung. — Gehaltsbestimmung nach dem Arzneibuch: Werden 25 g Chlorwasser in eine wässrige Lösung von 1 g Kaliumjodid eingegossen, so müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 28,2 cc $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Chlorwasserstoff.

HCl.

Zur Darstellung reiner Salzsäure lässt man in einen Kolben von 500 cc Inhalt, welcher cc 100 g Kochsalz enthält, aus einem Hahntrichter langsam konz. Schwefelsäure eintropfen und leitet den entwickelten Chlorwasserstoff bis zur Sättigung in Wasser.

Vorgang: $\text{NaCl} + \text{SO}^4\text{H}^2 = \text{SO}^4\text{HNa} + \text{HCl}$.

Beschreibung: Farblose Flüssigkeit.

Prüfung: Ermittlung des spezif. Gewichtes; Gehaltsbestimmung durch Titration. — Prüfung auf Arsen mit Zinnchlorür oder (schärfer) im *Marsh'schen* Apparat. — Die Säure darf, mit Wasser verdünnt, durch Baryumchloridlösung, auch nach Zusatz von Jodlösung bis zur schwach gelben Färbung, nicht verändert werden. (Prüfung auf Schwefelsäure und schweflige Säure.)

Chromsäureanhydrid.

CrO_3 .

Ein Raumteil einer bei 15—18° gesättigten Kaliumdichromatlösung (löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 10 T. Wasser!) wird mit $1\frac{1}{2}$ Raumteilen konzentrierter Schwefelsäure gemischt. Beim Erkalten krystallisiert das Chromsäureanhydrid aus, das auf einem Trichter über etwas Asbest gesammelt, nach dem Ablaufen der Mutterlauge mit etwas konz. Salpetersäure (1,45 sp. G.) abgespült und dann auf einem Thonteller getrocknet wird.

Vorgang: $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K} + 2\text{SO}^4\text{H}^2 = \text{CrO}_3 + 2\text{SO}^4\text{HK} + \text{H}_2\text{O}$.

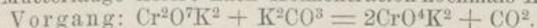
Beschreibung: Dunkelbraunrote, stahlglänzende Krystalle.

Prüfung: Die wässrige Lösung der Chromsäure (1 = 100), mit Salzsäure versetzt, darf durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden. (Schwefelsäure.) Der nach dem Glühen von Chromsäure verbleibende Rückstand (Chromoxyd) darf an Wasser nichts abgeben. (Prüfung auf Chromate.)

Neutrales Kaliumchromat.



Kaliumdichromat wird in der doppelten Menge Wasser gelöst und die Lösung mit Kaliumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Beim Erkalten der (eventuell filtrierten) Lösung scheidet sich das neutrale Chromat aus; die Mutterlauge liefert nach Konzentration nochmals Krystalle.



Beschreibung: Gelbe, rhombische, luftbeständige Krystalle.

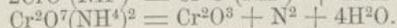
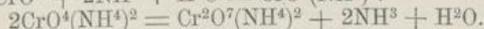
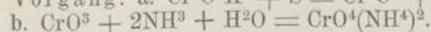
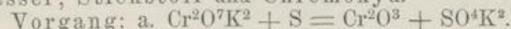
Prüfung: Die mit Salpetersäure stark angesäuerte, wässrige Lösung (1 = 20) darf weder durch Baryumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung verändert werden. (Chloride, Sulfate.)

Chromoxyd.



a. 20 g feingepulvertes Kaliumdichromat werden mit 5 g Schwefel innig gemischt und eine Stunde lang im bedeckten Tigel im Muffelofen oder über dem Gebläse geglüht. Nach dem Erkalten wird die Masse zerrieben, mit Wasser mehrmals ausgekocht und getrocknet.

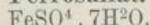
b. Man giebt zu einer Chromsäurelösung überschüssiges Ammoniak und verdunstet die Lösung. Das hinterbleibende Ammondichromat zerfällt beim vorsichtigen Erhitzen in einem Tiegel unter Erglühen und stärkerem Aufblähen in Wasser, Stickstoff und Chromoxyd.



Beschreibung: a. Dichtes grünes Pulver. b. Lockere grüne Masse (sog. Vesuvthee).

Prüfung. Darf beim Auslaugen an Wasser nichts abgeben; insbesondere darf (bei a) kein Kaliumsulfat vorhanden sein. (Prüfung des wässrigen Auszugs mit Chlorbaryumlösung!)

Ferrosulfat.



2 T. Eisen (reiner Eisendraht) werden mit einer Mischung

aus 3 T. Schwefelsäure und 8 T. Wasser übergossen. Die noch warme Lösung wird, sobald die Gasentwicklung nachgelassen hat, in 4 T. Weingeist filtriert, welchen man in kreisender Bewegung erhält. Das Krystallmehl wird sofort auf ein Filter gebracht, mit Weingeist nachgewaschen, dann ausgepresst und auf Filtrierpapier zum raschen Trocknen ausgebreitet. (Arzneibuch.)

Vorgang: Eisen löst sich in der Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung zu Ferrosulfat:

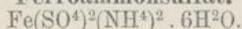


Der Ueberschuss von Eisen verhindert die Bildung von Ferrisulfat. Das Ferrosulfat wird dann wasserhaltig durch den Alkohol ausgefällt.

Beschreibung: Krystallinisches, blass grünliches Pulver.

Prüfung: Die mit ausgekochtem und abgekühltem Wasser frisch bereitete Lösung (1:20) sei klar, von grünlich blauer Farbe und fast ohne Wirkung auf blaues Lackmuspapier. (Abwesenheit von basischem Ferrisulfat und von freier Schwefelsäure.) Werden 2 g des Salzes in wässriger Lösung mit Salpetersäure oder Bromwasser oxydiert und dann mit einem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit versetzt, so darf das farblose Filtrat durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden, auch beim Abdampfen und Glühen einen Rückstand nicht hinterlassen. (Kupfer, Zink, Alkalien oder alkal. Erden.) (Arzneibuch.)

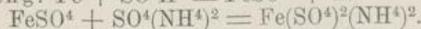
Ferroammonsulfat.



a. Etwa 300 cc verdünnte Schwefelsäure (1:5) werden in 2 Hälften geteilt. In der einen Hälfte wird Eisendraht bis zur vollkommenen Sättigung in der Wärme gelöst, die andre Hälfte wird mit Ammoncarbonat genau neutralisiert. Die Ferrosulfatlösung wird in die Ammonsulfatlösung filtriert und die erhaltene Mischung zur Krystallisation gebracht.

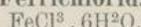
b. Man löst einerseits 1 Mol. reines Ferrosulfat (s. o.), andererseits 1 Mol. Ammonsulfat, mischt die Lösungen und bringt zur Krystallisation.

Vorgang: $\text{Fe} + \text{SO}^4\text{H}^2 = \text{FeSO}^4 + \text{H}^2.$

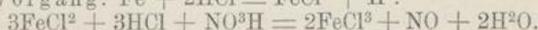
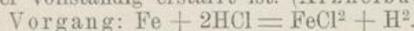


Beschreibung: Grünliche, harte Krystalle.

Prüfung: Werden 2 g des Salzes in wässriger Lösung mit Salpetersäure oxydiert und dann mit einem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit versetzt, so darf das farblose Filtrat durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden, auch beim Abdampfen und Glühen einen wägbaren Rückstand nicht geben. (Kupfer, Zink, Alkalien und alkal. Erden.) (Arzneimittel.)

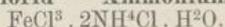
Ferrichlorid.

1 Teil Eisen (Eisendraht) wird mit 4 T. Salzsäure in einem geräumigen Kolben, unter Vermeidung eines Verlustes, so lange gelinde erwärmt, bis eine Einwirkung nicht mehr stattfindet. Die Lösung wird alsdann noch warm auf ein zuvor gewogenes Filter gebracht, der Filtrerrückstand mit Wasser nachgewaschen und gewogen. Für je 100 T. aufgelöstes Eisen werden der Lösung hinzugefügt 260 T. Salzsäure und 135 T. Salpetersäure und die Mischung in einem Glaskolben oder einer Flasche auf dem Wasserbade erhitzt, bis sie eine rötlichbraune Farbe angenommen hat und 1 Tropfen, mit Wasser verdünnt, durch Kaliumferricyanidlösung nicht mehr blau gefärbt wird. Die Flüssigkeit wird dann in einer gewogenen Porzellanschale auf dem Wasserbade abgedampft, bis das Gewicht des Rückstandes für je 100 T. des darin enthaltenen Eisens 483 T. beträgt. Der Rückstand ist so oft mit Wasser zu verdünnen und wieder auf 483 T. einzudampfen, bis alle Salpetersäure verjagt ist. Der Rückstand wird in einer bedeckten Schale an einen kühlen trockenen Ort gestellt, bis er vollständig erstarrt ist. (Arzneibuch.)



Beschreibung: Gelbe, krystallinische, trockne, an feuchter Luft zerfließende Masse.

Prüfung: Bei Annäherung eines mit Ammoniakflüssigkeit benetzten Glasstabes oder eines mit Jodzinkstärkelösung getränkten Papierstreifens dürfen weder Nebel entstehen, noch darf der Papierstreifen blau gefärbt werden. (Salzsäure, Chlor.) Wird 1 cc der Lösung (1 = 2) mit 3 cc Zinnchlorürlösung versetzt, so darf innerhalb einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. (Arsen.) 3 Tropfen der Lösung (1 : 2) mit 10 cc Natriumthiosulfatlösung langsam zum Sieden erhitzt, müssen beim Erkalten einige Flöckchen Eisenhydroxyd absetzen. (Verlangter, geringer Gehalt an Oxychlorid.) In der verdünnten mit Salzsäure angesäuerten Lösung darf Kaliumferricyanidlösung eine blaue Färbung nicht hervorrufen. (Eisenoxydul.) 5 cc der Lösung (1 : 2) mit 20 cc Wasser verdünnt und mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit gemischt, müssen ein farbloses Filtrat geben, welches beim Verdampfen und gelinden Glühen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlässt. (Kupfer, Zink, Alkalien, alk. Erden.) 2 cc dieses Filtrates, mit 2 cc Schwefelsäure gemischt und mit Ferrosulfatlösung überschichtet, dürfen eine braune Zone nicht geben. (Salpetersäure.) Ein anderer Teil des Filtrates darf nach Uebersättigung mit Essigsäure weder durch Baryumnitratlösung, noch durch Kaliumferrocyanidlösung verändert werden. (Schwefelsäure, Metalle.)

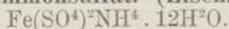
Ferrichlorid — Ammoniumchlorid.

Man löst einerseits 1 Mol. Ferrichlorid, andererseits 2 Mol. Ammoniumchlorid in wenig Wasser, mischt die Lösungen und verdunstet nach Zusatz von etwas Salzsäure zur Krystallisation.

Vorgang: Direkte Verbindung der Componenten.

Beschreibung: Lebhaft morgenrote Krystalle, zerfliesslich.

Prüfung auf freie Salzsäure mittelst des mit Ammoniak benetzten Glasstabes.

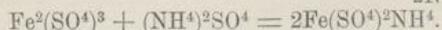
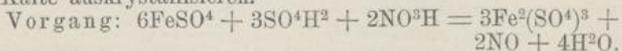
Ferriammonsulfat. (Eisenalaun.)

Man stelle sich zunächst nach der Vorschrift der Pharm. Germ. II eine Ferrisulfatlösung her:

Achtzig Teile Ferrosulfat	80
Vierzig Teile Wasser	40
Fünfzehn Teile Schwefelsäure	15
Achtzehn Teile Salpetersäure (30%!) 18	

werden in einem Glaskolben oder einer Flasche im Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit braun und klar geworden ist, und ein Tropfen derselben, mit Wasser verdünnt, durch Kaliumferricyanid nicht mehr blau gefärbt wird. Die Lösung wird alsdann in einer gewogenen Porzellanschale auf 100 Teile abgedampft. Man löst den Rückstand in wenig Wasser auf, verdampft von Neuem und wiederholt das so lange, bis in der heissen Flüssigkeit Salpetersäure durch den Geruch nicht mehr wahrzunehmen ist. Die Flüssigkeit wird endlich auf das Gewicht von 160 Teilen gebracht.

Zu dieser 10% Eisen enthaltenden Ferrisulfatlösung giebt man die Lösung von soviel Ammonsulfat, dass auf 2 At. Fe 1 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ komm. Man giebt etwas Schwefelsäure zu, konzentriert auf dem Wasserbade und lässt in der Kälte auskrystallisieren.



Beschreibung: Krystallisiert aus saurer Lösung in amethystfarbenen Octaedern. (Fehlt es an freier Säure, so erhält man meist gelbliche, trübe Krystalle.)

Prüfung: Mit Ferricyankalium auf Eisenoxydul!

Ferrum reductum.

Man fällt zunächst eine reine, arsenfreie Eisenchloridlösung mit Ammoniak, sammelt das gefällte Eisenhydr-

oxyd, wäscht gut aus und führt es durch gelindes Glühen im Porzellantiegel in Eisenoxyd über.

Dies reine Eisenoxyd wird nun in einer schwerschmelzbaren Glasröhre in fein gepulvertem Zustande in einem Strom von reinem, getrocknetem Wasserstoff erhitzt, so lange noch Wasser weggeht. Dann lässt man im Wasserstoffstrom erkalten, da sonst das pyrophore Eisen unter Verglimmen sich wieder oxydieren würde (zu Eisenoxyduloxyd).

(Den Wasserstoff entwickelt man in bekannter Weise aus möglichst arsenfreiem Zink mittelst verdünnter Schwefelsäure und leitet ihn dann durch Waschflaschen, die mit Wasser, Kaliumpermanganatlösung, Silbernitratlösung und schliesslich konz. Schwefelsäure beschickt sind.)

Vorgang: $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$.

$2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Beschreibung: Graues, glanzloses Pulver, das beim Erhitzen an der Luft unter Verglimmen in schwarzes Eisenoxyduloxyd übergeht.

Prüfung: 1 g reduziertes Eisen muss sich in einer Mischung von 15 cc Wasser und 10 cc Salzsäure bis auf 0,01 g leicht auflösen. Das hiebei entweichende Gas sei fast geruchlos und verändere einen mit Bleiacetatlösung benetzten Papierstreifen innerhalb 5 Sekunden nicht. (Schwefelwasserstoff.) — Ein Gemisch von 0,2 g reduziertem Eisen und 0,2 g Kaliumchlorat werden in einem geräumigen Reagirrohre mit 2 cc Salzsäure (arsenfrei) übergossen, und die Mischung, nachdem die Einwirkung beendet ist, bis zur Entfernung des freien Chlors erwärmt. Wird alsdann 1 cc des Filtrates mit 3 cc Zinnchlorürlösung versetzt, so darf innerhalb einer Stunde eine braune Färbung nicht eintreten. (Arsen.)

1 g werde mit 50 cc Wasser und 5 g gepulvertem Quecksilberchlorid im Wasserbade unter häufigem Umschwenken so lange erwärmt, bis dasselbe gelöst ist, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser bis zu 100 cc aufgefüllt und filtriert. 10 cc des Filtrates werden zunächst mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zu bleibender Rötung versetzt; nach eingetretener Entfärbung, welche nötigenfalls durch Zusatz von einigen Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, werde 1 g Kaliumjodid zugegeben und die Mischung bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefässe eine Stunde lang stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 16 cc der $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden. (Bestimmung des metallischen Eisens. Vgl. Massanalyse pag. 103, auch 102). (Arzneibuch.)

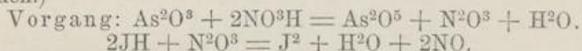
Jod aus Jodrückständen.

a. Man versetzt (nach *Beilstein*) die Lösung mit Soda,

dampft ein und glüht den Rückstand (eventuell bis er nach Schwärzung wieder weiss geworden). Den Glührückstand übersättigt man mit Schwefelsäure und leitet in die eventuell filtrierte Lösung Salpetrigsäureanhydrid ein, das man aus Arsenrioxyd und Salpetersäure entwickelt. (In einem Rundkolben von 500 cc Inhalt übergiesst man in erbsengrosse Stücke zerschlagenes Arsenrioxyd mit roher Salpetersäure und erwärmt mit sehr kleiner Flamme auf dem Drahtnetz.) Man leitet ein, so lange noch Jod ausfällt. Das Jod wird mit kaltem Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und nach Zusatz von etwas Jodkalium zwischen grossen Uhrgläsern umsublimiert.

b. Hat man Jodrückstände von *Hübl'schen* Bestimmungen (vgl. pag. 131) zu verarbeiten, so trennt man zunächst die Chloroformschicht von der wässerigen Lösung. (Dem Chloroform kann durch Schütteln mit Natriumthiosulfatlösung das Jod entzogen werden; diese Lösung giebt man zum Uebrigen.) Aus der wässerigen Lösung fällt man durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelammonium das Quecksilber als Sulfid; das Filtrat wird wie oben weiter behandelt.

(Das Quecksilbersulfid kann in Königswasser gelöst und auf Quecksilberchlorid oder Oxyd verarbeitet werden.)



Beschreibung: Schwarzgraue, metallisch glänzende Blättchen oder Tafeln.

Prüfung: Jod muss sich in der Wärme völlig verflüchtigen. (Feuerbeständige Salze.) Werden 0,5 g zerriebenes Jod mit 20 cc Wasser geschüttelt und filtriert, ein Teil des Filtrates mit $\frac{1}{10}$ Natriumsulfatlösung bis zur Entfärbung, dann mit 1 Körnchen Ferrosulfat, 1 Tropfen Eisenchloridlösung und etwas Natronlauge versetzt und erwärmt, so darf sich die Flüssigkeit, auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure, nicht blau färben. (Jodecyan.) Der andere Teil des Filtrates liefert, mit überschüssiger Silbernitratlösung ausgefällt, ein Filtrat, das nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure nur eine Trübung, aber keinen Niederschlag gebe. (Chlorjod, auch Bromjod.) Eine Lösung von 0,2 g Jod, mit Hilfe von 1 g Kaliumjodid gelöst, muss zur Bindung des gelösten Jods mindestens 15,6 cc $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung verbrauchen. (Gehaltsbestimmung.) (Arzneibuch.)

Jodwasserstoff.

JH.

Man leitet in Wasser, in dem gepulvertes Jod enthalten ist, Schwefelwasserstoff ein; es wird unter Abscheidung

von Schwefel Jodwasserstoff gebildet. Damit der ausgeschiedene Schwefel kein Jod einschliesse, trägt man das Jod allmählich ein in dem Masse, als Entfärbung stattfindet; hat sich erst Jodwasserstoff gebildet, so löst sich das nun eingetragene Jod in der Säure auf. Man fährt mit dem Eintragen von Jod fort, bis die Säure die gewünschte Konzentration besitzt. Die Säure wird dann vom Schwefel abgegossen und zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes zum Sieden erhitzt.

Will man eine konzentriertere Säure darstellen, so unterwirft man die verdünnte Säure der Destillation; es geht zunächst eine verdünnte Säure über, dann destilliert bei 127° eine Säure von 57% JH.

Vorgang: $J^2 + H^2S = 2JH + S$.

Beschreibung: Farblose oder doch nur schwach gelbliche Flüssigkeit.

Prüfung: Zersetzte, jodhaltige Säure färbt Chloroform beim Schütteln violettrot. — Auf Schwefelsäure prüfe man mit Chlorbaryum.

Jodtrichlorid.

JCl^3 .

Man leite mittelst weiter Rohre einen Strom von trockenem Chlor durch die dünnhalsige *Woulff'sche* Flasche, in welche aus einer senkrecht in deren mittleren Hals eingesetzten kleinen Retorte Jod hineindestilliert wird. Man hat nur Acht zu geben, dass das Chlor stets im Ueberschusse bleibt. (Das entweichende, nicht verbrauchte Chlor leite man in Kalkmilch.) Der Hals der Retorte verstopft sich nicht, weder durch Jod noch durch Trichlorid, da jenes durch Chlor, dieses durch Jod in leichtschmelzendes Monochlorid verwandelt wird. Nach Beendigung der Operation muss das fest an der Wandung haftende, in seiner Zähigkeit dem Salmiak vergleichbare Trichlorid mit einem starken Glas- oder Porzellanspatel losgestossen werden. Die so nicht erreichbaren, im oberen Teile der Flasche sitzenden Krusten erwärmt man vorsichtig von aussen, während der Chlorstrom fort dauert; sie fallen dann auf den Boden und nehmen dort das verlorene Chlor wieder auf. Das Präparat wird in einer gut schliessenden, trockenen Stöpselflasche aufbewahrt.

Vorgang: $J^2 + 3Cl^2 = 2JCl^3$.

Beschreibung: Pomeranzengelbe Krystallnadeln oder Tafeln von durchdringend stechendem Geruch. Fp. circa 25° .

Prüfung: 10 cc einer wässrigen Lösung (1:100) sollen durch wenige Tropfen Stärkelösung nicht sofort gebläut werden. — Werden 0,05 g Jodtrichlorid und 2 g Kaliumjodid in 10 cc Wasser gelöst, so sollen zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes mindestens 8 cc $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden. — Jodtrichlorid soll beim Erhitzen einen Rückstand nicht hinterlassen.

Kalilauge.

40 g reiner Aetzkalk werden mit wenig Wasser gelöscht, das feine Pulver mit 200 g Wasser angerührt und diese Kalkmilch in kleinen Mengen in eine kochende Lösung von 60 g Kaliumcarbonat in 600 g Wasser, die sich in einem blanken Eisenkessel befindet, eingetragen. Das Gemisch wird solange gekocht, bis durch Salzsäure in einer abfiltrierten Probe kein Aufbrausen mehr bewirkt wird. (Etwa 10 Min.) Nach dem Absetzen in verschlossenem Gefäße wird die klare Flüssigkeit abgehebert, der Rückstand nochmals mit etwas Wasser ausgekocht und die Lauge dann möglichst rasch auf freiem Feuer bis zum spez. Gew. 1,13 = 15% KOH eingedampft.

Vorgang: $K^2CO^3 + Ca(OH)^2 = 2KOH + CaCO^2$.

Beschreibung: Klare, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit.

Prüfung: Kalilauge muss, mit 4 Raumteilen Kalkwasser gekocht, ein Filtrat liefern, welches in überschüssige Salpetersäure gegossen, nicht aufbraust. (Prüfung auf zu hohen Kohlensäuregehalt.) Mit 5 T. Wasser verdünnte Kalilauge darf, mit Salpetersäure übersättigt, weder durch Baryumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung mehr als opalisierend getrübt werden. (Schwefelsäure, Salzsäure.) 2 cc der mit verdünnter Schwefelsäure gesättigten Kalilauge dürfen, mit 2 cc Schwefelsäure gemischt, dann mit 1 cc Ferrosulfatlösung überschichtet, eine gefärbte Zone nicht zeigen. (Salpetersäure.) Kalilauge darf, mit Salzsäure übersättigt, durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit nicht mehr als opalisierend getrübt werden. (Thonerde, Kieselsäure.)

Kaliumbicarbonat.

$KHCO^3$.

In eine gesättigte Lösung von neutralem Kaliumcarbonat (1:1) wird Kohlensäure längere Zeit eingeleitet, bis Magnesiumsulfat sofort keine Fällung mehr giebt. Während des Einleitens der Kohlensäure findet schon die Ausscheidung von Krystallen des Bicarbonates statt, welche durch Abkühlen oder vorsichtiges Eindampfen bei niedriger Temperatur begünstigt wird.

Vorgang: $K^2CO^3 + CO^2 + H^2O = 2KHCO^3$.

Beschreibung: Farblose, durchscheinende, völlig trockene Krystalle.

Prüfung: Die wässrige Lösung (1:20), mit Essigsäure übersättigt, darf weder durch Baryumnitratlösung, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden und, nach Zusatz von Salpetersäure, durch Silbernitratlösung nicht mehr als opalisierend getrübt werden. (Schwefelsäure,

Metalle, Salzsäure.) 20 cc der vorgenannten wässrigen Lösung, mit Salzsäure übersättigt, dürfen durch 0.5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden. (Eisen.) Die unter sanftem Umschwenken bewirkte Lösung von 1 g Kaliumbicarbonat in 20 cc Wasser darf bei Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung nicht sofort gerötet werden. (Zu hoher Gehalt an Monocarbonat.) — Bestimmung des Glührückstandes (69%) und der Kohlensäure (44%).

Kaliumjodid.

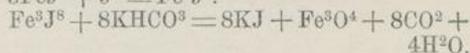
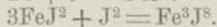
KJ.

- a. 40 g Jod.
10 g Eisenfeile.
35 g Kaliumbicarbonat.
300 cc Wasser.

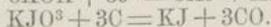
10 g Eisenfeile werden in einem Glaskolben mit 135 cc Wasser übergossen, allmählich 30 g Jod eingetragen und gelinde erwärmt. Die gebildete Eisenjodidlösung wird vom ungelösten Eisen abfiltriert und dem Filtrat der Rest des Jodes zugesetzt. Die Eisenjodürjodidlösung wird in dünnem Strahle in eine siedende Lösung des Kaliumbicarbonates in 115 cc Wasser filtriert und hierauf samt Niederschlag bis fast zur Trockne verdampft. Der Verdampfungsrückstand wird sodann in kaltem Wasser aufgenommen, filtriert und das erhaltene Filtrat zur Krystallisation gebracht.

b. In eine beliebige Menge einer 30—40%igen chlorfreien Kalilauge wird bei gelinder Wärme Jod bis zur bleibenden Gelbfärbung eingetragen. Diese Flüssigkeit wird mit gut ausgewaschenem Kohlenpulver ($\frac{1}{10}$ der Jodmenge) versetzt, zur Trockne gebracht und hierauf schwach in einem Eisen- oder Porzellantiegel geglüht. Dem Rückstande entzieht kaltes Wasser das Kaliumjodid, das durch Verdunsten der Lösung zur Krystallisation gebracht wird.

Vorgang: a. $\text{Fe} + \text{J}_2 = \text{FeJ}_2$.



b. $6\text{KOH} + 3\text{J}_2 = 5\text{KJ} + \text{KJO}^3 + 3\text{H}_2\text{O}$.



Beschreibung: Weisse, würfelförmige Krystalle.

Prüfung: Die wässrige Lösung (1=20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitratlösung verändert werden, noch sich, mit 1 Körnchen Ferrosulfat und 1 Tropfen Eisenchloridlösung nach Zusatz von Natronlauge erwärmt, beim Uebersättigen mit Salzsäure blau färben. (Metalle, Schwefelsäure, Cyan.) Die mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser frisch bereitete Lösung (1=20) darf bei alsbaldigem Zusatz von Stärkelö-

sung und verdünnter Schwefelsäure sich nicht sofort blau färben. (Jodsäure.) 20 cc der wässerigen Lösung (1=20) dürfen durch 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden. (Eisen etc.) Erwärmt man 1 g des Salzes mit 5 cc Natronlauge, sowie mit je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver, so darf sich Ammoniakgeruch nicht entwickeln. (Salpetersäure.) Wenn man 0,2 g Kaliumjodid in 2 cc Ammoniakflüssigkeit löst und mit 13 cc $\frac{1}{10}$ Silberlösung unter Umschütteln vermischt, dann filtriert, so darf das Filtrat, nach Uebersättigung mit Salpetersäure, innerhalb 10 Min. weder bis zur Undurchsichtigkeit getrübt, noch dunkel gefärbt erscheinen. (Chlor, Brom, unterschweflige Säure.)

Kaliumbromid.

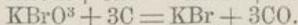
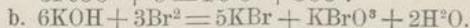
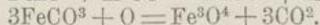
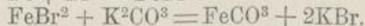
KBr.

- a. 20 g Brom.
 10 g Eisenfeile.
 100 cc Wasser.

10 g Eisenfeile werden in einem Glaskolben mit 100 cc Wasser übergossen und dann 20 g Brom allmählich zugefügt, indem man jedesmal die Entfärbung der braunen Lösung abwartet. Zu der so erhaltenen Eisenbromürlösung giebt man, ohne vom überschüssigen Eisen abzufiltrieren, unter Erhitzen zum Sieden soviel Kaliumcarbonatlösung, dass schliesslich die Flüssigkeit alkalisch reagiert (ca. 18 g K^2CO^3 in 180 cc Wasser gelöst). Nun kocht man noch einige Zeit, bis unter Entweichen von Kohlensäure das Ferrocyanat in Eisenoxyduloxyd übergegangen, filtriert ab, wäscht mit heissem Wasser nach und bringt das Filtrat durch Abdampfen zur Krystallisation. Die Mutterlaugen der ersten Krystallisation neutralisire man mit etwas Bromwasserstoff und konzentriere nochmals.

b) In eine beliebige Menge einer 30—40/oigen Lösung von chlorfreier Kalilauge gebe man unter Umrühren Brom in kleinen Mengen bis zur bleibenden Gelbfärbung. Diese Flüssigkeit wird mit gut ausgewaschenem Kohlenpulver ($\frac{1}{10}$ der Brommenge) versetzt, zur Trockne gebracht und hierauf schwach in einem Eisen- oder Porzellantiegel geglüht. Dem Rückstande entzieht kaltes Wasser das Kaliumbromid, das durch Verdunsten der Lösung zur Krystallisation gebracht wird.

Vorgang: a. $Fe + Br^2 = FeBr^2$.



Beschreibung: Weisse, würfelförmige, glänzende Krystalle.

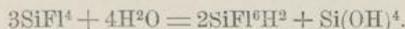
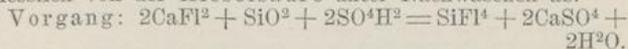
Prüfung: Am Platindrahte erhitzt, muss das Salz die

Flamme von Beginn an violett färben. (Natriumsalz.) Zerriebenes Kaliumbromid, auf weissem Porzellan ausgebreitet, darf sich auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure nicht sofort gelb färben und darf, auf feuchtes Lackmuspapier gebracht, das letztere nicht sofort violett färben. (Kaliumbromat, -carbonat.) Die wässrige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitratlösung verändert werden. (Metalle, Schwefelsäure.) 5 cc dieser wässrigen Lösung mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung vermischt und alsdann mit Stärkelösung versetzt, dürfen letztere nicht färben. (Jodkalium.) 20 cc derselben wässrigen Lösung dürfen durch 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden. (Eisen, etc.) 10 cc einer wässrigen Lösung (3 g = 100 cc) des bei 100° getrockneten Salzes dürfen, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht mehr als 25,4 cc $\frac{1}{10}$ Silberlösung bis zur bleibenden Färbung verbrauchen. (Prüfung auf zu hohen Gehalt an Chlorkalium.)

Kieselfluorwasserstoff.

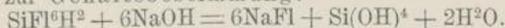


Man mengt 50 g gepulverten Flussspath mit der gleichen Menge trockenen Seesandes, giebt in einen Kolben und erwärmt dort gelinde mit 150–200 cc konz. Schwefelsäure. Das entstandene Fluorsilicium leitet man durch ein nicht zu enges Rohr in ein 200 cc haltendes Becherglas, auf dessen Boden sich eine Schicht Quecksilber befindet; das Einleitungsrohr tauche ins Quecksilber ein. Es entsteht unter Abscheidung von Kieselsäure Kieselfluorwasserstoff. Man filtriert schliesslich von der Kieselsäure unter Nachwaschen ab.



Beschreibung: Klare, farblose Flüssigkeit.

Prüfung: Chlorstrontiumlösung darf keinen Niederschlag geben. (Schwefelsäure.) — Titration mit Natronlauge zur Gehaltsbestimmung:



Kupferchlorür.



a. Man kocht 15 g krystallisiertes Kupfersulfat, 15 g Kupfer (Feil- oder Drehspähne), 30 g Chlorammonium und 150 cc Wasser solange am Rückflusskühler, bis alles Kupfer gelöst ist, filtriert die farblos gewordene Lösung in 300 cc Wasser, dem 2% Essigsäure zugesetzt sind, und lässt in verschlossenem Gefäss zum Erkalten stehen. Die nach einiger

Zeit ausgeschiedenen Krystalle werden mit Alkohol und Aether abgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

b. 75 g Kupferchlorid (s. u.) und 60 g Kupfer werden mit 200 cc heissem Wasser und 400 cc roher Salzsäure versetzt und in einem bedeckten Kolben gekocht bis zur Entfärbung der über dem überschüssigen Kupfer stehenden Lösung. Diese Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure wird in einen hohen, mit kaltem Wasser gefüllten Cylinder gegossen, das gefällte Chlorür durch Dekantieren von der Lösung rasch befreit, abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Vorgang: a. $\text{CuSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Cu} = 2\text{CuCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

b. $\text{CuCl}_2 + \text{Cu} = 2\text{CuCl}$.

Beschreibung: Weisses krystallinisches Pulver (a) oder weisse käsige Masse (b), an der Luft durch Oxydation rasch sich grün färbend.

Prüfung: a. Darf mit Kalilauge kein Ammoniak entwickeln.

b. Soll keine freie Salzsäure enthalten, d. h. es soll eine Probe beim Annähern eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes keine Nebel bilden.

Kupferchlorid.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Man löst Kupferoxyd (50 g) in Salzsäure (200 g) oder Kupfer (50 g) in einem Gemisch von Salzsäure (250 g) und Salpetersäure (135 g) und dampft bis zur Bildung einer Salzhaut ab. Die beim Erkalten sich bildenden Krystalle sammelt man auf dem Filter, lässt abtropfen und trocknet auf Thonplatten.

Vorgang: $\text{CuO} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

$3\text{Cu} + 6\text{HCl} + 2\text{NO}^3\text{H} = 3\text{CuCl}_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Beschreibung: Grüne, prismatische Krystalle, an feuchter Luft zerfliessend.

Prüfung: Auf freie Salzsäure zu prüfen durch Annähern des mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes an eine Probe des Salzes.

Kupferoxydul.

Cu_2O .

a. Man giebt zur Lösung von 100 g Kupfersulfat soviel Traubenzucker, dass beim Zusatz von Kalilauge kein Niederschlag bleibt, und erwärmt bis zur Entfärbung der Lösung. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird zuerst durch Dekantation, dann auf dem Filter ausgewaschen.

b. 100 g Kupfersulfat, 150 g Seignettesalz, 250 g Rohrzucker werden in 1200 g Wasser gelöst, dann werden 150 g Natriumhydroxyd zugesetzt und die Lösung bis zur

Entfärbung gekocht. Der Niederschlag wird durch Dekantation und schliesslich auf dem Filter gewaschen.

Vorgang: Kupferoxyd wird durch den Zucker reduziert zu Oxydul.

Beschreibung: Rotes krystallinisches Pulver.

Prüfung: Soll nach dem Befeuchten mit Wasser rotes Lackmuspapier nicht bläuen.

Kupferoxyd.

CuO .

a. Man löst Kupfer in Salpetersäure, bringt das entstandene Nitrat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, zur Trockne, erhitzt im Porzellantiegel zur Austreibung des Krystallwassers und zersetzt dann durch Glühen, bis keine sauern Dämpfe mehr entweichen.

b. Kupfervitriol löse man in Wasser, fälle mit Natronlauge daraus Kupferhydroxyd, das beim Erwärmen unter Wasserabgabe schwarz wird und sich absetzt. (Natronlauge muss schliesslich, zur Vermeidung der Bildung basischer Sulfate, im Ueberschuss vorhanden sein.) Den Niederschlag wäscht durch wiederholtes Dekantieren (unter jedesmaligem Erwärmen) mit Wasser aus, bis das abgegossene Wasser keine Schwefelsäurereaktion mehr giebt. Man sammelt den Niederschlag auf einem mit Glaswolle versehenen Trichter, bringt in einen Tiegel und glüht ihn zur Austreibung des Restes an Wasser gelinde.

Vorgang: a. $3\text{Cu} + 8\text{NO}^3\text{H} = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = \text{CuO} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$.

b. $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$.

$3\text{Cu}(\text{OH})_2 = 3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$.

$3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O} = 3\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$.

Prüfung: Darf nach dem Befeuchten rotes Lackmuspapier nicht bläuen. (Alkali.) Darf in Salzsäure gelöst mit Chlorbaryum keine Fällung geben (Schwefelsäure bei b!), resp. in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Ferrosulfatlösung und konzent. Schwefelsäure keine braune Zone entstehen lassen (Salpetersäure bei a!).

Kupfersulfat.

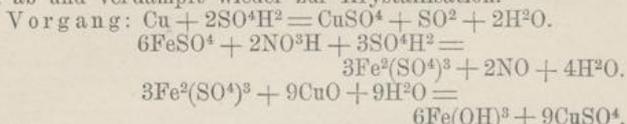
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

50 g Kupferspähne.

165 g konz. Schwefelsäure.

Man löst das Kupfer durch Erwärmen mit der konz. Schwefelsäure in einem Glaskolben; die auftretende schweflige Säure benutzt man zur Darstellung von schwefliger Säure oder Natriumthiosulfat (s. sp.). Den Rückstand im Kolben extrahiere man mit heissem Wasser und verdampfe die Lösung zur Krystallisation.

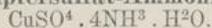
Sind die erhaltenen Kupfervitriolkrystalle eisenhaltig, so löse man sie in Wasser, erwärme mit etwas Salpetersäure zur Oxydation des Ferrosulfates, fälle aus $\frac{1}{10}$ der Lösung Kupferoxyd (s. o.), gebe dies nach dem Auswaschen zur Hauptmasse zurück und erhitze zum Sieden. Vom ungelösten Kupferoxyd und gefällten Eisenhydroxyd filtriert man ab und verdampft wieder zur Krystallisation.



Beschreibung: Blaue, durchsichtige Krystalle.

Prüfung: Soll, in Wasser gelöst, auf Zusatz von Ammoniak eine klare, tiefblaue Flüssigkeit liefern. (Eisen.) Wird das Kupfer aus einer wässerigen Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt, so darf das farblose Filtrat nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit nicht gefärbt werden und nach dem Abdampfen einen feuerbeständigen Rückstand nicht hinterlassen. (Metalle, alkal. Erden und Alkalien.) Arzneibuch. — Hiezu würde noch eventuell die Prüfung auf Salpetersäure kommen.

Kupfersulfat-Ammoniak.



Der durch Umschütteln bewirkten, filtrierten Lösung von
1 T. Cuprum sulfuricum purum
3 T. Liquor Ammonii caustici
werden

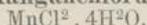
6 T. Spiritus

zugesetzt, der dadurch entstandene Niederschlag im Filter gesammelt und zwischen Fliesspapier ohne Anwendung von Wärme getrocknet. (Ph. Germ. I.). (Überschichtet man die ammoniakalische Lösung mit starkem Alkohol, so erhält man das Salz in grösseren Krystallen.)

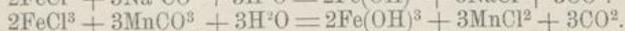
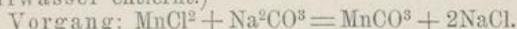
Vorgang: Beim Zusatz von Ammoniak zur Kupfervitriollösung entsteht zuerst ein Niederschlag von basischem Sulfat, der sich dann zu $\text{CuSO}^4 \cdot 4\text{NH}^3$ wieder löst; dies wird durch den Alkohol gefällt.

Beschreibung: Dunkelblaues, krystallinisches, an der Luft verwitterndes Pulver.

Prüfung: Da die konzentrierte Lösung des Salzes so dunkel gefärbt ist, dass man etwa darin suspendiertes Eisenoxyd leicht übersehen kann, so lässt man sie ein kleines weisses Filter passieren, auf welchem vorhandenes Eisenoxyd mit brauner Farbe zurückbleibt. Zink findet man nach Ausfällung des Kupfers aus der angesäuerten Lösung im Filtrat. (Hirsch.)

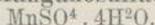
Manganchlorür.

Die bei der Chlordarstellung aus Braunstein und Salzsäure erhaltene eisenchloridhaltige Lauge wird in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft zur Verjagung von Chlor und freier Salzsäure. Der Rückstand wird einige Zeit auf dem Gasofen mit kleiner Flamme erhitzt. Nach dem Erkalten kocht man wiederholt mit Wasser aus und fällt $\frac{1}{10}$ der vereinigten Filtrate mit überschüssiger Sodalösung. Der Niederschlag (Mangancarbonat mit Eisenhydroxyd) wird durch Dekantieren mit Wasser ausgewaschen, bis Chlornatrium und überschüssiges Natriumcarbonat entfernt sind, dann zur Hauptmenge des Filtrates zugegeben und so lange damit in der Wärme digeriert, bis eine abfiltrierte Probe mit Schwefelammonium einen fleischroten, in verdünnter Essigsäure völlig löslichen Niederschlag giebt. Dann wird filtriert und zur Krystallisation verdampft. (Ist in der Lauge Kupfer oder Blei enthalten, so wird dies durch Schwefelwasserstoffwasser entfernt.)



Beschreibung: Rötliche, monokline Tafeln, zerfließlich.

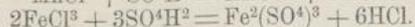
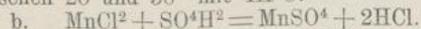
Prüfung: Auf Eisen u. s. w., wie bei Manganosulfat.

Manganosulfat.

a. Aus der in obiger Weise gereinigten Manganchlorürlösung fällt man durch Soda Mangancarbonat, löst dies, nach völligem Auswaschen, in verdünnter Schwefelsäure, konzentriert die Lösung und lässt krystallisieren.

b. 100 bis 200 g der von der Chlorbereitung aus Braunstein und Salzsäure herrührenden Lauge werden unter Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure auf freiem Feuer zur Trockne verdampft und der Rückstand so lange schwach geglüht, bis in einer herausgenommenen Probe kein Eisen mehr nachzuweisen ist. Dann wird die erkaltete Masse mit Wasser ausgelaugt, abfiltriert und zur Krystallisation verdampft.

Vorgang: a. $\text{MnCO}^3 + \text{SO}^4\text{H}^2 = \text{MnSO}^4 + \text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O}$.
Manganosulfat krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit $4\text{H}^2\text{O}$, unter 6° mit $7\text{H}^2\text{O}$, zwischen 7 und 20° mit $5\text{H}^2\text{O}$, zwischen 20 und 30° mit $4\text{H}^2\text{O}$.



Bei gelindem Glühen wird zwar das Ferrisulfat, aber

nicht das Manganosulfat zersetzt. (Abgabe von Schwefelsäure!)

Beschreibung: Blassrötliche, rhombische Prismen.

Prüfung: Die wässrige Lösung (1 = 20) soll weder durch Schwefelwasserstoffwasser verändert, noch durch Kaliumferrocyanidlösung blau gefällt werden. (Metalle, Eisen.) — Wird aus ihr durch überschüssige Ammoniumcarbonatlösung das Mangan ausgefällt, so soll das Filtrat nach dem Abdampfen einen feuerbeständigen Rückstand nicht hinterlassen. (Sulfate der Alkalien, Zinksulfat etc. etc.) — Eine Lösung von 1 g Mangansulfat und 1 g Natriumacetat in 20 cc Wasser darf nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden. (Zink.) 100 T. Mangansulfat sollen bei gelindem Glühen 66,5—67,8 Teile Rückstand hinterlassen. (Prüfung auf richtigen Wassergehalt; ber. 67,2%) (Arzneimittel.)

Kaliumpermanganat.

MnO^4K .

50 g Kalilauge von 1,33—1,334 spez. Gewicht (= 33% KOH) werden bis auf ein Drittel in einer eisernen Schale eingedampft, in diese Lauge eine Mischung von 15 g Braunerstein und 14 g Kaliumchlorat (beide zuvor, jedes für sich, fein pulverisiert) eingetragen und hierauf bis zur staubigen Trockne gebracht. Diese Masse wird dann in einem hessischen Tiegel im breiartigen Schmelzzustande (nicht vollkommen flüssig) erhalten, bis sich eine Probe in Wasser fast vollständig mit grüner Farbe löst. Die gesamte Schmelze wird hierauf nach dem Erkalten in der doppelten Menge heißen Wassers gelöst, die grüne Lösung durch Absitzenlassen im Cylinder geklärt, worauf der Uebergang des Manganates in Permanganat durch Einleiten von Kohlensäure unterstützt wird, was an dem Auftreten der violetten Färbung leicht zu erkennen. Die violette Lösung, welche noch Mangansuperoxydhydrat suspendiert enthält, wird durch längeres Stehenlassen geklärt, hierauf bei möglichster Vermeidung von Staub und dergl. durch Verdunsten zur Krystallisation gebracht. Ist Filtration der Lösungen nötig, so darf nur durch Asbest oder Glaswolle filtriert werden.

Vorgang: $3\text{MnO}^2 + 6\text{KOH} + \text{KClO}^3 =$

$3\text{MnO}^4\text{K}^2 + \text{KCl} + 3\text{H}^2\text{O}$.

$3\text{MnO}^4\text{K}^2 + 3\text{H}^2\text{O} = 2\text{MnO}^4\text{K} + \text{MnO}^3\text{H}^2 + 4\text{KOH}$.

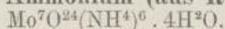
$3\text{MnO}^4\text{K}^2 + 2\text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O} = 2\text{MnO}^4\text{K} + \text{MnO}^3\text{H}^2 + 2\text{K}^2\text{CO}^3$.

Beschreibung: Dunkelviolette, fast schwarze Prismen mit stahlblauem Glanz.

Prüfung: Das Salz sei trocken; 0,5 g desselben müssen mit 2 cc Weingeist und 25 cc Wasser zum Sieden erhitzt, ein farbloses Filtrat liefern, welches, nach dem Ansäuern mit

Salpetersäure, weder durch Baryumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung mehr als opalisierend getrübt wird. (Sulfate, Chloride.) Wird einer Lösung von 0,5 g des Salzes in 5 cc heissem Wasser allmählich Oxalsäure bis zur Entfärbung zugesetzt, so darf eine Mischung von 2 cc des klaren Filtrates mit 2 cc Schwefelsäure beim Ueberschichten mit 1 cc Ferrosulfatlösung eine gefärbte Zone nicht zeigen. (Nitrate.) (Arzneibuch.)

Molybdäns. Ammonium (aus Rückständen).



Die sauren Molybdänrückstände werden (nach *Wagner*) in einer etwa 10 l fassenden Flasche (A), die ammoniakalischen Filtrate in einer eben solchen (B) angesammelt. Sind die Flaschen gefüllt, so wird ein an einem zugigen Orte aufgestellter Windofen geheizt und ein kleiner Kessel mit Wasser, der eine etwa 5 l fassende Porzellanschale trägt, darauf gesetzt. Der Inhalt der Flasche A wird klar abgehebert, in die Porzellanschale gegossen und bis auf etwa $1\frac{1}{2}$ l abgedampft. Fast der ganze Molybdänsäuregehalt der Flüssigkeit hat sich jetzt in Form einer festen, der Porzellanschale anhaftenden Kruste abgeschieden. Man lässt die Porzellanschale erkalten, beseitigt die Mutterlauge, spült die Molybdänsäurekruste mit etwas Wasser ab, das man in die Flasche zurückgiesst, und fügt nun die aus Flasche B inzwischen abgeheberte ammoniakalische Flüssigkeit hinzu, in welcher sich die Molybdänsäurekruste alsbald auflöst. Man lässt abdampfen, bis schliesslich sämtliche Flüssigkeit B in die Schale gebracht und auf etwa $1\frac{1}{2}$ l eingeengt worden ist; man filtriert heiss durch ein Faltenfilter in eine andere Schale und lässt einige Tage kalt stehen.

Die Mutterlauge trennt man jetzt von dem auskrystallisierten molybdäns. Ammoniak, spült die Krystalle mit etwas Wasser ab, das man zur Mutterlauge fügt, reinigt das Salz durch Umkrystallisieren und kann es dann zur Bereitung von Molybdänsäurelösung verwenden.

Die Mutterlauge engt man bis auf etwa $\frac{1}{2}$ l ein, lässt auskrystallisieren, giesst die zweite Mutterlauge fort, lässt die ausgeschiedene Krystallmasse trocknen und löst sie bei der nächsten Verarbeitung der Molybdänrückstände in der Krystallisationslauge wieder auf.

Beschreibung: Grosse, häufig gestreifte Prismen; luftbeständig.

Natriumnitrit.



10 g Natriumnitrat werden geschmolzen und 20 g me-
 Medicus, Practicum. 2. Auflage.

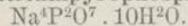
tallisches Blei in Form feiner Schnitzel allmählich eingetragen. Das Erhitzen wird unter fortwährendem Umrühren fortgesetzt, bis alles Blei oxydiert ist. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgekocht, das Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure von Blei befreit, vom Bleicarbonat abfiltriert und die Lösung stark eingeeengt, worauf beim Abkühlen das unzersetzte Natriumnitrat auskrystallisiert. Die von den Krystallen befreite Mutterlange wird zur Trockne verdampft, der Rückstand geschmolzen und auf eine Steinplatte gegossen.

Vorgang: $\text{NaNO}^3 + \text{Pb} = \text{NaNO}^2 + \text{PbO}$.

Beschreibung: Weisse Platten, in Wasser sehr leicht löslich, an trockener Luft beständig.

Prüfung: Man prüfe auf Blei mit Schwefelammonium. — Zur Prüfung auf Nitrat wäre der Gehalt an salpetriger Säure und Salpetersäure zu bestimmen.

Natriumpyrophosphat.



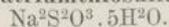
Man erhitze etwa 25 g Natriumphosphat, nachdem man sie bei niedrigerer Temperatur vom Krystallwasser befreit hat, zur gelinden Rotglut, bis die wässrige Lösung einer herausgenommenen Probe durch Silbernitrat nicht mehr gelb, sondern rein weiss gefällt wird. Hierauf wird in Wasser gelöst und zur Krystallisation eingedampft.

Vorgang: $2\text{PO}^4\text{HNa}^2 = \text{P}^2\text{O}^7\text{Na}^4 + \text{H}^2\text{O}$.

Beschreibung: Farblose, durchscheinende säulenförmige Krystalle.

Prüfung: Durch ein Kobaltglas betrachtet, darf die durch das Salz gelb gefärbte Flamme höchstens ganz vorübergehend rot gefärbt erscheinen. (Kali.) Wird 1 g zerriebenes Natriumpyrophosphat mit 3 cc Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. (Arsen.) Die wässrige Lösung (1 = 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden; mit Salpetersäure angesäuert, darf sie nicht aufbrausen und alsdann durch Baryumnitrat- oder Silbernitratlösung nach 3 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden. (Metalle, Carbonate, Sulfate, Chloride.) (Arzneimittel.) — Die wässrige Lösung muss durch Silbernitrat rein weiss gefällt werden; gelbe Färbung des Niederschlages würde Orthophosphat zu erkennen geben.

Natriumthiosulfat.



Eine Lösung von neutralem Natriumsulfit (s. sp.) wird mit überschüssigem Schwefel längere Zeit gekocht, vom

ungelösten Schwefel abfiltriert und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft.

Vorgang: $\text{Na}^2\text{SO}^3 + \text{S} = \text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$.

Beschreibung: Farblose, wohlausgebildete Prismen.

Prüfung: Die Lösung muss mit Silbernitrat rein weissen Niederschlag geben (Sulfid) und darf durch Baryumchlorid nicht getrübt werden (Sulfat).

Phosphorsäure.

PO^4H^3 .

20 g Phosphor.

250 g Salpetersäure, 1,2 spez. Gew.

Man giebt die Salpetersäure in eine im Sandbad stehende Glasretorte mit Vorlage; in die mässig erwärmte Salpetersäure trägt man den unter Wasser in kleine Stückchen zerschnittenen Phosphor ganz allmählich durch den Tubus der Retorte ein. (Vorsicht!) Hat sich der Phosphor gelöst, so wird die Lösung zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure und zur Oxydation der phosphorigen Säure eingedampft. (Man prüfe nun eine Probe, ob sie noch phosphorige Säure enthält; ist dies der Fall, so gebe man nochmals etwas Salpetersäure zu und dampfe aufs neue ein.) Man verdünne dann die Lösung mit viel Wasser, sättige die siedende Lösung (zur Entfernung von Arsen) mit Schwefelwasserstoff und lasse 2 Tage stehen. Nun filtriere man ab, erhitze zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs, konzentriere und bringe auf das spezifische Gew. 1,154.

Vorgang: $3\text{P} + 5\text{NO}^3\text{H} + 2\text{H}^2\text{O} = 2\text{PO}^4\text{H}^3 + \text{PO}^3\text{H}^3 + 4\text{NO} + \text{NO}^2$,

$3\text{PO}^3\text{H}^3 + 2\text{NO}^3\text{H} = 3\text{PO}^4\text{H}^3 + 2\text{NO} + \text{H}^2\text{O}$.

Beschreibung: Klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit.

Prüfung: Wird 1 cc Phosphorsäure mit 3 cc Zinnchlorürlösung vermischt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. (Arsen.) Phosphorsäure darf sich mit Silbernitrat weder in der Kälte, noch beim Erwärmen verändern. (Salzsäure; phosphorige Säure: dunkle Färbung beim Erwärmen!) Mit Schwefelwasserstoff werde sie ebenfalls nicht verändert und, mit 3 Raumteilen Wasser verdünnt, durch Baryumnitratlösung nicht getrübt. (Metalle, Schwefelsäure.) 2 cc der Säure mit 2 cc Schwefelsäure vermischt, dürfen nach dem Ueberschichten mit 1 cc Ferrosulfatlösung keine gefärbte Zone zeigen. (Salpetersäure.) — Gehaltsprüfung durch Kontrollierung des spez. Gewichtes.

Phosphors. Ammonium.

$\text{PO}^4(\text{NH}^4)^2\text{H}$.

Man setzt zu der Lösung der Phosphorsäure Ammoniak

14*

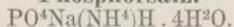
bis zu schwach alkalischer Reaktion und dampft zur Krystallisation ab, wobei von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak zuzufügen ist.

Vorgang: $\text{PO}^4\text{H}^3 + 2\text{NH}^3 = \text{PO}^4(\text{NH}^4)^2\text{H}$.

Beschreibung: Farblose, durchscheinende, säulenförmige Krystalle.

Prüfung: Wird 1 g zerriebenes Salz mit 3 cc Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. (Arsen.) Die wässrige Lösung (1 = 20) darf blaues Lackmuspapier nicht röten, durch Schwefelwasserstoffwasser, auch nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit, nicht verändert werden, beim Ansäuern mit Salpetersäure nicht aufbrausen und alsdann durch Baryumnitrat- oder Silbernitratlösung innerhalb 3 Min. nicht mehr als opalisierend getrübt werden. (Saures Phosphat; Metalle; Carbonat, Sulfat, Chlorid.) (Arzneimittel.)

Phosphorsalz.



20 g Phosphorsäure, 1,6 spez. Gew.

22,5 g kryst. Natriumcarbonat.

30 g Ammoniak, spez. Gew. 0,96.

Die Phosphorsäure wird in 2 Hälften geteilt, die eine Hälfte mit Natriumcarbonat, die andere Hälfte mit Ammoniak gesättigt und beide Lösungen gemischt. Diese Mischung wird zur Krystallisation gebracht.

Vorgang: $\text{PO}^4\text{H}^3 + 2\text{NH}^3 = \text{PO}^4(\text{NH}^4)^2\text{H}$.

$\text{PO}^4\text{H}^3 + \text{Na}^2\text{CO}^3 = \text{PO}^4\text{Na}^2\text{H} + \text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

$\text{PO}^4(\text{NH}^4)^2\text{H} + \text{PO}^4\text{Na}^2\text{H} = 2\text{PO}^4\text{Na}(\text{NH}^4)\text{H}$.

Beschreibung: Farblose, monokline Krystalle.

Prüfung: Aehnlich wie Natriumphosphat zu prüfen!

Metaphosphorsäure (Glasige Phosphorsäure).



a. Man dampft Phosphorsäure in einer Platinschale ein und erhitzt allmählich bis zur schwachen Rotglut; die flüssige, geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten zum Glase. (Ausgiessen!)

b. Man erhitzt Ammoniumphosphat bis zur gelinden Rotglut.

Vorgang: a. $\text{PO}^4\text{H}^3 = \text{PO}^3\text{H} + \text{H}^2\text{O}$.

b. $\text{PO}^4(\text{NH}^4)^2\text{H} = \text{PO}^3\text{H} + 2\text{NH}^3 + \text{H}^2\text{O}$.

Beschreibung: Farblose, durchsichtige, glasartige Stücke.

Prüfung: Gibt in Lösung (1 = 20) mit Silbernitrat weissen Niederschlag; mit Eiweisslösung giebt sie weissen gallertartigen Niederschlag.

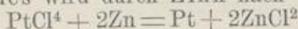
Wie bei Phosphorsäure! Prüfung auf Ammoniak mit Kalilauge!

Platinchlorid aus Rückständen.

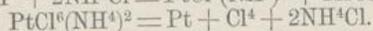
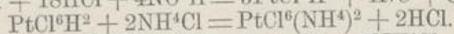
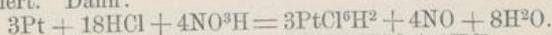


Zur Verarbeitung von Platinrückständen werden dieselben (nach *Erdmann*), falls sie organische Stoffe enthalten, zunächst in einer Porzellanschale (oder einem Porzellantiegel) geröstet, dann mit verdünnter Salzsäure angerührt und hierauf mit Stangenzink reduziert. Nach dem mechanischen Entfernen des Zinks und Dekantieren kocht man das unreine Platin wiederholt mit Wasser und etwas Salzsäure aus; dann wird in Königswasser gelöst, auf ein kleines Volum konzentriert und mit konzentrierter Salmiaklösung gefällt. Der Platinsalmiak wird nach dem Waschen in einem Porzellantiegel gegläht, der gewonnene Platinschwamm mit Salzsäure ausgekocht und dann in Königswasser gelöst. Man verdampft unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zur Trockne. (Will man Platinchloridlösung darstellen, so löse man den Rückstand schliesslich in 10 T. Wasser.)

Vorgang: Schon beim Rösten entsteht z. T. Platin; der Rest des Chlorides wird durch Zink nach



reduziert. Dann:



Beschreibung: Braunrote, sehr zerfliessliche Krystalle.

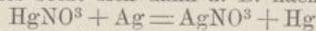
Prüfung: 10 Tropfen der Lösung, mit einem Tropfen Chlornatriumlösung auf einem Uhrglase auf ein ganz kleines Volum eingedampft, sollen bei ruhigem Erkalten eine Krystallmasse geben, in welcher unter dem Mikroskop nur wohlausgebildete, rotgelbe Prismen von Natriumplatinchlorid zu erkennen sind, die nicht durch amorphe braune Massen verunreinigt sein dürfen (Eisen; Stickoxydverbindungen des Platinchlorids.) (*Erdmann.*)

Reines Quecksilber.

Das Quecksilber wird, nachdem man es eventuell durch gelochtes Papier filtriert hat, durch Behandeln mit 15%iger Salpetersäure (sp. G. 1,09) unter zeitweiligem Schütteln und Lüften in einer starkwandigen Glasflasche (etwa 2 Tage lang!) von den fremden Metallen befreit. Man giesst die Lösung ab, schwemmt eventuell vorhandene unlösliche Oxyde ab und wäscht wiederholt mit Wasser aus. (Man kann auch analog mit einer mässig verdünnten Eisenchloridlösung digerieren.) Schliesslich wird das Wasser durch Abtupfen mit Filtrierpapier entfernt.

Vorgang: Es werden durch die Salpetersäure die fremden Metalle z. T. gelöst, z. T. in unlösliche Oxyde ver-

wandelt, ebenso wird etwas Quecksilber in Oxydulnitrat übergeführt. Dies setzt sich dann z. B. nach



mit noch vorhandenen Metallen um. — Auch bei Verwendung von Eisenchlorid entstehen Salze der Metalle (neben Quecksilberchlorür), indem das Eisenchlorid teilweise zu Eisenchlorür reduziert wird.

Quecksilberchlorür.

HgCl .

- a. 40 g Quecksilberchlorid.
30 g Quecksilber.

Die abgewogenen Mengen Quecksilberchlorid und Quecksilber werden in einer Reibschale unter Besprengen mit Weingeist so lange zerrieben, bis eine gleichmässige graue Mischung entstanden ist. Diese wird in einem Glaskolben oder Arzneiglase im Sandbade der Sublimation unterworfen. Das Sublimationsgefäss darf nur zu $\frac{1}{4}$ gefüllt sein und muss in der ersten Zeit des Erhitzens tief, später nur bis zur Hälfte seiner Höhe in den Sand eingebettet sein.

b. In die wässrige Lösung von Quecksilberchlorid (1:50) leite man unter gelindem Erwärmen (auf dem Wasserbade) schweflige Säure ein (s. sp.). Riecht die Flüssigkeit stark nach schwefliger Säure, so setze man das Erwärmen noch mehrere Stunden fort, filtriere dann und wasche mit heissem Wasser aus. Das Chlorür wird schliesslich bei Lichtabschluss in gelinder Wärme getrocknet.

Vorgang: a. $\text{Hg} + \text{HgCl}^2 = 2\text{HgCl}$.

b. $2\text{HgCl}^2 + \text{SO}^2 + 2\text{H}^2\text{O} = 2\text{HgCl} + 2\text{HCl} + \text{SO}^4\text{H}^2$.

Beschreibung: a. Strahlig krystallinische Krusten.

b. Mikrokrystallinisches Pulver.

Prüfung: 1 g Quecksilberchlorür, mit 10 cc Wasser geschüttelt, liefere ein Filtrat, das weder durch Silbernitratlösung, noch durch Schwefelwasserstoffwasser getrübt wird. (Quecksilberchlorid!)

Quecksilberchlorid.

HgCl^2 .

Man löse 40 g Quecksilber in der doppelten Menge Salzsäure unter zeitweiligem Zusatz von Salpetersäure (im Ganzen etwa die gleiche Menge erforderlich), dampfe die Lösung zur Krystallisation ein und reinige die Krystalle durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser.

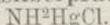
Vorgang: $3\text{Hg} + 6\text{HCl} + 2\text{NO}^3\text{H} = 3\text{HgCl}^2 + 2\text{NO} + 4\text{H}^2\text{O}$.

Beschreibung: Farblose Prismen oder Nadeln.

Prüfung: Fällt man das Quecksilber als Sulfid aus,

so darf das farblose Filtrat der Schwefelwasserstofffällung nach dem Verdunsten einen Rückstand nicht hinterlassen. (Fremde Salze.) Wird das so erhaltene Schwefelquecksilber mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit geschüttelt, so zeige das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure weder eine gelbe Färbung, noch einen gelben Niederschlag. (Arsen.)

Quecksilberpräcipitat.



2 Teile Quecksilberchlorid werden in 40 T. warmem Wasser gelöst und nach dem Erkalten unter Umrühren langsam 3 Teile Ammoniakflüssigkeit oder soviel zugegossen, dass dieselbe wenig vorwaltet. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, nach dem Abfließen der Flüssigkeit allmählich mit 18 T. Wasser ausgewaschen und, vor Licht geschützt, bei 30° getrocknet.

Vorgang: $\text{HgCl}^2 + 2\text{NH}^3 = \text{NH}^2\text{HgCl} + \text{NH}^4\text{Cl.}$

Beschreibung: Weisses Pulver.

Prüfung: Beim Erhitzen im Probierröhre sei der weisse Präcipitat, ohne zu schmelzen, unter Zersetzung ohne Rückstand flüchtig. (Unterscheidung vom schmelzbaren Präcipitat.) Mit einem Teil Wasser verdünnte Salpetersäure löse ihn beim Erwärmen auf. (Prüfung auf Quecksilberchlorür etc.)

Quecksilberjodid.



4 Teile Quecksilberchlorid werden in 80 Teilen Wasser gelöst; ebenso 5 Teile Kaliumjodid in 15 T. Wasser. Die klaren Lösungen werden unter Umrühren vermischt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. (Pharm. Germ. II.)

Vorgang: $\text{HgCl}^2 + 2\text{KJ} = \text{HgJ}^2 + 2\text{KCl.}$

Beschreibung: Scharlachrotes Pulver. Giebt im Glührohr gelbes Sublimat, das beim Berühren rot wird.

Prüfung: Mit Quecksilberjodid geschütteltes Wasser darf nach dem Abfiltrieren durch Schwefelwasserstoffwasser nur schwach gefärbt und durch Silbernitratlösung nur schwach opalisierend getrübt erscheinen. (Prüfung auf Chlorid!)

Quecksilberoxyd.



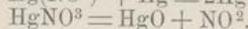
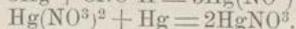
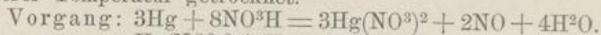
a. Rotes Quecksilberoxyd.

30 g Quecksilber.

45 g Salpetersäure, 1,2 spez. Gew.

Die Hälfte des Quecksilbers wird in heisser Salpetersäure gelöst, die erhaltene Lösung von Mercurinitrat unter

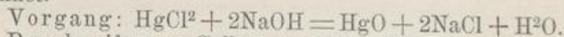
Umrühren in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft und die zweite Hälfte des Quecksilbers innig mit der Salzmasse zusammengerieben. Diese Mischung wird unter beständigem Bewegen so lange erhitzt, bis kein Stickstoffdioxid mehr entweicht und die Masse rotbraun erscheint. Schliesslich wird das Oxyd mit Sodalösung ausgekocht, gewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet.



Beschreibung: Gelblichrotes, krystallinisches Pulver.

Prüfung: Mit Oxalsäurelösung (1 = 10) längere Zeit geschüttelt, gebe es kein weisses Oxalat. (Unterschied von gelbem Oxyd.) 1 g Quecksilberoxyd, mit 2 cc Wasser geschüttelt, dann mit 2 cc Schwefelsäure versetzt und hierauf mit 1 cc Ferrosulfatlösung überschichtet, zeige auch nach längerem Stehen keine gefärbte Zone. (Salpetersäure.) Die mit Hilfe von Salpetersäure dargestellte wässrige Lösung (1 = 100) sei klar und werde durch Silbernitratlösung nur opalisierend getrübt. (Quecksilberchlorid.) (Arzneibuch.)

b. Gelbes Quecksilberoxyd. 2 T. Quecksilberchlorid werden in 20 T. warmem Wasser gelöst und in eine kalte Mischung von 6 T. Natronlauge mit 10 T. Wasser unter Umrühren langsam eingegossen. Diese Mischung wird unter öfterem Umschütteln eine Stunde bei mässiger Wärme stehen gelassen, dann der Niederschlag gesammelt, mit warmem Wasser ausgewaschen und bei 30° unter Lichtabschluss getrocknet.



Beschreibung: Gelbes, amorphes Pulver.

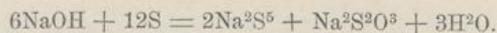
Prüfung: Mit Oxalsäurelösung (s. o.) liefert es allmählich weisses Oxalat. (Unterschied vom roten Oxyd.) Prüfung auf Chlorid s. o.!

Rotes Quecksilbersulfid (Zinnober).

HgS.

Man stelle sich zunächst durch inniges Mischen und Zerreiben von 50 g Quecksilber und 20 g Schwefel ein Gemisch von schwarzem Quecksilbersulfid und Schwefel her; dies übergiesse man in einer Schale mit einer Lösung von 12 g Aetzkali in ca. 60 g Wasser und digeriere nun bei ca. 45° tagelang unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die Masse rein rot geworden. Man sammle den Zinnober, wasche aus und trockne ihn bei nicht zu hoher Temperatur.

Vorgang: Es entsteht zunächst, wie erwähnt, schwarzes Sulfid; der überschüssige Schwefel bildet mit der Lauge Natriumpentasulfid und Thiosulfat:



In der Polysulfidlösung ist nun schwarzes Sulfid löslich und scheidet sich aus derselben als rotes Sulfid wieder aus.

Beschreibung: Lebhaft rotes Pulver.

Prüfung: Darf an Salpetersäure kein Quecksilber abgeben und an Natronlauge keinen Schwefel (mit Bleiacetat zu prüfen!).

Salpetersäure.

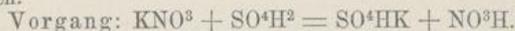


100 g Kaliumnitrat

110 g konz. Schwefelsäure.

Den Salpeter giebt man in eine tubulierte Retorte, trägt allmählich die Schwefelsäure ein und destilliert die Salpetersäure in eine kalt gehaltene Vorlage ab. (Die Retorte sei mit eingeschliffenem Glasstöpsel verschlossen; der Hals der Retorte wird in die Vorlage gesteckt. Der Rückstand in der Retorte ist vor dem Erstarren aus derselben zu entfernen.)

Um die durch etwas Untersalpetersäure gefärbte Säure zu entfärben, leite man einen Strom trockener Kohlensäure durch.

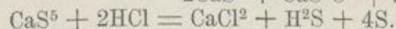
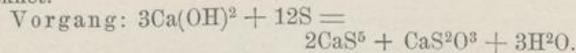


Beschreibung: Farblose bis gelbliche, rauchende Flüssigkeit.

Prüfung: Gehaltsbestimmung aus dem spez. Gew. oder durch Titration. — Mit Wasser stark verdünnt, darf die Säure weder durch Silbernitrat, noch durch Baryumnitrat gefällt werden. — Wird die verdünnte Säure mit Chloroform geschüttelt, so darf letzteres, auch nach Zusatz eines in die Säureschicht hineinragenden Stückchens Zink, nicht violett gefärbt werden. (Jod, Jodsäure.)

Sulfur praecipitatum.

20 g gebrannter Kalk, 120 cc Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, werden in einer Porzellanschale mit 50 g Schwefel und 500 cc Wasser eine Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Die erhaltene Lösung lässt man zum Klären stehen, zieht sie mit einem Heber ab und versetzt sie mit verdünnter Salzsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses (nicht bis zur sauren Reaktion zusetzen!). Der ausgeschiedene Schwefel wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.



Es soll durch die Säure nur das Pentasulfid zersetzt

werden, nicht aber das Thiosulfat oder gar das bei Arsengehalt des Schwefels vorhandene Calciumthioarseniat.

Beschreibung: Feines, gelblichweisses, nicht krystallinisches Pulver.

Prüfung: Das mit Wasser befeuchtete Präparat darf blaues Lackmuspapier nicht röten. (Prüfung auf Säure.) Es muss, mit 20 T. Ammoniakflüssigkeit bei 35—40° unter bisweiligem Umschütteln stehen gelassen, ein Filtrat geben, das beim Ansäuern mit Salzsäure, auch nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, nicht gelb gefärbt wird. (Arsenprüfung.)

Schwefligsäurelösung.

SO².

a. Aus Kupfer und Schwefelsäure, vgl. p. 205!

b. Man übergiesst in einer Retorte zerkleinerte Holzkohle mit konz. Schwefelsäure und erhitzt vorsichtig.

Das Schwefligsäureanhydrid wird in Wasser aufgefangen, nachdem es in einer wenig Wasser enthaltenden Waschflasche von mitgerissener Schwefelsäure befreit wurde.

Vorgang: $C + 2H^2SO^4 = SO^2 + CO^2 + 2H^2O$.

Beschreibung: Klare, farblose Flüssigkeit von stechendem Geruche.

Prüfung: Die schweflige Säure gebe mit Baryumnitratlösung erst nach Zusatz von Chlorwasser Niederschlag. (Prüfung auf Schwefelsäure.) — Gehaltsbestimmung durch Titration mit Jodlösung, vgl. Massanalyse pag. 87!

Schwefligs. Natrium, neutral.

SO³Na². 7H²O.

Man leitet in eine Lösung von Natriumcarbonat schweflige Säure (s. o.) ein, bis die Lösung stark nach der Säure riecht. Zu dieser Lösung des sauren Natriumsulfites giebt man die gleiche Menge von Natriumcarbonat, wie vorher verwendet, und bringt bei mässiger Wärme oder besser über konz. Schwefelsäure zur Krystallisation.

Vorgang: $Na^2CO^3 + 2SO^2 + H^2O = 2SO^3NaH + CO^2$.

$2SO^3NaH + Na^2CO^3 = 2SO^3Na^2 + CO^2 + H^2O$.

Beschreibung: Monokline, leicht lösliche Prismen.

Prüfung: Auf Schwefelsäure mit Chlorbaryum in saurer Lösung.

Silbernitrat.

AgNO³.

a. Aus Silbermünzen. Die mechanisch gereinigte Münze wird in der dreifachen Menge konz. Salpetersäure gelöst und die erhaltene Lösung, nach allenfallsiger Filtration, zur Trockne gebracht. Der Trockenrückstand (Silber- und Ku-

pferrnitrat) liefert beim Glühen im Porzellantiegel Kupferoxyd und Silbernitrat; letzteres wird in Wasser gelöst und zur Krystallisation gebracht.

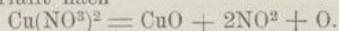
Oder die Lösung der Münze in Salpetersäure wird mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure gefällt. Das erhaltene Chlorsilber wird mit Salzsäure angefeuchtet und mit Zink in Berührung gebracht. Nach mehrstündiger Berührung wird das Zink weggenommen, die Reaktionsmasse mit verdünnter Salzsäure (zur Lösung von Zinkresten), dann mit Wasser ausgekocht und nun wieder in Salpetersäure gelöst.

Man kann auch das Chlorsilber durch Lösen in Ammoniak und Vermischen dieser, mit Wasser verdünnten ammoniakalischen Lösung in der Siedehitze mit Traubenzuckerlösung zu Silber reduzieren.

b. Aus Silberrückständen. Man befreit die Rückstände möglichst vom Papier und reduziert sie mittelst Zink oder Traubenzucker. Enthalten sie Schwefelsilber, so sind sie vorher (nach Entfernung der überstehenden Salzsäure) mit verdünnter Salpetersäure zu extrahieren; aus der so erhaltenen Nitratlösung fällt man dann das Silber mittelst Salzsäure und giebt das Chlorsilber zur Hauptmasse.

(Will man das fein verteilte Silber zu Silberkügelchen schmelzen, so befeuchtet man es mit einer Lösung von Borax und Salpeter (5% vom Gewicht des Silbers an geglühtem Borax, 0,5% an Salpeter), trocknet das Gemenge, bringt es in kleinen Portionen auf ein Kalkstück mit kleiner Grube und schmilzt es hier vor dem Gebläse zu einem Regulus, den man in eine mit Wasser gefüllte Schale fallen lässt. Dieser wird schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, abgewaschen und getrocknet.)

Vorgang: Silbernitrat schmilzt ohne Zersetzung, Kupfernitrat zerfällt nach



Chlorsilber wird durch das Zink unter Bildung von Silber und Chlorsilber zerlegt:



Durch ammoniakalische Traubenzuckerlösung wird das Chlorsilber unter Oxydation des Traubenzuckers reduziert.

Beschreibung: Farblose, tafelförmige Krystalle.

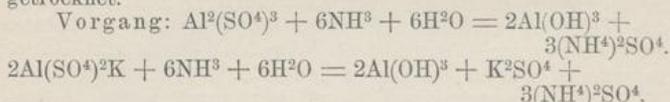
Prüfung: Ein Raumteil der wässerigen Lösung (1 = 10) darf sich nach dem Vermischen mit 4 Raumteilen verdünnter Schwefelsäure und Erhitzen bis zum Sieden nicht trüben. (Blei.) Wird die Lösung mit Salzsäure gefällt, so darf das Filtrat durch Ammoniak nicht gebläut werden. (Kupfer.)

Thonerdehydrat.



Man löse (eisenfreies) Aluminiumsulfat oder Alaun in

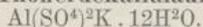
etwa der zehnfachen Menge Wasser und gebe zu der eventuell filtrierten Lösung Ammoniakflüssigkeit bis zum deutlichen Vorwalten. Der Niederschlag wird durch Dekantieren mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das letztablaufende Filtrat keine Schwefelsäurereaktion mehr giebt. Dann wird er auf einem Filter gesammelt, etwas abgepresst und bei 100° getrocknet.



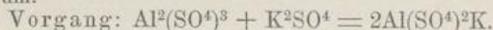
Beschreibung: Weisses, leichtes, amorphes Pulver.

Prüfung: Soll nach dem Lösen in Salzsäure keine Eisenreaktion mit Kaliumferrocyanid geben. — Wird die Thonerde aus der Lösung durch Ammoniak gefällt, so soll das Filtrat beim Verdampfen und Glühen keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen. (Kaliumsulfat.) Soll an Wasser keine Schwefelsäure beim Kochen abgeben. (Basisches Sulfat.)

Thonerdekalialaun.



Man gebe zu konzentrierter heisser Lösung von Aluminiumsulfat die entsprechende Menge von Kaliumsulfat und lasse unter Rühren erkalten. Das fallende Alaunmehl trennt man von der Lauge und krystallisiert aus heissem Wasser um.



Die erforderliche Menge an Kaliumsulfat K^2SO^4 ist aus dem angewandten Aluminiumsulfat $(\text{Al}^2\text{SO}^4)^3 \cdot 18\text{H}^2\text{O}$ durch Rechnung zu finden.

Beschreibung: Farblose, oktaedrische Krystalle.

Prüfung: Die wässrige Lösung (1 = 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Metalle); 20 cc derselben dürfen durch 0,5 cc Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort bläulich gefärbt werden. (Eisen.)

Uranoxyd aus Uranrückständen.

Man löse die aus Uranylphosphat, $\text{PO}^4(\text{UO}^2)\text{H}$, bestehenden Rückstände nach *Reichardt-Wagner* in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure (zur Oxydation etwa vorhandenen Eisenoxyduls), verdünne das Filtrat, erwärme, füge so lange Soda zu, bis sich das Eisenoxyd in Flocken abscheidet, filtriere wieder und fälle im Filtrate die Phosphorsäure mit Magnesiamischung (vgl. Gewichtsanalyse pag. 75). Nach 12–24 Stunden prüfe man, ob sämtliche Phosphorsäure gefällt ist, filtriere, säure mit Salzsäure an, entferne durch längeres Erwärmen die in der Flüssigkeit gelöste

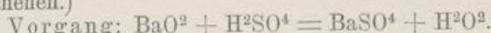
Kohlensäure, füge noch etwas Salmiak zu und fälle darauf aus warmer Lösung das Uran als Ammoniumuranat Ur^2O^7 $(\text{NH}^4)^2$, durch Zusatz von Ammoniak.

Man kann nun das Uranat durch Glühen in Uranoxyduloxyd, Ur^3O^8 , überführen und dies durch Lösen in Salpetersäure als Uranylнитrat $\text{UrO}^2(\text{NO}^3)^2$, man kann auch das Uranat direkt in Essigsäure als Acetat, $\text{UrO}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$, lösen.

Wasserstoffsperoxyd.



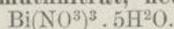
Man mischt 20 cc konz. Schwefelsäure mit 200 cc Wasser, kühlt in einem Becherglase durch Einstellen in eine Kältemischung (Kochsalz und Eis) gut ab und trägt unter Umrühren so lange Baryumsperoxydhydrat (s. pag. 184) ein, bis die Mischung nur mehr sehr schwach sauer reagiert. Man lässt dann absetzen, filtriert und neutralisiert die eiskalte Flüssigkeit mit Barytwasser, bis sich im Filtrate weder Schwefelsäure, noch Baryt mehr nachweisen lässt. (Will man die Lösung konzentrieren, so muss das Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum neben Schwefelsäure geschehen.)



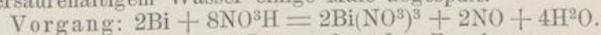
Beschreibung: Farb- und geruchlose wässrige Flüssigkeit.

Prüfung: Auf Baryt und Schwefelsäure! — Gehaltsbestimmung durch Titration mit Kaliumpermanganat; vgl. Massanalyse pag. 76.

Wismuthnitrat, neutral.



1 T. grob gepulvertes Wismuth wird in zuvor auf 75 bis 90° erhitzte 5 T. Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) ohne Unterbrechung in kleinen Mengen eingetragen und die gegen das Ende sich abschwächende, heftige Einwirkung durch verstärktes Erhitzen der Wismuthlösung unterstützt. Letztere wird nach mehrtägigem Stehen klar abgegossen und zur Krystallisation eingedampft. Die Krystalle werden mit wenig salpetersäurehaltigem Wasser einige Male abgespült.

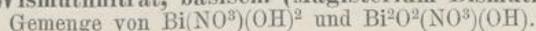


Das Stehenlassen der Lösung hat den Zweck, etwa vorhandenes Arsen als basisches Wismutharseniat sich abcheiden zu lassen.

Beschreibung: Grosse, farblose, durchsichtige Säulen.

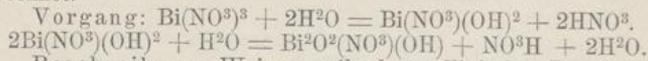
Prüfung: Auf Arsen; siehe das basische Salz!

Wismuthnitrat, basisch. (Magisterium Bismuti.)



Die nach Vorigem erhaltenen Krystalle von neutralem

Wismuthnitrat werden mit der 4fachen Menge Wasser gleichmässig zerrieben und unter Umrühren in die 21fache Menge siedenden Wassers eingetragen. Sobald der Niederschlag sich ausgeschieden hat, wird die überstehende Flüssigkeit entfernt, der Niederschlag gesammelt, nach völligem Abfließen der Flüssigkeit mit einem gleichen Raunteile kalten Wassers nachgewaschen und nach Abfließen der Flüssigkeit bei 30° getrocknet.



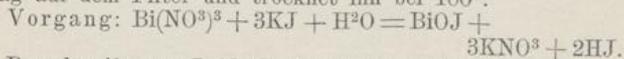
Beschreibung: Weisses, mikrokristallinisches Pulver.

Prüfung: Bei 120° verliere es 3—5 von 100 Gewichtsteilen und hinterlasse beim Glühen, unter Entwicklung gelbroter Dämpfe, auf 100 T. 79—82 T. Wismuthoxyd. (Prüfung auf richtigen Wasser- und Salpetersäuregehalt.) — 0,5 g basisches Wismuthnitrat lösen sich in der Kälte in 25 cc verdünnter Schwefelsäure ohne Entwicklung von Kohlenensäure klar auf. (Carbonat; Blei.) Ein Teil dieser Lösung, mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt, gebe ein farbloses Filtrat. (Kupfer.) Ein zweiter Teil, mit mehr Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff völlig ausgefällt, gebe ein Filtrat, das nach dem Eindampfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlässt. (Zink, Magnesia, Kalk etc.) Wird 1 g basisches Wismuthnitrat bis zum Aufhören der Dampfbildung erhitzt, nach dem Erkalten zerrieben und in 3 cc Zinnchlorürlösung gelöst, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. (Arsen.) 0,5 g, in 5 cc Salpetersäure gelöst, geben eine klare Flüssigkeit, welche, mit 0,5 cc Silbernitratlösung versetzt, höchstens opalisierend getrübt, sowie durch 0,5 cc einer mit der gleichen Gewichtsmenge Wassers verdünnten Baryumnitratlösung nicht verändert werde. (Salzsäure, Schwefelsäure.) Mit Natronlauge im Ueberschuss erwärmt, darf das Präparat kein Ammoniak entwickeln. (Arzneibuch.)

Wismuthoxyjodid.

BiOJ.

9,5 g krystallisiertes Wismuthnitrat werden in 12 cc Eisessig kalt gelöst und unter Umrühren in eine Lösung von 3,3 g Kaliumjodid und 5 g Natriumacetat in 200 g Wasser in kleinen Mengen allmählich eingetragen. Man lässt absitzen, wäscht durch Dekantieren aus, sammelt den ziegelroten Niederschlag auf dem Filter und trocknet ihn bei 100°.

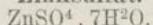


Beschreibung: Lebhaft ziegelrotes, schweres, nach Jod riechendes Pulver.

Prüfung: Werden 0,5 g Oxyjodid mit 10 cc Wasser ge-

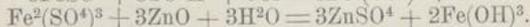
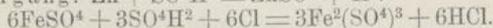
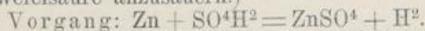
schüttelt, so darf das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung nur eine opalisierende Trübung erfahren. (Jodkalium.) Wird 1 g des Salzes mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure gemischt, alsdann ein Tropfen Indigolösung hinzugefügt, so darf eine Entfärbung nicht eintreten. (Salpetersäure.) Wird 1 g Oxyjodid bis zum Aufhören der Dampfbildung erhitzt, nach dem Erkalten zerrieben und in 3 cc Zinnchlorürlösung gelöst, so darf im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht eintreten. (Arsen.) Wird Wismuthoxyjodid mit der 10fachen Menge Salpetersäure in einem Porzellantiegel zur Trockne verdampft und bis zu gleichbleibendem Gewicht schwach geglüht, so müssen von 100 Teilen 66—67,5 Teile Wismuthoxyd verbleiben. (Gehaltsbestimmung; theoretisch 66,96% Bi_2O_3 .) (Arzneimittel.)

Zinksulfat.



Man löst Zink in verdünnter Schwefelsäure, jedoch so, dass schliesslich etwas Zink ungelöst bleibt. Man filtriert ab und verdunstet die Lösung zur Krystallisation.

(Sollte Eisen in Lösung gegangen sein, so oxydiert man mit etwas Chlorwasser und scheidet dann das Eisen als Hydroxyd durch Digestion der Lösung mit etwas Zinkoxyd oder Carbonat; die Lösung ist nach dem Filtrieren mit etwas Schwefelsäure anzusäuern.)



Digiert man überschüssiges Zink in Schwefelsäure, so bleiben fremde Metalle (mit Ausnahme des Eisens) ungelöst.

Beschreibung: Farblose, an trockener Luft langsam verwitternde Krystalle.

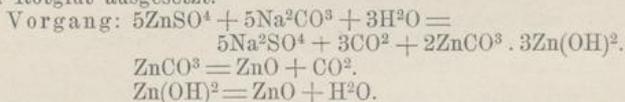
Prüfung: Eine Lösung von 0,5 g des Salzes in 10 cc Wasser und 5 cc Ammoniakflüssigkeit soll klar sein und mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser eine weisse Fällung geben. (Prüfung auf Eisen und andere Metalle: Blei, Cadmium, Kupfer etc.). Werden 2 g Zinksulfat mit 10 cc Weingeist geschüttelt und nach 10 Min. filtriert, so muss sich ein Filtrat ergeben, das, mit 10 cc Wasser verdünnt, Lackmuspapier nicht verändern darf. (Freie Schwefelsäure.)

Zinkoxyd.



Durch langsames Eingiessen einer Lösung von 20 g Zink-

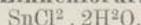
sulfat in 200 g Wasser in eine siedende Lösung von 20 g Natriumcarbonat in 200 g Wasser, die während des Eingießens stets im Sieden zu erhalten sind, erhält man basisches Zinkcarbonat. Dies wird gut ausgewaschen, getrocknet und im Porzellan- oder hessischen Tiegel einer schwachen Rotglut ausgesetzt.



Beschreibung: Zartes, amorphes, weisses, in der Hitze gelbes Pulver.

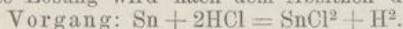
Prüfung: Wird 1 g Zinkoxyd mit 3 cc Zinnchlorür-lösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. (Arsen.) Schüttelt man 3 g Zinkoxyd mit Wasser, so darf das Filtrat durch Baryumnitrat- und durch Silbernitratlösung nur opalisierend getrübt werden. (Chlorid, Sulfat.) In 10 Teilen verdünnter Essigsäure löse Zinkoxyd sich ohne Aufbrausen. (Carbonat.) Diese Lösung gebe mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit eine klare, farblose Flüssigkeit, welche weder durch Ammoniumoxalat-, noch durch Natriumphosphatlösung getrübt werden darf, beim Ueberschichten mit Schwefelwasserstoffwasser aber eine rein weisse Zone entstehen lasse. (Eisen; Kupfer; Kalk; Magnesia; fremde Metalle.) (Arzneibuch.)

Zinnchlorür.



Man löst Stanniol oder granuliertes Zinn in konz. Salzsäure, filtriert die Lösung und dampft zur Krystallisation ein.

Will man aus dem erhaltenen Chlorür die für Arsen-nachweis dienende Zinnchlorürlösung darstellen, so werden 5 Teile krystallisiertes Zinnchlorür mit einem Teil Salzsäure zu einem Brei angerührt und letzterer vollständig mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Die hierdurch erzielte Lösung wird nach dem Absitzen durch Asbest filtriert.

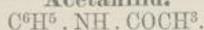


Beschreibung: Farblose, monokline Prismen, bezw. blassgelbliche, stark rauchende Flüssigkeit von mindestens 1,900 sp. Gewicht.

Prüfung: Das kryst. Salz soll in Wasser und in Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure völlig löslich sein (Abwesenheit bas. Chlorürs und bas. Chlorides). — Prüfung auf Eisen! — Die Lösung soll verdünnte Arsenigsäurelösung sofort schwärzen.

Organische Präparate.

Acetanilid.



a. Darstellung des Nitrobenzols.

- 30 g Benzol.
60 g konz. Salpetersäure (1,4).
80 g konz. Schwefelsäure.

Man giebt das Benzol in einen 400 cc fassenden Kolben und lässt das erkaltete Säuregemisch unter fortwährendem Schütteln und Kühlen in kleinen Mengen allmählich zufließen. Ist alles eingetragen, so erwärmt man zur Vollendung der Umsetzung noch $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbad. Das Ganze wird in einen Scheidetrichter zu ca. 1 Liter Wasser gegossen, durchgeschüttelt und nach dem Absitzen das Nitrobenzol getrennt. Dies wird mit geglähter Potasche getrocknet und fraktioniert. Siedepunkt 206° .

b. Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin.

- 25 g Nitrobenzol.
55 g Zinn.

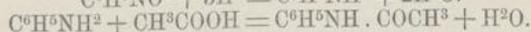
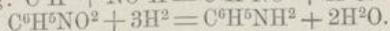
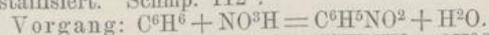
Ca. 200 g rohe Salzsäure (1,166 sp. G.).

Das Nitrobenzol wird in einem Rundkolben von 1 bis $1\frac{1}{2}$ l Inhalt mit dem granulierten Zinn versetzt und nun die Salzsäure unter fortwährendem Umschwenken und zeitweiligem Kühlen des Kolbens eingetragen. Ist der Geruch nach Nitrobenzol fast verschwunden, so treibt man zunächst im Wasserdampfstrom die letzten Reste desselben aus der sauren Lösung ab, macht nun die Lösung zur Zersetzung des Anilinzinndoppelsalzes mit ganz konz. Natronlauge alkalisch und treibt — wieder im Wasserdampfstrom — das Anilin ab. Das Destillat wird mit Kochsalz gesättigt, mit Aether das Anilin ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und filtriert. Nun wird der Aether im Wasserbade abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Siedep. des Anilins 184° .

c. Darstellung des Acetanilids.

- 10 g Anilin.
15 g Eisessig.

Das Gemisch wird in einem Rundkölbchen von 50 bis 75 cc Inhalt im Sandbade am Rückflusskühler ca. 8 Stunden im Sieden erhalten, bis es beim Erkalten völlig erstarrt. Das Acetanilid wird dann aus kochendem Wasser mehrmals umkristallisiert. Schmp. 112° .

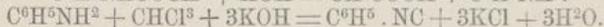
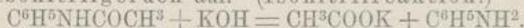


Beschreibung: a. Blassgelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit; Siedep. 206° .

b. Farblose, bei Luftzutritt gelb werdende Flüssigkeit; Siedep. 184°.

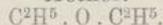
c. Farblose, glänzende, geruchlose Krystallblättchen; Fp. 112°.

Prüfung des Acetanilids: Soll geruchlos sein (Anilin!); seine Lösung soll neutral reagieren. (Freie Essigsäure!) Die kalte, gesättigte wässrige Lösung des Antifebrins, mit Eisenchloridlösung versetzt, verändere die Farbe des letzteren nicht. (Abwesenheit von Anilinacetat.) Mit Kalilauge erhitzt, entwickelt Antifebrin aromatisch riechende Dämpfe. (Nachweis des Anilins!), auf Zusatz einiger Tropfen Chloroform und ernutes Erhitzen tritt der widerliche Isonitrilgeruch auf. (Isonitrilreaktion!)



0,1 g Antifebrin, mit 1 cc Salzsäure eine Stunde lang gekocht, soll eine klare Lösung geben (Bildung von salzs. Anilin), welche, nach Zusatz von 2 cc Carbonsäurelösung, durch Chlorkalklösung zwiebelrot getrübt und, nach hierauf erfolgter Uebersättigung mit Ammoniakflüssigkeit, sehr beständig indigblau gefärbt wird. (Sogenannte Indophenolreaktion.) — Erhitzt hinterlasse Antifebrin keinen Rückstand; in konz. Schwefelsäure löse es sich beim Schütteln ohne Färbung auf. (Nicht flüchtige Stoffe, fremde organische Körper.) (Arzneibuch.)

Aether.

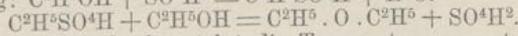
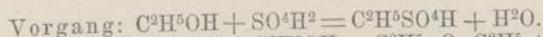


150 g konz. Schwefelsäure

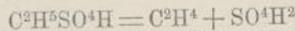
50 g Alkohol

werden in einem Rundkolben von 1/2 l Inhalt im Sandbade auf 140° erhitzt. Der Kolben ist mit einem dreifach durchbohrten Korke verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer eingeführt ist; die zweite Bohrung trägt einen Tropftrichter und die dritte das Knierohr, welches die Verbindung mit dem Kühler bildet. Der Tropftrichter enthält Alkohol, den man in demselben Masse zufließen lässt, als die Flüssigkeit aus dem Kolben abdestilliert. Die Temperatur darf nicht unter 140° sinken und nicht über 145° steigen.

Das aus zwei Schichten bestehende Destillat wird im Scheidetrichter getrennt, der alkoholhaltige Aether mit Sodalösung und dann mit Wasser durch mehrmaliges Ausschütteln gewaschen, mit Chlorealcium getrocknet und destilliert. (Zur Entfernung der letzten Spuren Alkohol kann man einige Scheibchen metallischen Natriums eintragen, einige Stunden damit stehen lassen und dann abdestillieren.)



Fehlt es an Alkohol oder steigt die Temperatur, so entsteht nach



Aethylen (und Polymere desselben: „Weinöl“).

Beschreibung: Klare, farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit; Siedep. 35°.

Prüfung: Siedepunkt! — Bestes Filtrierpapier, welches mit Aether getränkt wurde, darf nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch mehr abgeben. (Höher siedende Teile: Alkohol, Amylverbindungen aus unreinem Alkohol.) Der nach freiwilliger Verdunstung von 5 cc Aether in einer Glasschale sich zeigende Beschlag darf blaues Lackmuspapier nicht röten. (Säure; hier wären auch Weinöl, Amylverbindungen etc. am Geruch zu erkennen.) Kaliumhydroxyd, mit Aether übergossen, darf sich innerhalb einer halben Stunde nicht gelblich färben. (Vinylalkohol.) 10 cc Aether mit 1 cc Kaliumjodidlösung in einem vollen, geschlossenen Glasstöpselglase häufig geschüttelt, dürfen im zerstreuten Tageslichte innerhalb einer Stunde keine Färbung erkennen lassen. (Wasserstoffsperoxyd.)

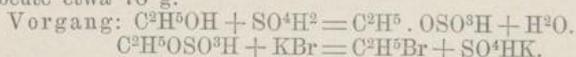
Aethylbromid.



100 g Alkohol von 96 % werden in eine geräumige Porzellanschale gegeben und unter Umrühren 100 g rohe Schwefelsäure vorsichtig zugesetzt. Nach völligem Erkalten 75 cc Eiswasser unter Umrühren hinzugefügt und das Gemisch in einen Rundkolben von 1 l Inhalt, in dem sich 100 g feingepulvertes Bromkalium befinden, unter Umschütteln eingegossen. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen, der ein bis in das Reaktionsgemenge tauchendes Thermometer und ein zum Kühler führendes Knierohr trägt. Der Kolben wird in ein Sandbad gesetzt; der Kühler trägt unten einen gebogenen Vorstoss, dessen Rohr 2 mm tief in Wasser taucht, das sich in dem als Vorlage dienenden Becherglase befindet. Im Sommer ist es zweckmässig, die Vorlage durch Einstellen in kaltes Wasser oder Eis zu kühlen oder direkt in das Wasser im Becherglase einige Eisstückchen einzutragen. Die Reaktion wird durch vorsichtiges Erhitzen im Sandbade eingeleitet und verläuft zum grössten Teile bei 100–120°, zum Schlusse muss jedoch einige Zeit auf etwa 150° erwärmt werden. Während der Destillation ist sorgfältig darauf zu achten, dass kein Wasser aus der Vorlage in den Kolben zurückgesaugt wird, was dadurch erreicht wird, dass der Vorstoss nie mehr als etwa 2 mm in das Wasser der Vorlage eintaucht.

Das erhaltene Aethylbromid wird dann im Scheidetrichter

vom Wasser getrennt, stark abgekühlt und solange mit reiner konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise versetzt, bis sich diese als schwere Schicht im Scheidetrichter absetzt; sie wird dann abgelassen, das Aethylbromid mit wenig Wasser ausgeschüttelt und nach dessen Entfernung mit etwa 5 g frisch ausgeglühtem Kaliumcarbonat mehrere Stunden in einem verschlossenen Kölbchen stehen gelassen. Schliesslich wird abfiltriert und aus dem Wasserbade fraktioniert; Siedep. 37—39°. Ausbeute etwa 70 g.



Eigenschaften: Klare, farblose, stark lichtbrechende neutrale Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch.

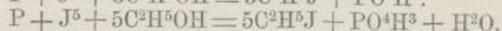
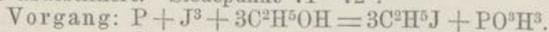
Prüfung: Best. des Siedepunktes (37—39°) und des spez. Gewichtes (1,453—1,457). — 5 cc Aethylbromid, in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel mit 5 cc Schwefelsäure geschüttelt, dürfen letztere binnen einer Stunde nicht gelb färben. (Dem Weingeist entstammende Verunreinigungen.) Werden 5 cc Aethylbromid mit 5 cc Wasser einige Sekunden geschüttelt, von dem Wasser sofort 2,5 cc abgehoben und mit 1 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, so muss die Mischung mindestens 5 Minuten klar bleiben. (Bromwasserstoff.) (Arzneibuch.) Eventuell ist auf Arsen zu prüfen, indem einige cc in Glaswolle aufgesaugt und verbrannt werden; die Verbrennungsprodukte saugt man durch einen über der Flamme befestigten Trichter mit der Saugpumpe durch Natronlauge und weist hierin das Arsen nach.

Aethyljodid.



In einem Kolben übergiesst man 1 T. amorphen Phosphors mit 5 T. absoluten Alkohols und fügt dazu allmählich (in 1—2 Stunden) 10 T. Jod. Man lässt einige Stunden unter öfterem Schütteln stehen, erhitzt dann einige Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade und destilliert im Wasserbade ab.

Das Destillat wird mit Wasser und etwas Natronlauge durch Schütteln entfärbt, das Jodäthyl getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich aus dem Wasserbade abdestilliert. Siedepunkt 71—72°.



Beschreibung: Klare farblose, neutrale Flüssigkeit von ätherischem Geruch.

Prüfung: Best. des Siedepunktes (71—72°) und des spez. Gewichtes (1,93—1,94). — Mit dem gleichen Raumeil Aethyljodid geschütteltes Wasser darf durch Silberni-

tratlösung nicht sofort getrübt werden. (Jodwasserstoff.)
Schwach gelblich oder rötlich gefärbtes Aethyljodid (Jod!)
kann durch Schütteln mit fein zerriebenem Natriumthio-
sulfat entfärbt werden. (Arzneimittel.)

Alkohol, absoluter.

$C^2H^5.OH.$

250 g Weingeist.

50 g Aetzkalk.

Der in haselnussgrosse Stücke zerschlagene Aetzkalk
wird im Rundkolben von 500 cc Inhalt mit dem Weingeist
übergossen. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte wird ein
Rückflusskühler aufgesetzt, im Wasserbade 8 Stunden im Sieden
erhalten, der Kühler sodann mittelst eines Knierohres in einen
absteigenden verwandelt und der wasserfreie Alkohol direkt
vom Kalk in ein trockenes Gefäss abdestilliert.

Vorgang: $CaO + H^2O = Ca(OH)^2.$

Prüfung: Spez. G. 0,79; Sdp. 78,3°. Geglühtes Ku-
pfersulfat darf nicht gebläut werden. Muss beim Mischen
mit Benzol oder Schwefelkohlenstoff klar bleiben.

Ameisensäure.

$H.CO^2OH.$

75 g entwässertes Glycerin.

75 g krystallisierte Oxalsäure.

Das (bei 175° entwässerte) Glycerin wird in eine tubu-
lierte Retorte gebracht, die zerriebene Oxalsäure zugesetzt
und die Destillation auf dem Wasserbade begonnen; sie wird
solange fortgesetzt, bis die Kohlensäureentwicklung in der
Retorte nachlässt. Das Destillat stellt eine verdünnte (höch-
stens 56%ige) Säure dar.

Zur Gewinnung wasserfreier Säure wird das Destillat
mit Bleicarbonat neutralisiert, das Filtrat eingeeengt, das
auskrystallisierte Bleiformiat, $Pb(CHO^2)^2$, bei 110° getrock-
net, in eine tubulierte Retorte gebracht und im Schwefel-
wasserstoffstrom destilliert. Das Destillat wird zur Ent-
fernung etwa vorhandenen Schwefelwasserstoffs über
trockenes Bleiformiat rektifiziert.

Vorgang: $C^3H^5(OH)^3 + C^2O^4H^2 =$
 $C^3H^5(OH)^2(OCHO) + CO^2 + H^2O.$

$C^3H^5(OH)^2(OCHO) + H^2O =$
 $C^3H^5(OH)^3 + H.CO^2OH.$

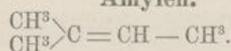
[Man kann nach Abdestillieren der Ameisensäure wieder Oxal-
säure zufügen etc.]

Beschreibung: Farblose Flüssigkeit von stechendem
Geruch.

Prüfung: Soll nicht nach Acrolein riechen. — Prüfung

auf Blei, bezw. Schwefelwasserstoff. — Reduktion von Quecksilber- und Silbersalzen. — Gehaltsbestimmung durch Titration.

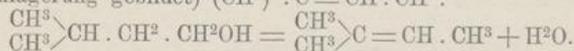
Amylen.



40 g Gärungsamylalkohol; Sdp. 130°.
40 g Chlorzink.

Der Amylalkohol wird mit geglühter Potasche getrocknet und nach Filtration mit dem in erbsengrosse Stücke zerschlagenen, geschmolzenen Chlorzink in einer Retorte 4 Tage sich selbst überlassen. Man legt dann einen Kühler vor und destilliert auf dem Sandbade ab. Das Destillat wird mit Chlorcalcium entwässert und fraktioniert, wobei die zwischen 30—40° übergehenden Anteile aufgefangen werden.

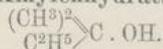
Vorgang: Der Isamylalkohol $(\text{CH}^3)^2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2\text{OH}$ liefert bei Wasserabspaltung durch Chlorzink nicht, wie zu erwarten, $(\text{CH}^3)^2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH}^2$, sondern (durch Umlagerung gebildet) $(\text{CH}^3)^2 \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CH}^3$:



Beschreibung: Farblose, dünne Flüssigkeit von eigen-
tümlich ätherischem Geruch und süsslichem Geschmack.

Prüfung: Das spez. Gew. sei 0,69; es siede bei einer 39° nicht übersteigenden Wärme. — Es erteile beim Schütteln mit Wasser demselben keine saure Reaktion. (Arznei-
mittel.)

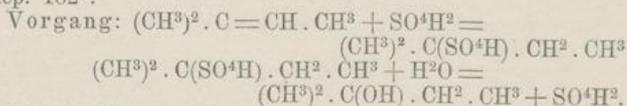
Amylenhydrat.



120 cc Schwefelsäure (1+1 Vol. Wasser).

60 cc Amylen (s. o.).

Das Gemisch wird in einem Stöpselglase von ca. 400 cc Inhalt unter sorgfältiger Kühlung kräftig geschüttelt. Nach 30 Minuten wird die entstandene Amylschwefelsäure vom ungelösten Amylen getrennt, in das doppelte Volum Eiswasser gegeben, durch ein feuchtes Filter gegossen, mit Natronlauge neutralisiert und destilliert. Das Destillat wird durch geglühte Potasche getrocknet und fraktioniert. Siedep. 102°.

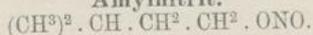


Beschreibung: Klare, farblose, neutrale Flüssigkeit von

eigentümlichem, ätherischem Geruche und brennendem Geschmack.

Prüfung: Soll zwischen 99—103° sieden; sp. Gewicht 0,815—0,820. — 20 cc der wässerigen Lösung (1 = 20) dürfen nach Zugabe von 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung dieselbe innerhalb 10 Minuten nicht entfärben. (Aethyl- oder Amylalkohol.) — Wird die wässerige Lösung (1 = 20) mit Silbernitratlösung, welche zuvor mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt ist, 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, so darf sie auf diese nicht reduzierend wirken. (Valeraldehyd.) (Arzneimittel.)

Amylnitrit.



In ein Kölbchen, dessen Kork drei Bohrungen trägt, bringt man 30 g Gärungsamylalkohol und erwärmt im Wasserbad auf 80°. Das Thermometer, das in der einen Bohrung sitzt, reicht bis in die Flüssigkeit, ebenso das in der zweiten Bohrung befindliche Gaszuleitungsrohr, während die dritte Bohrung ein unterhalb des Korkes endigendes Knierohr trägt, das die Verbindung mit einem *Liebig'schen* Kühler bildet. In einem Rundkolben von 500 cc übergießt man dann andererseits 10 g in erbsengrosse Stücke zerschlagenes Arsensäureoxyd mit 60 bis 70 g roher Salpetersäure, erwärmt mit sehr kleiner Flamme auf dem Drahtnetz und leitet das entwickelte Salpetersäureanhydrid in den Amylalkohol, bis der Geruch nach diesem völlig verschwunden ist. Das Destillat wird mit Potasche entwässert, getrocknet und fraktioniert. Siedep. 95°.

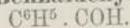
Vorgang: $2\text{C}^5\text{H}^{11} \cdot \text{OH} + \text{N}^2\text{O}^3 = 2\text{C}^5\text{H}^{11} \cdot \text{ONO} + \text{H}^2\text{O}.$

(Vgl. ferner pag. 182.)

Beschreibung: Klare, gelbliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem, fruchtartigem Geruch.

Prüfung: Siedepunkt! — 5 cc Amylnitrit, geschüttelt mit 1 cc Wasser, dem 0,1 cc Ammoniakflüssigkeit beige-mischt wurde, dürfen die alkalische Reaktion nicht aufheben. (Säuregehalt.) — 1 cc Amylnitrit, mit einer Mischung von 1,5 cc Silbernitratlösung und 1,5 cc absoluten Alkohols nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit gelinde erwärmt, darf keine Bräunung hervorrufen. (Valeraldehyd.) Auf 0° abgekühlt, darf Amylnitrit sich nicht trüben. (Wasser.) (Arzneibuch.)

Benzaldehyd.

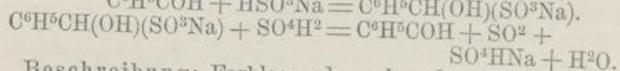
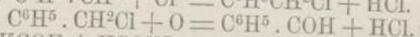
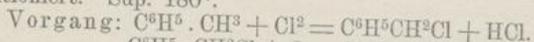


a. Darstellung von Benzylchlorid. Man leitet in 100 g siedendes Toluol (Sdp. 111°) unter Vorlage eines Rückflusskühlers Chlor ein, bis die Gewichtszunahme ca. 37 g beträgt.

Dann wird fraktioniert und die zwischen 160—190° siedende Fraktion für sich aufgefangen. Dieses noch unreine Benzylchlorid wird durch Fraktionieren (in einem Fraktionskolben mit Aufsatz!) gereinigt. Siedep. 176°.

- b. Ueberführung in Benzaldehyd.
 30 g Benzylchlorid
 25 g Kupfernitrat
 300 g Wasser

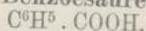
werden in einem Rundkolben 6 Stunden am Rückflusskühler im Sandbade und unter Durchleiten eines schwachen Kohlen säurestromes gekocht. Nach dem Erkalten wird das Gemisch direkt mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestilliert und der Rückstand mit 100 g konzentrierter Lösung von Natriumbisulfit (vgl. pag. 218) geschüttelt. Die hierbei entstehende Bisulfitverbindung des Benzaldehyds wird abgesaugt, mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen, zwischen Filtrierpapier gepresst und dann so lange mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, bis der Geruch nach schwefeliger Säure verschwunden ist. Nach dem Erkalten wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Potasche getrocknet, filtriert, der Aether abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Sdp. 180°.



Beschreibung: Farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch.

Prüfung: Siedepunkt!

Benzoësäure.

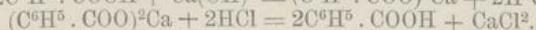
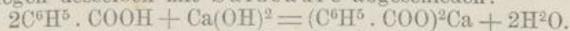


100 g grob gepulverte Benzoë werden, mit dem gleichen Gewicht ausgeglühten Sandes gemischt, auf einer flachen eisernen Schale in 1 cm hoher Schicht ausgebreitet, die Schale mit einer Scheibe Filtrierpapier und einem aus starkem Papier geformten Hut bedeckt und die Benzoësäure aus dem Sandbade sublimiert.

Der Rückstand wird, um die noch darin zurückgebliebene Benzoësäure zu gewinnen, mit 50 g gelöschtem Kalk und 1 l Wasser eine Stunde lang gekocht, das Filtrat etwas eingedampft und mit überschüssiger roher Salzsäure versetzt. Die beim Erkalten auskrystallisierende Benzoësäure wird abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Vorgang: Es wird zunächst die Hauptmasse der im Harz vorhandenen Benzoësäure durch Sublimation ge-

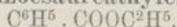
wonnen, der Rest dann als Kalksalz ausgezogen und durch Zerlegen desselben mit Salzsäure abgeschieden:



Beschreibung: Weisse bis gelbliche Blättchen oder Nadeln von benzoëartigem Geruch. Schmp. 120° .

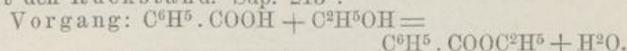
Prüfung: Schmelzpunkt! Völlige Flüchtigkeit beim Verbrennen!

Benzoësäureäthylester.



20 g Benzoësäure werden in 150 g absolutem Alkohol gelöst, der die Lösung enthaltende Kolben von ca. 400 cc Inhalt in kaltes Wasser gestellt und nun ein anhaltender Strom von trockenem Chlorwasserstoff so lange eingeleitet, als noch Absorption stattfindet. (Bezüglich der Entwicklung von Chlorwasserstoff vgl. pag. 192; den Chlorwasserstoff leitet man zum Trocknen durch eine Flasche mit konz. Schwefelsäure. Man hüte sich, die Schwefelsäure aus der Trockenflasche in das Entwicklungsgefäss zurücksteigen zu lassen, da sonst gefährliche Explosion stattfinden kann. Die Schlauchverbindung zwischen beiden Gefässen ist sofort zu lösen, wenn der Apparat ausser Thätigkeit tritt.)

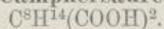
Wenn die Absorption des Chlorwasserstoffs nur mehr gering ist, lässt man das Reaktionsprodukt sich freiwillig etwas erwärmen, giesst sodann in eine Schale, verjagt durch Erwärmen im Wasserbad Alkohol und Salzsäure, nimmt den zurückbleibenden Ester in Aether auf, trocknet und entsäuert die Lösung 12 Stunden lang mit geglühter Potasche, filtriert, destilliert den Aether ab und fraktioniert den Rückstand. Sdp. 213° .



Beschreibung: Aromatisch riechende Flüssigkeit, Siedepunkt 213° .

Prüfung: Siedepunkt! Beim Schütteln mit Wasser gebe er an dieses keine Salzsäure ab.

Camphersäure.



10 g Campher.

140 g Salpetersäure (1,37 sp. Gew.).

Der zerkleinerte Campher wird in einem Rundkolben mit Rückflusskühler so lange mit der Salpetersäure gekocht, bis eine Probe beim Abkühlen keinen Campher mehr ausscheidet. Die Lösung wird dann eingedampft, der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisiert, die Krystallmasse in der

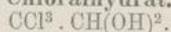
eben hinreichenden Menge Sodalösung heiss gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Die von jeder Spur Campher befreite Säure wird schliesslich nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert,

Vorgang: $C^{10}H^{16}O + 3O = C^8H^{14}(COOH)^2$.

Beschreibung: Farblose Krystallblättchen; Fp. 178°.

Prüfung: Camphersäure sei geruchlos. (Campher.) Ihre kalt gesättigte wässerige Lösung darf nicht durch Silbernitratlösung verändert werden. (Salzsäure.) 2 cc derselben, mit 2 Schwefelsäure gemischt, sollen beim Ueberschichten mit 1 cc Ferrosulfatlösung eine gefärbte Zone nicht zeigen. (Salpetersäure.) 1 g Camphersäure soll 10 cc Normalkalilauge sättigen. (Gehaltsbestimmung.) (Arzneibuch.)

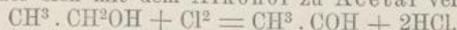
Chloralhydrat.



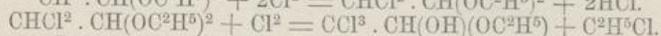
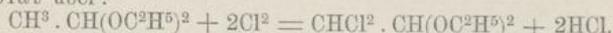
In Alkohol (96 Vol. %) leitet man so lange trockenes Chlor ein, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff nachlässt. (Anfänglich ist der Alkohol zu kühlen, gegen Ende jedoch auf 60° zu erwärmen.) Es hinterbleibt dann nach dem Erkalten ein krystallinisches Gemenge von Chloralalkoholat und etwas Chloralhydrat; dieses wird mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt: es scheidet sich, auf der Säure schwimmend, Chloral als Oel ab. Das Chloral wird abgehoben, mit etwas trockner Soda zur Entfernung anhaftender Säure behandelt und dann umdestilliert. (Siedep. 94°.)

Das Chloral wird schliesslich mit der berechneten Wassermenge gemischt, wodurch sich Chloralhydrat bildet. (Dies kann noch aus Chloroform umkrystallisiert werden.)

Vorgang: Es entsteht zunächst aus dem Alkohol Aldehyd, der sich mit dem Alkohol zu Acetal vereinigt:



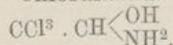
Dies Acetal geht dann durch weitere Einwirkung von Chlor in Dichloracetal und schliesslich in Chloralalkoholat über:



Durch Schwefelsäure wird aus dem Alkoholat der Alkohol abgespalten unter Bildung von Chloral, $CCl^3 \cdot COH$, das schliesslich durch Addition von Wasser in das Hydrat, $CCl^3 \cdot CH(OH)^2$, übergeführt wird.

Beschreibung: Trockne, luftbeständige, farblose, durchsichtige Krystalle; Fp. 58°.

Prüfung: Die Lösung von 1 g Chloralhydrat in 10 cc Weingeist darf blaues Lackmuspapier erst beim Abtrocknen schwach röten und durch Silbernitratlösung nicht sofort verändert werden. (Salzsäure.)

Chloralamid.

5 g wasserfreies Chloral (s. o.) werden in 25 cc Chloroform gelöst und längere Zeit scharfgetrocknetes Ammoniak in die Lösung eingeleitet. (Man entwickelt dieses durch Erwärmen von Ammoniakflüssigkeit im Wasserbade oder aus Salmiak und Aetzkalk und trocknet es durch Ueberleiten über Kalk oder Natronkalk, der sich in einem Trockenturm befindet.)

Das Chloralamid hinterbleibt beim Verdunsten des Chloroforms und wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Vorgang: $\text{CCl}^3 \cdot \text{COH} + \text{NH}^3 = \text{CCl}^3 \cdot \text{CH}(\text{OH})(\text{NH}^2)$.

Beschreibung: Kleine Nadeln; Fp. 83° C.

Prüfung: Schmelzpunkt!

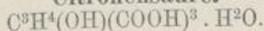
Chloroform.

Chloral (oder Chloralhydrat) wird in einem mit Kühler verbundenen Destillationsapparate mit ca. 15%iger Kali- oder Natronlauge zusammengebracht und unter gelindem Erwärmen das Chloroform abdestilliert. Es wird dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorealcium entwässert und schliesslich aus dem Wasserbade rektifiziert.

Vorgang: $\text{CCl}^3 \cdot \text{COH} + \text{KOH} = \text{CHCl}^3 + \text{H} \cdot \text{COOK}$.

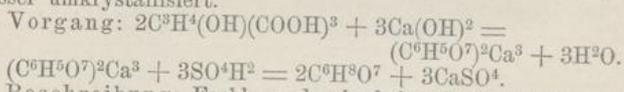
Beschreibung: Klare, farblose Flüssigkeit; Siedep. 62°. Spez. G. 1,502.

Prüfung: Siedepunkt! Spez. Gewicht! Mit 2 Raumteilen Chloralchloroform geschütteltes Wasser darf blaues Lackmuspapier nicht röten, auch eine Trübung nicht hervorrufen, wenn es vorsichtig über eine mit gleichviel Wasser verdünnte Silbernitratlösung geschichtet wird. (Salzsäure.) Wird Chloralchloroform mit Jodzinkstärkelösung geschüttelt, so darf weder eine Bläuung derselben, noch eine Färbung des Chloroforms eintreten. (Chlor.) Von dem erstickenden Phosgengeruch sei Chloralchloroform frei. Bestes Filtrierpapier mit Chloralchloroform getränkt, darf nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch mehr abgeben. (Schwerer flüchtige Bestandteile.) 20 cc Chloralchloroform sollen bei häufigem Schütteln mit 15 cc Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben. (Fremde Chlorderivate.)

Citronensäure.

Der ausgepresste und nach dem Aufkochen filtrierte Saft

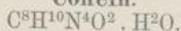
von 10 cc Citronen wird in der Siedehitze mit Kalkmilch soweit neutralisiert, dass die Mischung nur noch ganz schwach saure Reaktion zeigt. Der krystallinische Niederschlag wird abgesaugt, mit heissem Wasser etwas gewaschen, mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss zersetzt, das Filtrat eingedampft und die erhaltene Säure mehrmals aus Wasser umkrystallisiert.



Beschreibung: Farblose, durchscheinende Krystalle.

Prüfung: Schmelzpunkt 100° ; die wasserfreie Säure schmilzt bei $153-154^{\circ}$! — Prüfung auf Schwefelsäure und Kalk! Völlige Flüchtigkeit beim Verbrennen!

Coffein.



50 g Theeblätter werden mit Wasser dreimal ausgekocht und die vereinigten Auszüge auf freiem Feuer stark eingeeengt. Sodann bringt man überschüssiges Bleihydroxyd (aus ca. 10 g Bleiacetat durch Fällen mit Natronlauge und sorgfältiges Auswaschen hergestellt), sowie etwa 20 g gewaschenen Sand hinzu und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Der Trockenrückstand wird in eine Papierpatrone oder eine Extraktionshülse gefüllt und im *Soxhlet'schen* Extraktionsapparate mit Chloroform erschöpft. Das beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibende Coffein wird aus heissem Wasser umkrystallisiert. (Im Falle die Lösung durch Chlorophyll grün gefärbt sein sollte, ist sie durch Kochen mit etwas Tierkohle zu entfärben.)

Vorgang: Durch das Bleihydroxyd soll die Gerbsäure gebunden werden.

Beschreibung: Weisse, glänzende, biegsame Nadeln.

Prüfung: Wird eine Lösung von 1 Teil Coffein in 10 Teilen Chlorwasser auf dem Wasserbade eingedampft, so hinterbleibt ein gelbroter Rückstand, welcher bei sofortiger Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit schön purpurrot gefärbt wird. (Identitätsreaktion.)

Collodium.

40 g rohe Salpetersäure (1,38 sp. G.).

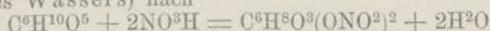
100 g rohe Schwefelsäure (1,83 sp. G.).

5 g entfettete Baumwolle.

Die Watte wird in das auf 20° abgekühlte Säuregemisch eingedrückt und das Ganze 24 Stunden bei Seite gestellt. Man lässt dann auf einem Trichter abtropfen, bringt die nitrierte Cellulose in eine Schale und wäscht unter

dem Strahl der Wasserleitung so lange aus, bis die saure Reaktion völlig verschwunden ist. 5 g der bei 30° getrockneten Collodiumwolle werden in ein Stöpselglas gebracht, mit 35 g Alkohol durchtränkt, 200 g Aether auf einmal zugesetzt und sofort kräftig umgeschüttelt; die erhaltene Lösung wird vom allenfallsigen Bodensatz nach dem Absitzenlassen abgossen.

Vorgang: Es entsteht bei der Einwirkung der Salpetersäure (unter Mitwirkung der Schwefelsäure durch Bindung des Wassers) nach



in der Hauptsache das in Aetheralkohol lösliche Cellulosedinitrat, die „Collodiumwolle“; das nebenbei in geringer Menge sich vielleicht bildende Cellulosetrinitrat, $C^6H^7O^2(ONO^2)^3$, die „Schliessbaumwolle“, bleibt neben etwa nicht nitrierter Baumwolle bei der Behandlung mit Aetheralkohol ungelöst.

Beschreibung: Die Collodiumwolle gleicht der Baumwolle; das Collodium bildet eine farblose, neutrale Flüssigkeit von Syrupdicke, die beim Verdunsten des Aetheralkohols ein farbloses, fest zusammenhängendes Häutchen hinterlässt.

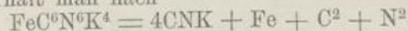
Prüfung: Auf Säure!

Cyankalium.

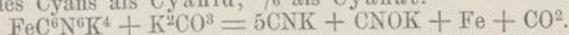
KCN.

24 g entwässertes Ferrocyankalium (durch vorsichtiges Erhitzen des zerstoßenen Salzes auf einer Eisenplatte erhalten) werden mit 9 g Kaliumcarbonat und 2–3 g Kohlepulver innig gemischt und im Porzellantiegel zum Schmelzen erhitzt. Die erkaltete Masse wird in heissem Wasser oder 60%igem Alkohol gelöst, vom Rückstand abfiltriert und die Lösung zur Krystallisation verdampft. (Vorsicht!)

Vorgang: Schmelzt man Ferrocyankalium für sich allein, so erhält man nach

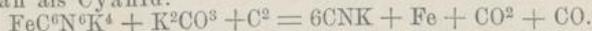


nur $\frac{2}{3}$ des Cyans als Cyankalium; setzt man (nach der Liebig'schen Vorschrift) Kaliumcarbonat zu, so erhält man $\frac{5}{6}$ des Cyans als Cyanid, $\frac{1}{6}$ als Cyanat:



Giebt man endlich noch Kohle zu, so erhält man alles

Cyan als Cyanid:

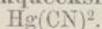


Beschreibung: Weisse Octaeder; äusserst giftig, bald nach Blausäure riechend.

Prüfung: Die wässrige Lösung soll beim Ansäuern mit Salzsäure nicht aufbrausen. (Carbonat, Cyanat; die fre werdende Cyansäure zerfällt sofort in Kohlensäure und Ammoniak!) Die saure Lösung soll durch Eisenchlorid-

lösung nicht sofort gebläut werden (Ferrocyankalium). Gehaltsbestimmung durch Titration mit Silberlösung (vgl. Massanalyse pag. 111).

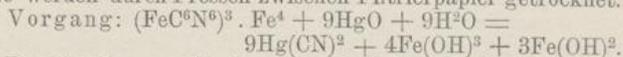
Cyanquecksilber.



12 g Berlinerblau

9 g gelbes Quecksilberoxyd

werden innig gemischt, mit 60 g Wasser angerieben und solange im *Erlenmeyer*kölbchen unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis die blaue Farbe völlig verschwunden ist. (Sollte dies nach ca. $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen nicht der Fall sein, so setzt man noch kleine Mengen Quecksilberoxyd zu bis zur Entfärbung.) Die Lösung wird dann abfiltriert und zur Krystallisation im Wasserbade eingedampft. Die erhaltenen Krystalle werden durch Pressen zwischen Filtrierpapier getrocknet.



Beschreibung: Farblose, durchscheinende, säulenförmige Krystalle.

Prüfung: 1 Teil Quecksilbercyanid, mit 1 Teil Jod in einem Probierrohre schwach erhitzt, giebt zuerst ein gelbes, später rot werdendes, und darüber ein weisses aus nadelförmigen Krystallen bestehendes Sublimat. (Identitätsreaktion. Es entsteht Quecksilberjodid und Jodecyan.) Die wässerige neutrale Lösung (1 = 20) darf, mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt, einen Niederschlag nicht geben. (Chlorid.) Auf Platinblech vorsichtig erhitzt, sei es ohne Rückstand flüchtig. (Arzneibuch.)

Dextrose.



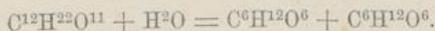
150 cc Alkohol (90%).

6 cc rauchende Salzsäure.

48 g Rohrzucker.

Der mit der Salzsäure versetzte Alkohol wird im Wasserbade in einem Stehkolben von 500 cc auf 45° erwärmt und der feingepulverte Zucker in Mengen von etwa 10 g unter öfterem Umschütteln allmählich eingetragen. Man stellt dann 8 Tage bei Seite, giesst von den ausgeschiedenen Krystallen ab und lässt unter öfterem Umschütteln noch 2 Tage stehen. Die vereinigten Krystalle werden schliesslich gemengt, mit etwas Alkohol gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Die Dextrose kann durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol (sp. G. 0,810 bei 20°) weiter gereinigt werden.

Vorgang: Durch Inversion zerfällt der Rohrzucker in Dextrose und Laevulose:

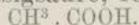


Die Dextrose krystallisiert aus und zwar wasserfrei.

Beschreibung: Kleine, durchsichtige, zu Warzen vereinigte Prismen.

Prüfung: Auf Salzsäure! Polarisierung, Bestimmung mit *Fehling'scher* Lösung.

Essigsäure, rein.

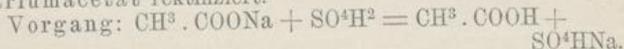


100 g wasserfreies Natriumacetat.

60 g konz. Schwefelsäure.

60 g rauchende Schwefelsäure.

Das krystallisierte Natriumacetat wird zunächst durch Schmelzen in einer eisernen Schale entwässert. (Es schmilzt zuerst im Krystallwasser, wird wieder fest und schmilzt schliesslich nochmals als wasserfreies Salz. Dies giesst man auf eine trockene Steinplatte aus, zerschlägt, pulvert und füllt in ein trocknes, vorgewärmtes Glas.) Das wasserfreie Salz wird in einer Retorte mit angepasstem Kühler mit dem Säuregemisch allmählich übergossen und hierauf die Destillation begonnen. Das erste Destillat wird mit Braunstein geschüttelt und hierauf unter Zusatz von wenig wasserfreiem Natriumacetat rektifiziert.

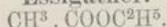


Je konzentrierter die Schwefelsäure, desto konzentrierter die Essigsäure. — Durch Braunstein soll mit übergegangene schweflige Säure, durch die Rektifikation über Natriumacetat dann Schwefelsäure beseitigt werden.

Beschreibung: Farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit, in der Kälte zur Krystallmasse erstarrend: Eisessig.

Prüfung: Wird 1 cc der Säure mit 3 cc Zinnchlorürlösung versetzt, so darf im Laufe einer Stunde keine Färbung eintreten. (Arsen.) Die mit 20 Teilen Wasser verdünnte Säure darf weder durch Silbernitratlösung, noch durch Baryumnitratlösung, in letzterem Falle auch nach Zusatz von Jodlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung, nicht getrübt werden. (Salzsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure.) Werden 5 cc Essigsäure mit 15 cc Wasser und 1 cc Kaliumpermanganatlösung gemischt, so darf die rote Farbe innerhalb 10 Minuten nicht verschwinden. (Schweflige Säure, empyreumatische Stoffe.) — Gehaltsbestimmung durch Titration!

Essigäther.



100 g wasserfreies Natriumacetat.

60 g Alkohol.

150 g konz. Schwefelsäure.

In ein abgekühltes Gemisch von 60 g Alkohol und 150 g konz. Schwefelsäure, das sich in einer tubulierten, mit Kühler verbundenen Retorte befindet, trägt man nach und nach 100 g wasserfreies Natriumacetat (s. o.) ein. Das Ganze wird einige Stunden sich selbst überlassen und darauf anfangs aus dem Wasserbade, später aus dem Sandbade destilliert. Das Destillat schüttelt man mit gesättigter Sodalösung, hebt den Essigäther im Scheidetrichter ab, trocknet mit Chlorcalcium, filtriert und fraktioniert. Siedep. 77°.

Vorgang: $C^2H^5OH + SO^4H^2 = C^2H^5SO^4H + H^2O$.

$C^2H^5SO^4H + CH^3 \cdot COONa = CH^3 \cdot COOC^2H^5 + SO^4HNa$.

Beschreibung: Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigentümlichem, angenehm erfrischendem Geruch.

Prüfung: Blaues Lackmuspapier darf durch Essigäther nicht sofort gerötet werden. (Freie Säure.) Bestes Filtrierpapier, mit Essigäther getränkt, darf gegen Ende der Verdunstung einen Geruch nach fremden Aetherarten nicht zeigen. (Amylacetat etc.) Wird 1 Raumteil Essigäther mit 1 Raumteil Wasser von 15° kräftig geschüttelt, so darf die Raummenge des letzteren höchstens um den zehnten Teil zunehmen. (Alkohol.) Wird 1 Raumteil Essigäther auf 1 Raumteil Schwefelsäure geschichtet, so mache sich eine gefärbte Zone nicht bemerkbar. (Organische Verunreinigungen, aus den Materialien stammend.) — (Arzneibuch.)

Formaldehydlösung.

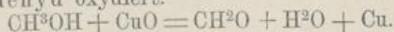
CH^2O (in Wasser gelöst).

Man bringt in eine Kochflasche von ca. 500 cc Inhalt 200 g reinen Methylalkohol, erwärmt im Wasserbade auf 45—50° und saugt (mittelst eines Aspirators oder der Pumpe) einen kräftigen Luftstrom durch. Der mit Methylalkohol beladene Luftstrom passiert zunächst eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, dann ein ca. 30 cm langes, schwach ansteigendes Rohr aus schwerschmelzbarem Glase, in dem sich auf der dem eintretenden Glasstrom zugewandten Seite ein aufgerolltes Kupferdrahtnetz befindet, tritt dann durch ein kleines U-Rohr in eine Vorlage (ca. 300 cc fassend), in der das Destillat kondensiert wird. An diese Vorlage schliessen sich noch 2 Waschflaschen an, die erste leer, die zweite mit etwas Wasser beschickt; dann folgt die Verbindung zur Pumpe. Das Kupferdrahtnetz wird beim Beginn durch eine Lampe kurze Zeit erhitzt, dann arbeitet der Apparat selbstthätig fort.

In der Vorlage sammelt sich, bei richtigem Gange des Apparates, eine ca. 42%ige Formaldehydlösung; die folgenden Waschflaschen enthalten schwächere Lösungen. Man

entfernt aus der Aldehydlösung den Methylalkohol durch Destillation.

Vorgang: Beim Erhitzen des Kupferdrahtnetzes im Luftstrom entsteht Kupferoxyd, das den Methylalkohol zu Formaldehyd oxydiert.

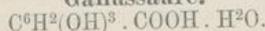


Das Kupfer verglimmt dann wieder zu Kupferoxyd u. s. w.

Beschreibung: Klare, farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Reduziert ammoniakalische Silberlösung, ebenso *Fehling'sche* Lösung.

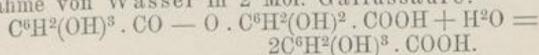
Prüfung: Auf Kupfer mit Schwefelwasserstoffwasser! Auf Ameisensäure durch Lackmuspapier: nach Zusatz von 1 Tropfen Normalkali darf 1 cc Formaldehydlösung keine saure Reaktion mehr zeigen. Gehaltsbestimmung im Anschlusse an die Vorschrift des Arzneibuches (für 35%ige Lösung!): „Werden 5 cc Formaldehydlösung in ein Gemisch von 20 cc Wasser und 10 cc Ammoniakflüssigkeit eingetragen, und wird diese Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefässe eine Stunde lang stehen gelassen, so müssen, nach Zusatz von 20 cc Normalsalzsäure und einigen Tropfen Rosolsäurelösung, bis zum Eintritt der Rosafärbung wenigstens 4 cc Normalkalilauge verbraucht werden.“ (Vgl. Massanalyse pag. 56.)

Gallussäure.



1 T. rohe Gerbsäure (s. u.) wird mit 6 T. verdünnter Schwefelsäure (1=6) 15 Minuten lang gekocht, die heisse Flüssigkeit durch ein Faltenfilter abfiltriert und 2 Tage stehen gelassen. Die allmählich abgeschiedenen Krystalle werden gesammelt, abgepresst und aus kochendem Wasser (unter Zusatz von etwas Tierkohle) umkrystallisiert.

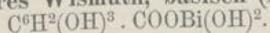
Vorgang: Gerbsäure (= Digallussäure) zerfällt unter Aufnahme von Wasser in 2 Mol. Gallussäure:



Beschreibung: Weisse oder schwach gelbliche, seiden-glänzende Nadeln.

Prüfung: Die wässerige Lösung darf weder durch Bariumnitratlösung, noch durch Eiweisslösung getrübt werden. (Schwefelsäure; Gerbsäure.) 1 g Gallussäure darf beim Einäschern keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. (Arzneimittel.)

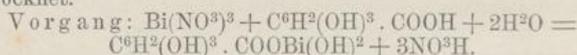
Gallussaures Wismuth, basisch (Dermatol).



10 g krystallisiertes Wismuthnitrat (vgl. p. 221)

Medicus, Practicum. 2. Auflage.

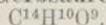
werden in 20 g Eisessig gelöst, die Lösung mit 160 g Wasser verdünnt und unter Umrühren mit einer warmen Lösung von 3,3 g Gallussäure in 160 g Wasser versetzt. Der entstandene Niederschlag wird zunächst durch Dekantieren und dann auf dem Filter bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaktion ausgewaschen und schliesslich auf dem Thonteller getrocknet.



Beschreibung: Gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, in Natronlauge löslich.

Prüfung: Werden 0,5 g des Salzes mit 5 cc Weingeist geschüttelt und filtriert, so darf das Filtrat blaues Lackmuspapier nicht sofort röten. (Freie Säure.) — Wird 1 g Wismuthsubgallat bis zur vollständigen Verkohlung schwach geglüht, der verbleibende Rückstand in Salpetersäure gelöst, die Lösung vorsichtig zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht, so müssen mindestens 0,55 g Wismuthoxyd hinterbleiben. (Gehaltsbestimmung; berechnet: 56,66% Bi²O³.) — Das so erhaltene Wismuthoxyd wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung auf 20 cc verdünnt. Je ein Teil dieser Lösung gebe weder mit Baryumnitrat-, noch mit Silbernitratlösung, noch mit 2 T. verdünnter Schwefelsäure eine Veränderung. (Schwefelsäure; Salzsäure; Blei.) Ein weiterer Teil der Lösung gebe nach Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit ein farbloses Filtrat (Kupfer), ein anderer Teil nach Ausfällung mit Schwefelwasserstoff ein Filtrat, welches nach dem Eindampfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlässt. — Wird 1 g Wismuthsubgallat im Porzellantiegel verbrannt, und das zurückbleibende Wismuthoxyd nach dem Erkalten zerrieben und in 3 cc Zinnchlorürlösung gelöst, so darf im Lauf einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. (Arsen.) — Werden 0,2 g Subgallat mit 1 cc Schwefelsäure übergossen und wird die Lösung mit 2 cc Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf eine braune Zone nicht entstehen. (Salpetersäure.) (Arzneimittel.)

Gerbsäure.



50 grobgepulverte Gallen werden in einem Scheidetrichter mit einem Gemisch von 60 g Aether und 15 g Alkohol übergossen, nach zweitägigem Stehen die Lösung abgelassen und der Rückstand nochmals mit der Hälfte obigen Aetheralkohols ausgezogen. Die vereinigten filtrierten Auszüge werden mit $\frac{1}{3}$ ihres Volums Wasser ausgeschüttelt, im Scheidetrichter absitzen gelassen und die untere schwere Tanninlösung nach dem Ablassen im Wasserbade zur Trockne verdampft.

Vorgang: Operiert man in obiger Weise, so entstehen

schliesslich gewöhnlich 3 Schichten: die untere, wässrige enthält die Hauptmasse des Tannins, die oberen Schichten enthalten (neben etwas Tannin) Harze, Fett, Farbstoff, Gallussäure u. s. w. (Aus den oberen Schichten liess sich durch Ausschütteln mit Wasser noch etwas Tannin gewinnen.)

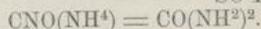
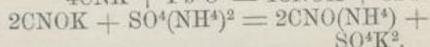
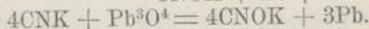
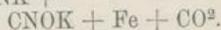
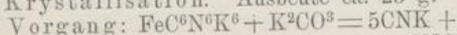
Beschreibung: Weisses oder gelbliches Pulver oder glänzende, kaum gefärbte lockere Masse.

1 g Gerbsäure darf beim Einäschern einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Harnstoff.



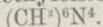
40 g entwässertes Ferrocyankalium (vgl. p. 237) werden mit 15 g reinem Kaliumcarbonat gemischt und in einer eisernen Schale zusammengeschmolzen. In die geschmolzene Masse trägt man allmählich 70 g Mennige in kleinen Mengen ein, giesst die Schmelze auf eine Steinplatte aus, zerkleinert sie nach dem Erkalten und zieht das entstandene Kaliumcyanat mit Wasser aus. Zu dem Auszuge giebt man 40 g Ammoniumsulfat und dampft stark ein. Nachdem beim Erkalten der grösste Teil des gebildeten Kaliumsulfates auskrystallisiert und entfernt ist, verdampft man im Wasserbade zur Trockne, entzieht dem Rückstand den Harnstoff durch Auskochen mit Alkohol und bringt die alkoholische Lösung zur Krystallisation. Ausbeute ca. 25 g.



Beschreibung: Farblose, luftbeständige, salpeterartig schmeckende lange Prismen.

Prüfung: Die wässrige Lösung (1 = 5) giebt, mit Salpetersäure versetzt, einen krystallinischen Niederschlag. (Bildung von Harnstoffnitrat, $\text{CON}^2\text{H}^4 \cdot \text{NO}^3\text{H}$.) Erhitzt man eine Spur Harnstoff im Porzellanschälchen bis zur beginnenden Trübung der geschmolzenen Masse, lässt erkalten, fügt etwas Wasser und einige Tropfen Natronlauge, darauf einen Tropfen Kupfersulfatlösung hinzu, so tritt eine rote bis violette Färbung ein. (Biuretreaktion; Biuret = $\text{NH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}^2$.) Bei Luftzutritt erhitzt, verbrenne Harnstoff, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. (Arzneimittel.)

Hexamethylentetramin.



Man versetzt Formaldehydlösung (vgl. p. 240) mit über-

16*

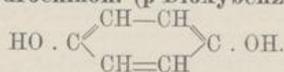
schüssiger Ammoniak flüssigkeit und verdunstet auf dem Wasserbade; den Rückstand krystallisiert man aus heissem, absolutem Alkohol um.

Vorgang: $6\text{CH}^2\text{O} + 4\text{NH}^3 = (\text{CH}^2)^6\text{N}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$.

Beschreibung: Das Hexamethylentetramin (= Urotropin) bildet farblose rhombische Krystalle.

Prüfung: Wird die wässerige Lösung (1=10) mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so entwickelt sich Formaldehyd; fügt man hierauf Natronlauge zu, so entwickelt sich Ammoniak. — Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen und ohne einen Rückstand zu hinterlassen. (Arzneimittel.)

Hydrochinon. (p-Dioxybenzol.)



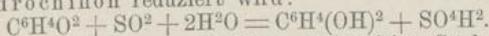
In einem Rundkolben von 2 l Inhalt werden 300 cc Anilin in 900 cc Wasser und 135 cc konzent. Schwefelsäure gelöst, mit Eiwasser auf etwa 10° abgekühlt und während 1½ Stunden unter fortwährender Kühlung 30 g feingepulvertes Kaliumdichromat in Mengen von je 1 g unter stetem Schütteln eingetragen. Man lässt über Nacht stehen und trägt dann noch 60 g Kaliumdichromat in derselben Art wie vorher ein, bis die blauschwarze Farbe des Gemisches in Braun umgeschlagen ist. Hierauf wird die Flüssigkeit 3—4mal im Scheidetrichter mit je etwa 300 cc Aether vorsichtig ausgeschüttelt, wobei starkes Schütteln zu vermeiden und die Mischung nur durch wiegende Bewegung zu erzielen ist, da andernfalls leicht Emulgierung eintritt. Sollte sich die Aetherschicht trotzdem nur unvollständig abscheiden, so sind 5—6 cc Alkohol zuzusetzen und ist zum Absitzen längere Zeit stehen zu lassen.

Von den vereinigten Aetherauszügen wird sodann der Aether aus einem geräumigen Kolben im Wasserbade abdestilliert (vgl. pag. 175), das als braune Krystallmasse hinterbleibende Chinon in etwa 300 cc Wasser suspendiert und mit schwefliger Säure in der Kälte reduziert. Zur Entwicklung der schwefligen Säure bringt man etwa 200 cc der käuflichen Natriumbisulfitlösung in einen geräumigen *Erlenmeyer*kolben, der mit einem doppeldurchbohrten Korke verschlossen ist; die eine Bohrung trägt einen Tropftrichter, durch den rohe Schwefelsäure langsam in die Sulfitlösung eintropft, während die hiebei in gleichmäßigem Strome entwickelte schweflige Säure durch das in der zweiten Bohrung befindliche Knierohr entweicht; sie wird solange in die wässerige Suspension des Chinons eingeleitet, bis diese fast farblos und der Geruch nach Chinon ganz verschwunden ist. Die Lösung wird

darauf im Wasserbade eingedampft, das zurückbleibende Hydrochinon, wenn nötig, durch kurzes Aufkochen mit Tierkohle entfärbt und schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 20—25 g.

Vorgang: Bei der Oxydation des Anilins entsteht Chi-

non, $\text{OC} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{CO}$, das durch schweflige Säure zu Hydrochinon reduziert wird:



Beschreibung: Farblose, sechsseitige Säulen. Fp. 169°.

Prüfung: Schmelzpunkt! — Die schwach süß schmeckende, an der Luft sich bald bräunende, wässrige Lösung reduziert schon in der Kälte alkalische Kupfertartratlösung, beim Erwärmen Silbernitratlösung und färbt sich auf Zusatz von Eisenchloridlösung vorübergehend blau, dann gelb. — Prüfung auf Schwefelsäure!

Jodoform.



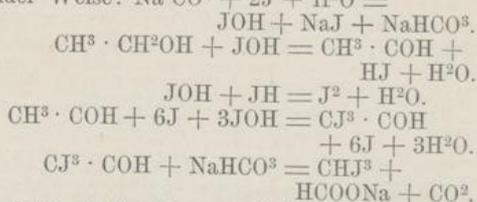
a. Nach der Vorschrift von *Rother* werden 32 T. Jod, 32 T. Kaliumcarbonat, 16 T. Alkohol (95%) und 80 T. Wasser bis zur Entfärbung erwärmt, die klare Flüssigkeit abgessen, die abgeschiedenen Krystalle von Jodoform gesammelt und das davon ablaufende Filtrat mit 16—24 T. Chlorwasserstoff unter Hinzufügung von 2—3 T. Kaliumdichromat versetzt, um das in der Flüssigkeit in Form von Jodkalium enthaltene Jod frei zu machen. Der Ueberschuss an Säure wird durch Zusatz von Kaliumcarbonat neutralisiert und überdies 32 T. Kaliumcarbonat, 6 T. Jod, und 16 T. Alkohol zugefügt. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich eine neue Menge Jodoform aus. Umkrystallisieren, siehe b! (Da das Filtrat reichliche Mengen von Jodkalium enthält, ist dasselbe auf Jod zu verarbeiten. Vgl. pag. 197.)

b. Bessere Ausbeute an Jodoform liefert das *Schmidt'sche* Verfahren: 100 g Jod werden allmählich in 320 g erwärmte Natronlauge (10%) eingetragen, der erkalteten farblosen Flüssigkeit 20 g Aceton und alsdann nach und nach 100 g gepulverten Jods zugefügt. Hierauf wird vorsichtig Natronlauge zugesetzt, bis das Jod verschwunden ist und nach dem Erkalten das gebildete Jodoform abfiltriert. Das Filtrat werde sodann noch mit 20 g Aceton versetzt, alsdann mit Salzsäure sauer und hierauf wieder mit Natronlauge alkalisch gemacht. Letztere beiden Operationen sind so oft zu wiederholen, als durch Salzsäure noch Jodabscheidung erfolgt. Ist letzterer Punkt erreicht, so kann durch vorsichtiges Einleiten von Chlor oder Zusatz von Chlorkalklösung und

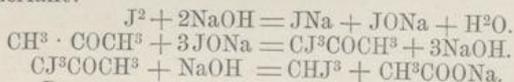
abermaligem Zusatz von Natronlauge eine weitere Jodoformabscheidung aus dem letzten Filtrate bewirkt werden. Die gesamten Jodoformausscheidungen sind nach dem Auswaschen aus Alkohol umzukristallisieren.

c. *Hilger* und *Günther* empfehlen zur Jodoformdarstellung 20—25% Aldehyd enthaltenden Alkohol mit dem zehnfachen Gewicht einer Sodalösung (20%) zu mengen und Jod einzutragen. Der ganze Prozess verläuft ohne Wärmeentwicklung vollkommen in der Kälte. Das Gemisch wird unter zeitweiligem Umrühren sich selbst überlassen. Es empfiehlt sich zur Einleitung etwas Jodnatrium (zur Lösung des Jods) zuzusetzen. Als Nebenprodukt erhält man ein fast jodsäurefreies Jodnatrium.

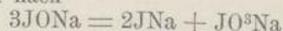
Vorgang: Die Jodoformbildung verläuft nach *Hilger* und *Günther* in folgender Weise: $\text{Na}^2\text{CO}^3 + 2\text{J} + \text{H}^2\text{O} =$



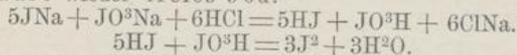
Aehnlich wie hier als Zwischenprodukt Jodal entsteht, das dann in Jodoform und Ameisens. Natrium gespalten wird, dürfte bei der Umsetzung von Aceton ein Trijodacetone entstehen, das dann in Jodoform und essigs. Natrium zerfällt:



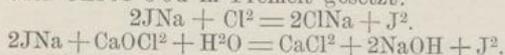
Das nebenbei nach



neben Jodnatrium entstehende Natriumjodat liefert mit Salzsäure wieder freies Jod:



Aus dem überschüssigen Jodnatrium wird durch Chlorkalk oder Chlor Jod in Freiheit gesetzt:

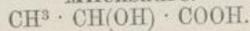


Beschreibung: Kleine hexagonale Blättchen oder Tafeln von citronengelber Farbe und safranartigem Geruch.

Prüfung: 1 g Jodoform soll beim Erhitzen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen. — 1 T. Jodoform, mit 10 T. Wasser eine Minute lang geschüttelt, gebe ein farbloses Filtrat, welches durch Silbernitratlösung sofort nur opalisierend getrübt und durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden darf. (Jodid, Carbonat.) — Bestimmung des

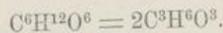
Jodoforms vgl. pag. 84; sie beruht auf der Umsetzung:
 $\text{CHJ}_3 + 3\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{AgJ} + 3\text{NO}^3\text{H} + \text{CO}.$

Milchsäure.



Man löst 3 Kilogr. Rohrzucker und 15 g Weinsäure in 17 Liter siedenden Wassers auf; dann setzt man 100 g alten Käse, in 4 Liter saurer Milch verteilt, 1200 g Zinkoxyd (Zinkweiss) zu und lässt das Ganze bei ca. 40° 8 bis 12 Tage stehen. Man bringt das (neben etwas Mannit) bei der Gärung entstandene milchsäure Zink in Lösung, filtriert und verdampft zur Krystallisation. Das Salz wird dann in siedender Lösung durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung vom Schwefelzink abfiltriert, im Wasserbade zum dünnen Syrup eingeeengt und schliesslich die Milchsäure durch Aufnehmen im Aether von Mannit und etwas unzersetztem Zinksalz getrennt. Aus der ätherischen Lösung wird der Aether im Wasserbade abdestilliert (vgl. pag. 175) und zuletzt der Rückstand in offener Schale noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis die erkaltete Säure das spez. Gew. 1,21—1,22 zeigt.

Vorgang: Durch die Weinsäure wird der Rohrzucker invertiert; das Gemenge von Dextrose und Lävulose wird dann durch den im Käse enthaltenen *Bacillus acidi lactici* vergoren:

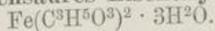


Durch das Zinkoxyd wird die Lösung neutral erhalten, da sonst die Gärung aufhören würde.

Beschreibung: Klare, farblose oder schwach gelbliche, geruchlose, syrupdicke Flüssigkeit. (Enthält ca. 75% Säure.)

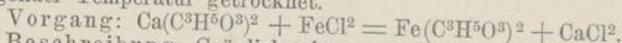
Prüfung: Milchsäure entwickle bei gelindem Erwärmen keinen Geruch nach Fettsäuren und färbe, wenn sie in einem zuvor mit Schwefelsäure ausgespülten Glase über 1 Raumteil Schwefelsäure geschichtet wird, letztere nicht. (Buttersäure, von zu langer Gärung herrührend; Zucker.) In 10 T. Wasser gelöst, darf sie weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch überschüssiges Kalkwasser verändert werden. (Zink; Weinsäure.) 2 cc Aether dürfen, wenn ihnen 1 cc Milchsäure tropfenweise zugemischt wird, weder vorübergehend, noch dauernd eine Trübung erleiden. (Mannit, Zucker.)

Milchsaures Eisenoxydul.



Eine heisse Lösung von Calciumlactat (1 : 4) wird mit einer frisch bereiteten äquivalenten Menge Eisenchlorürlösung von 1,226—1,230 spez. Gew. vermischt. (Auf 100 T.

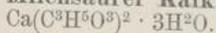
Calciumlactat 181,8 T. Eisenchlorürlösung.) Nach 2—3tägigem Stehen ist das Ferrolactat krystallinisch ausgeschieden; es wird mit etwas Alkohol gewaschen und bei 50° nicht übersteigender Temperatur getrocknet.



Beschreibung: Grünlichweisse, aus kleinen nadelförmigen Krystallen bestehende Krusten oder krystallinisches Pulver.

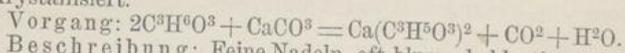
Prüfung: Die grünliche Lösung darf mit Ferrocyankalium keinen blauen Niederschlag liefern. (Eisenoxyd.) Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung darf mit Silbernitratlösung keinen Niederschlag liefern. (Calciumchlorid, Eisenchlorür.) 30 cc der wässrigen Lösung (1 = 50), nach Zusatz von 3 cc verd. Schwefelsäure einige Minuten gekocht und darauf mit überschüssiger Natronlauge versetzt, geben ein Filtrat, das *Fehling'sche* Lösung nicht reduziert. (Zucker.) 100 T. Ferrolactat, mit Salpetersäure befeuchtet, sollen beim Glühen nicht weniger als 27 T. Eisenoxyd hinterlassen. (Gehaltsbestimmung; berechnet 28,8% Fe^2O^3 .)

Milchsaurer Kalk.



Man erhält dieses Salz, wenn man bei der Milchsäure-darstellung (s. o.) statt der 1200 g Zinkoxyd 1500 g Calciumcarbonat (Kreide) zusetzt. Das gebildete Kalksalz wird durch Umkrystallisieren gereinigt.

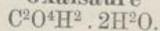
Oder man neutralisiert Milchsäure mit Calciumcarbonat. Das erhaltene Salz wird aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert.



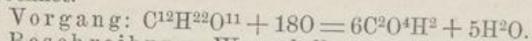
Beschreibung: Feine Nadeln, oft blumenkohlartig gruppiert.

Prüfung: Auf freie Säure durch Ausschütteln der frisch bereiteten Lösung mit Aether.

Oxalsäure



15 g Rohrzuckerpulver werden mit 120 g roher Salpetersäure in einer geräumigen Porzellanschale anfangs sehr gelinde im Wasserbade, später zum Kochen erhitzt. Nachdem die Entwicklung roter Dämpfe nachgelassen hat, wird das Ganze auf etwa 25 cc im Wasserbade eingedampft, nach dem Erkalten die ausgeschiedenen Oxalsäurekrystalle an der Pumpe abgesaugt, mit ganz wenig kaltem Wasser abgewaschen, aus Wasser umkrystallisiert und zwischen Fliesspapier getrocknet.



Beschreibung: Wasserhelle, monokline Säulen.

Prüfung: Flüchtigkeit! Prüfung auf Salpetersäure!

Oxalsaures Kalium (saure Salze).

$C^2O^4HK.H^2O$. Kaliumbioxalat.

$C^2O^4HK.C^2O^4H^2.2H^2O$. Kaliumtetroxalat.

Zur Darstellung des Bioxalates (des Sauerklee-salzes) neutralisiert man 1 T. Oxalsäure mit Kaliumcarbonat, fügt noch 1 Teil Oxalsäure zu und bringt die Lösung zur Krystallisation; zur Darstellung des Tetroxalates fügt man analog die 3fache Menge Oxalsäure zu.

Vorgang: $C^2O^4H^2 + K^2CO^3 = C^2O^4K^2 + CO^2 + H^2O$.

$C^2O^4K^2 + C^2O^4H^2 = 2C^2O^4HK$.

$C^2O^4K^2 + 3C^2O^4H^2 = 2(C^2O^4HK.C^2O^4H^2)$.

Beschreibung: Bioxalat, rhombische Krystalle; Tetroxalat: trikline Krystalle.

Prüfung: Bestimmung des Kaliumgehaltes oder Titration!

Phenol.

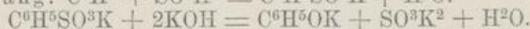
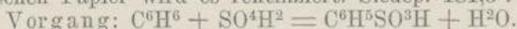
$C^6H^5.OH$.

a. Darstellung des benzolsulfos. Kaliums. Zu 50 g Benzol giebt man in einem Kolben 100 g konz. Schwefelsäure und erhitzt das Gemisch am Rückflusskühler gelinde, bis kein Benzol mehr gelöst wird. (Es werden $\frac{3}{4}$ — $\frac{4}{5}$ des Benzols gelöst werden; Dauer etwa 20 Stunden!) Man hebt das ungelöste Benzol von der Schwefelsäurelösung ab, giesst diese in viel Wasser und neutralisiert mit Baryumcarbonat. Die Lösung des benzolsulfos. Baryums filtriert man vom Baryumsulfat ab und verdampft zur Krystallisation. Das Baryumsalz löst man in Wasser auf und fällt das Baryum durch eben ausreichenden Zusatz einer konzentrierten Kaliumcarbonatlösung; die vom Baryumcarbonat abfiltrierte Lösung des Kaliumsalzes bringt man (nach Kochen mit etwas Tierkohle) zur Krystallisation. (Bildet weisse, krystallinische Blättchen, $C^6H^5SO^3K$.)

b. Ueberführung in Phenol. Man erhitzt 50 g Aetzkali samt der zur Lösung gerade erforderlichen Wassermenge in einem Silber- oder Nickeltiegel im Oelbade auf 250° ; in die Schmelze, die mittelst einer an das Thermometer angesteckten Kupferhülse fortwährend ungerührt wird, trägt man rasch 30 g des getrockneten, gut zerriebenen benzolsulfos. Kaliums ein und erhält unter stetigem Umrühren eine Stunde lang auf der angegebenen Temperatur. Die Masse wird weich und schliesslich wieder fester, wobei sie dunkelbraune Farbe annimmt.

Man löst nach dem Erkalten den Tiegelinhalt in wenig

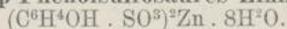
Wasser und setzt Salzsäure bis zur sauren Reaktion zu; das sich ölig abscheidende Phenol nimmt man dann in Aether auf, giebt zur ätherischen Lösung Potasche zur Entwässerung, treibt nun zunächst die Hauptmasse des Aethers bei vorgelegtem Kühler und schliesslich ohne Kühler das Phenol über. Das zwischen 175—190° etwa übergehende Phenol erstarrt bei niederer Temperatur (Kältemischung!) krystallinisch; nach Beseitigung der Mutterlauge und nach dem Abpressen zwischen Papier wird es rektifiziert. Siedep. 181,5°.



Beschreibung: Farblose, prismatische Krystalle.

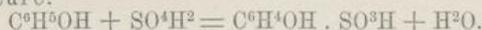
Prüfung: Siedepunkt! Reaktionen: vgl. pag. 9!

p-Phenolsulfosaures Zink.

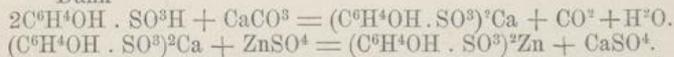


Ein Gemisch von 10 g Phenol und 10 g reiner Schwefelsäure (1,84) wird im Kölbchen im Wasserbade 3 Stunden lang erhitzt, in 100 g heisses Wasser gegossen und die klare Lösung mit Calciumcarbonat abgesättigt. Man filtriert vom Gips ab, wäscht mit heissem Wasser nach, setzt eine Lösung von 15 g Zinksulfat zu, lässt absitzen, filtriert und verdampft das Filtrat unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade. Der verbleibende Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Vorgang: Bei Einwirkung von konz. Schwefelsäure entsteht in der Kälte Ortho-, in der Wärme Paraphenolsulfosaure:



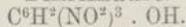
Dann



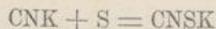
Beschreibung: Farblose, durchsichtige, verwitternde Krystalle.

Prüfung: Kalk, Schwefelsäure! Zinkbestimmung durch Glühen oder durch Fälln als Sulfid; enthält 14,6% Zinkoxyd.

Pikrinsäure.



Phenol (10 g) werden auf dem Wasserbade in der gleichen Menge konz. Schwefelsäure gelöst; die Lösung wird nach dem Erkalten allmählich, in kleinen Mengen in etwa die dreifache Menge konz. Salpetersäure (1,4) eingetragen. Lässt die Reaktion nach, so wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Farbe der Flüssigkeit heller, goldgelb geworden ist. Beim Erkalten scheidet sich die Pikrinsäure krystallinisch ab; sie

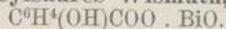


in Rhodanid um.

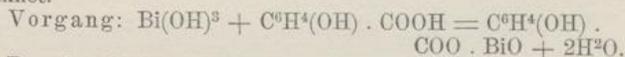
Beschreibung: Farblose, lange, gestreifte, nadel- oder säulenförmige Krystalle.

Prüfung: Auf Schwefelkalium und Ferrocyankalium mit Eisenchlorid, s. o.! Mit Baryumchlorid auf Sulfat!

Salicylsaures Wismuth, basisch.



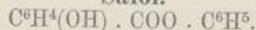
Man löst 12 g krystallisiertes Wismuthnitrat (vgl. pag. 221) in 50 cc verdünnter Essigsäure (sp. Gew. 1,041), verdünnt mit 500 cc Wasser und fällt mit 20 cc Ammoniak (spez. Gew. 0,96) in der Kälte das Wismuthhydroxyd. Der Niederschlag wird durch Abgiessen und zuletzt auf dem Filter so lange ausgewaschen, bis im Waschwasser keine Salpetersäure mehr nachzuweisen ist, dann mit Wasser in eine Porzellanschale geschlämmt und mit 3,5 g gepulverter Salicylsäure versetzt. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird abgesaugt, die Hauptmenge des Wassers durch Pressen zwischen Filtrierpapier entfernt und schliesslich bei 75° getrocknet.



Beschreibung: Weisses, amorphes Pulver.

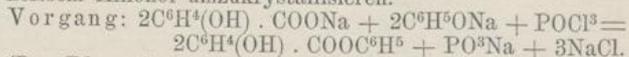
Prüfung: Im kalten wässerigen Auszug darf keine Salicylsäure nachweisbar sein. Reaktion auf Salpetersäure! und Arsen!

Salol.



- 12 g Phenolnatrium
- 16 g Natriumsalicylat
- 10 g Phosphoroxychlorid

werden trocken zusammengerieben und im Rundkölbchen mit aufgesetztem Steigrohr mehrere Stunden im Sandbad erhitzt. Das erkaltete Produkt wird in Wasser eingetragen und so lange ausgewaschen, bis das entstandene Natriumphosphat und Natriumchlorid entfernt ist. Der Rückstand ist dann aus heissem Alkohol umzukrystallisieren.



(Das Phenolnatrium stelle man sich aus Phenol und Natronlauge, das Natriumsalicylat aus Salicylsäure und Natriumcarbonat her.)

Beschreibung: Weisses, krystallinisches Pulver. Schmp. 42°.

Prüfung: Giebt Salicylsäurereaktion mit Eisenchloridlösung; durch Lösen in Natronlauge wird es zersetzt; aus der Lösung scheidet Salzsäure Salicylsäure aus, während gleichzeitig der Phenolgeruch auftritt. — Salol darf blaues Lackmuspapier nicht röten und muss, mit 50 Teilen Wasser geschüttelt, ein Filtrat liefern, das weder durch Eisenchloridlösung, noch durch Baryumnitrat- oder Silbernitratlösung verändert werden darf. (Salicylsäure, Phenol, Phosphat, Chlorid.) Arzneibuch.

Seife; Fettsäuren.

a. 10—20 g Schweinefett werden auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale geschmolzen, hierauf mit ca. 25 g Natronlauge (15—16%; sp. G. 1,18) übergossen und im Wasserbade erhitzt, bis die Verseifung vollendet ist ($\frac{1}{2}$ —1 Stunde; Prüfung auf völlige Verseifung mittelst Wassers). Die gebildete Seife wird in einem Becherglase in Wasser gelöst (ca. 100 cc) und hierauf die Lösung mit Kochsalz versetzt, bis sich die gelöste Seife als krümelige Masse an der Oberfläche abgeschieden hat. Die so gebildete Natronseife wird abfiltriert und zwischen Filtrierpapier durch gelindes Pressen getrocknet.

b. Ein Teil der Seife wird hierauf wieder in verdünntem Weingeist (gleiche Raumteile Wasser und Weingeist) gelöst und bei mässiger Wärme (50—60°) mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt. Das ausgeschiedene Säuregemenge (Oel-, Palmitin- und Stearinsäure) kann einigermaßen durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden, indem sich aus heissen alkoholischen Lösungen zuerst wesentlich Stearinsäure, zuletzt wesentlich Palmitinsäure abscheidet, während hauptsächlich Oelsäure in Lösung bleibt.

c. Ein zweiter Teil der Natronseife wird in Wasser gelöst und mit neutraler Bleiacetatlösung vollkommen gefällt. Das ausgeschiedene Gemenge der Bleisalze obiger Säuren (= Bleipflaster) kann zur Abscheidung der Oelsäure benutzt werden, indem das Bleioleat in Aether löslich ist. Man extrahiert das getrocknete Gemenge im Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit Aether, fällt aus der ätherischen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure das Blei als Chlorid, filtriert ab und verdunstet.

d. Die bei dem Aussalzen der Seife erhaltene Flüssigkeit enthält noch Glycerin. Um es nachzuweisen, dampft man die Flüssigkeit im Wasserbade ein und behandelt den Rückstand mit einer Mischung von 2 Raumteilen absoluten Alkohols und 1 Raumteil Aether. Diese Glycerinlösung verdunstet man bei niederer Temperatur; es bleibt Glycerin zurück, das man mittelst der Acroleinreaktion (Erhitzen mit Kaliumbisulfat) nachweist.

Vorgang: Beim Verseifen entstehen unter Abspaltung des Glycerins die Natronseifen, z. B. nach



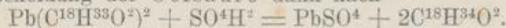
Zersetzt man die Seife mit Schwefelsäure, so erhält man die Fettsäure:



Die Bildung der Bleisalze erfolgt nach



die Abscheidung der Oelsäure dann nach

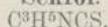


Glycerin wird durch das Kaliumbisulfat in Acrolein übergeführt unter Wasserabspaltung:



Prüfung der Seife nach pag. 143 ff. — Bei den Fettsäuren bestimme man dann Schmelzpunkt, eventuell Erstarrungspunkt! Reine Stearinsäure schmilzt bei 69,2°, Palmitinsäure bei 62°. Gemenge zeigen unter Umständen Schmelzpunkte, die unter dem der Palmitinsäure liegen; so schmilzt z. B. ein Gemenge von 9 Teilen Stearinsäure und 1 Teil Palmitinsäure bis 67,2°, dagegen ein solches aus gleichen Teilen beider Säuren bei 56,6°. Reine Oelsäure erstarrt bei + 4° und schmilzt dann wieder bei + 14°.

Senföl.



a. Darstellung von Allyljodid. In einer völlig trocknen, tubulierten Retorte von etwa 300—400 cc Inhalt werden 72 g wasserfreien Glycerins mit 50 g trockenem, gepulvertem Jod gemischt. (Das käufliche Glycerin ist vorher durch längeres Erhitzen in der Porzellanschale auf 175° in einem gut ziehenden Abzuge zu entwässern.) In den Tubulus der Retorte, deren Hals mit einem Kühler verbunden ist, führt durch einen Kork ein Glasrohr, das die Verbindung mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat herstellt. Nachdem die Luft aus dem Apparat durch trockne Kohlensäure verdrängt ist, bringt man zu dem Gemisch durch den Tubulus allmählich 17 g mit Filtrierpapier sorgfältig abgetrockneten gewöhnlichen Phosphor in Form erbsengrosser Stückchen, wobei die Retorte fortwährend mit Kohlensäure gefüllt sein muss. Die ersten Phosphorstückchen reagieren gewöhnlich ziemlich heftig; tritt keine Reaktion ein, so ruft man sie durch vorsichtiges Erwärmen der Retorte mit freier Flamme hervor. In der Retorte tritt dann Feuererscheinung auf, es entwickeln sich gelbliche, knoblauchartig riechende Dämpfe und Allyljodid, gemischt mit Wasser, geht in die Vorlage. Durch weiteres Eintragen von Phosphor wird Fortgang der Reaktion erzielt; sollte sie zu heftig werden, so ist die Temperatur durch Eintauchen der Retorte in kaltes Wasser zu erniedrigen. Im allgemeinen soll die Reaktion so geleitet werden, dass das entstehende Allyljodid in dem Masse, wie es sich bildet, abdestilliert, weil sonst viel Isopropyljodid nebenher entsteht.

Das Destillat besteht aus zwei Schichten, deren untere das durch Jod gelbbraun gefärbte Allyljodid ist. Es wird bis zur Entfärbung mit stark verdünnter Natronlauge und darauf mit Wasser geschüttelt, dann mit geglühter Potasche getrocknet und fraktioniert. Ausbeute ca. 50 g.

b. Ueberführung in Senföl. 17 g des erhaltenen Allyljodids erhitzt man in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkölbchen mit 10 g fein gepulvertem Rhodankalium und 10 g absolutem Alkohol so lange, bis keine Vermehrung des sich ausscheidenden Kaliumjodids mehr stattfindet. Der Kolbeninhalt wird dann mit ca. 300 cc Wasser verdünnt, das Senföl mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert, der Aether im Wasserbade verdampft und der Rückstand fraktioniert.

Vorgang: a. $P + J^3 + 3H^2O = PO^3H^3 + 3JH$.

$CH^2OH \cdot CHOH \cdot CH^2OH + 3JH =$

$CH^2 = CH \cdot CH^2J + 3H^2O + J^2$;

ferner: $CH^2 = CH \cdot CH^2J + 2JH = CH^3 \cdot CHJ \cdot CH^3 + J^2$!

b. $CH^2 = CH \cdot CH^2J + CNSK = CH^2 = CH \cdot CH^2 \cdot SCN$
+ KJ

$CH^2 = CH \cdot CH^2 \cdot SCN = CH^2 = CH \cdot CH^2 \cdot NCS$.

Beschreibung: Allyljodid: Farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit; Siedep. 101°. (Isopropyljodid: Siedep. 89°.)

Allylsenföl: Farbloses, wasserhelles Oel von sehr scharfem, charakteristischem Geruche; Siedep. 148°.

Prüfung: a. Soll den richtigen Siedepunkt und das spez. G. 1,789 zeigen, farblos und neutral sein.

b. Spez. G. 1,020. — Soll den richtigen Siedepunkt zeigen. — Quantitative Bestimmung vgl. pag. 74.

Terpinhydrat.

$C^{10}H^{16}(OH)^2 \cdot H^2O$.

50 g rektifiziertes Terpentinöl

30 g Alkohol

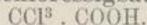
10 g Salpetersäure

werden in einer flachen Porzellanschale mehrere Tage an einem kühlen Orte bei Seite gestellt. Die alsdann in der Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, zwischen Filtrierpapier gepresst und aus Alkohol, dem zur Bindung noch vorhandener Salpetersäure etwas Kalilauge beigeetzt wurde, umkrystallisiert.

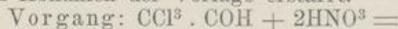
Vorgang: $C^{10}H^{16} + 3H^2O = C^{10}H^{16}(OH)^2 \cdot H^2O$.

Beschreibung: Glänzende, farblose und beinahe geruchlose Krystalle; Schmp. 116°.

Prüfung: Schmelzpunkt! Darf in heisser wässriger Lösung Lackmuspapier nicht röten und muss, beim Verbrennen auf Platinblech, vollständig flüchtig sein.

Trichloressigsäure.

In einer tubulierten Retorte schmilzt man 41,5 g Chloralhydrat im Wasserbade bei 60°, giebt durch ein in den Tubulus gesetztes Trichterchen 18 g rauchende Salpetersäure in kleinen Mengen allmählich zu (Vorsicht!) und überlässt die Mischung so lange sich selbst, bis die Entwicklung roter Dämpfe nachgelassen hat. Nachdem in den Tubulus ein Thermometer eingesetzt und ein Kühler vorgelegt ist, wird mit freier Flamme destilliert, bis die Temperatur auf 190° gestiegen ist. Das Destillat, hauptsächlich aus Salpetersäure bestehend, wird beseitigt. Nun wird der Kühler entfernt, ein trockenes Kölbchen als Vorlage über den Retortenhals gestülpt und die über 190° übergehende Trichloressigsäure aufgefangen, die beim Abkühlen der Vorlage erstarrt.

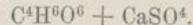
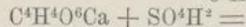
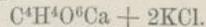
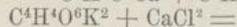
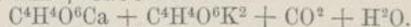
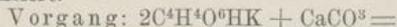


Beschreibung: Farblose, leicht zerfliessliche, rhomboedrische Krystalle; Fp. 55°.

Prüfung: Schmelzpunkt! Löslichkeit in Wasser! Abwesenheit von Salpetersäure! Titration! Chloroformreaktion beim Erwärmen mit Natriumcarbonat!

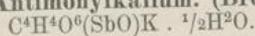
Weinsäure.

50 g roher Weinstein werden in siedendem Wasser gelöst und die filtrierte Lösung heiss mit 13 g Calciumcarbonat nahezu neutralisiert. (Vollständige Neutralisation ist zu vermeiden, um die eventuell vorhandenen Eisen-, Magnesium- und Aluminiumsalze in Lösung zu halten.) Die heisse Mischung wird dann mit 14 g Chlorcalcium versetzt, der entstandene Niederschlag nach dem Absaugen und Auswaschen in Wasser von 70° suspendiert und mit 26 g konzentrierter Schwefelsäure zersetzt. Das Filtrat wird im Wasserbad eingedampft und der Rückstand aus Wasser mehrmals umkrystallisiert.



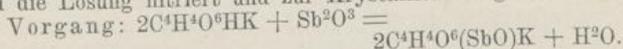
Beschreibung: Farblose, durchscheinende, säulenförmige Krystalle.

Prüfung auf Schwefelsäure, Kalk, Flüchtigkeit.

Weinsaures Antimonylkalium. (Brechweinstein.)

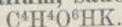
50 g Antimonoxyd.
55 g Weinstein.
600 g Wasser.

Antimonoxyd (vgl. pag. 181) und Weinstein (s. u.) werden mit der genannten Wassermenge etwa eine Stunde erhitzt, die Lösung bis auf etwa 450 cc verdunstet, filtriert und das Filtrat 24 Stunden zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden zum Zweck der Reinigung mit der 15fachen Menge Wasser einige Stunden bei Zimmertemperatur unter öfterem Umrühren stehen gelassen; hierauf wird die Lösung filtriert und zur Krystallisation gebracht.



Beschreibung: Farblose, durchsichtige Oktaeder.

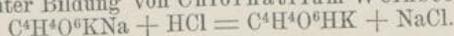
Prüfung: Das Pulver löse sich in 15 T. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur klar auf. (Prüfung auf Weinstein und Antimonoxyd.) — Man gebe zur Lösung Natronlauge bis zur Wiederlösung des Antimonoxydes und füge dann Schwefelwasserstoff zu: es darf keine Fällung eintreten. (Eisen.) — Man prüfe die Lösung auf Kalk mit Ammoniumoxalat. — Wird 1 g gepulverter Brechweinstein mit 3 cc Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf innerhalb 1 Stunde keine Färbung eintreten. (Prüfung auf Arsen.)

Weinsaures Kalium, sauer. (Weinstein.)

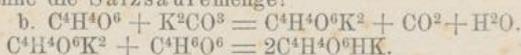
a. Aus rohem Weinstein. Man löst rohen Weinstein in heissem Wasser, klärt und entfärbt mittelst Eiweiss und Tierkohle, filtriert und lässt krystallisieren. Will man, wie für Tartarus depuratus erforderlich, zu hohen Gehalt an Calciumtartrat beseitigen, so digeriert man den so erhaltenen, feinst gepulverten Weinstein mit 2—3%iger Salzsäure und wäscht nach dem Erkalten mit kleinen Mengen kalten Wassers aus. — Oder man führt den rohen Weinstein, nach dem Pulvern, in Seignettesalz über (s. u.) und fällt dies durch Salzsäure in geringer Menge.

b. Aus Weinsäure. Um absolut kalkfreien Weinstein zu erhalten, neutralisiert man Weinsäure in wässriger Lösung mit Kaliumcarbonat und fügt der erhaltenen Lösung die wässrige Lösung der gleichen Menge Weinsäure zu.

Vorgang: a. Hier handelt es sich zunächst um Entfernung von Hefe, Farbstoff u. s. w., dann um möglichste Beseitigung des Kalks. — Aus Seignettesalz wird durch Salzsäure unter Bildung von Chlornatrium Weinstein gefällt:



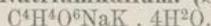
Ueberschuss an Salzsäure ist selbstverständlich zu vermeiden; man wäge das verwendete Seignettesalz und berechne die Salzsäuremenge!



Beschreibung: Weisses, krystallinisches Pulver, in 192 T. kalten und in 20 T. siedenden Wassers löslich.

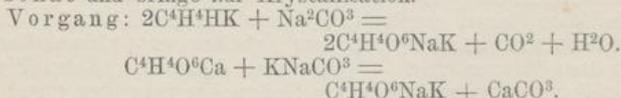
Prüfung: Auf Salzsäure, nach Zusatz von etwas Salpetersäure! Wird 1 g Weinstein mit 5 cc verdünnter Essigsäure unter wiederholtem Umschütteln eine halbe Stunde hingestellt, dann mit 25 cc Wasser gemischt und nach dem Absetzen die Flüssigkeit klar abgossen, so darf dieselbe, auf Zusatz von 8 Tropfen Ammoniumoxalatlösung, innerhalb einer Minute eine Veränderung nicht zeigen. (Vorschrift des Arzneibuches zur Prüfung des Tartarus depuratus auf Calciumtartrat. Es beginnt hiebei, nach *Bills*, die Trübung durch Calciumoxalat nach $\frac{1}{2}$ Min. bei $\frac{1}{3}$ %, nach $\frac{3}{4}$ bis 1 Min. bei $\frac{1}{4}$ %, nach $1\frac{3}{4}$ —2 Min. bei $\frac{1}{6}$ % Calciumtartrat.)

Weinsaures Natriumkalium. (Seignettesalz.)



a. Aus Weinstein. Rohen Weinstein digeriert man nach dem Pulvern, mit einer Lösung von reiner krystallisierter Soda (in geringem Ueberschusse zu verwenden), filtriert, bringt zur Krystallisation und reinigt (eventuell unter Zusatz von etwas kalkfreier Tierkohle) durch Umkrystallisieren. — Das beim Lösen des Weinstein in der Sodalösung ausgeschiedene Calciumtartrat kann man für sich durch eine Lösung äquivalenter Mengen von Natrium- und Kaliumcarbonat zersetzen. In dem so erhaltenen Seignettesalz bleibt leicht etwas Kalk zurück.

b. Reinen Weinstein neutralisire man mit Natriumcarbonat und bringe zur Krystallisation.



Beschreibung: Grosse, farblose, rhombische Säulen.

Prüfung: Soll neutral reagieren. (Abwesenheit von Carbonat.) — Man löst 1 g des Salzes in 10 cc Wasser, schüttelt die Lösung mit 5 cc verdünnter Essigsäure und prüft die vom ausgeschiedenen Krystallmehle durch Abgiessen getrennte Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit der gleichen Wassermenge auf Kalk (vergl. Weinstein!).

Sachregister.

A. Analytische Uebungen.

- A.**
- Aconitin: Nachw. 12. 15. 16. Verh. 20. Best. 63.
 Alkaloide: Gruppenreagentien 13. Quantit. Best. 19. 45 ff.
 Alkohol: Nachw. 7. Best. 7, in Tinkturen 44.
 Aloe: Extraktbest. 44.
 Anis: Oelgehalt 74. Aschengeh. 119.
 Antimon: Nachw. 31. 32. 35. Best. 35. 39.
 Antipyrin: Best. 66.
 Arsen: Nachw. 31. 32. (Vgl. auch 16). Best. 34. 40. 41.
 Atropin: Nachw. 12. 15. 16. Verh. 21. Best. 59. 60.
- B.**
- Balsamum Copaivae: Prüfung 80.
 Balsamum peruvianum: Prüfung 81.
 Balsamum toltanum: Prüfung 82.
 Baryum: Nachw. 30. 37. Best. 31. 38. 39.
 Benzaldehyd: Best. 77.
 Bier: Alkohol 160. Borsäure 163. Dextrin 162. Dulcin 164. Extrakt 160, ursprüngl. 160. Neutralisation 164. Phosphorsäure 162. Saccharin 163. Salicylsäure 163. Säure 162. Schweflige Säure 163. Spez. Gew. 159. Stickstoff 162. Süsstoffe 163. Vergärungsgrad 161. Zucker 161.
 Bittermandelöl: Nachw. 6. 7. Best. 77.
- Bittermandelwasser: Prüfung 77.
 Blausäure: Nachw. 3. 6. Best. 31. 36. 39. 40.
 Blei: Nachw. 30. 31. 36. Best. 31. 36. 39. 40.
 Borsäure: Best. in Verbandstoffen 85.
 Branntwein: Fuselgehalt 165.
 Brucin: Nachw. 12. 15. Verh. 21.
 Butter 133. Beurteilung 135. Fett 133; fremde Fette 135. Ranzigkeit 135. Salz 135. Wassergehalt 132.
- C.**
- Cantharides: Prüfung 51.
 Carbolmull: Gehaltsbest. 85.
 Carbolsäure: Nachw. 8. Best. 9.
 Carbolwatte: Gehaltsbest. 84.
 Caryophylli: Oelgehalt 74. Aschengeh. 119.
 Charta sinapisata: Prüfung 75.
 Chinidinum sulfur.: Prüfung 72.
 Chinin: Nachw. 12. 16. Verh. 21.
 Chininum bisulfur.: Prüfung 70.
 Chininum ferro-citr.: Prüfung 49.
 Chininum hydrobrom.: Prüfg. 71.
 Chininum hydrochlor.: Prüfg. 71.
 Chininum salicyl.: Prüfung 72.
 Chininum sulfur.: Prüfung 69.
 Chininum tann.: Prüfung 49.
 Chininum valerian.: Prüfung 71.
 Chloralhydrat: Nachw. 8. Best. 8.
 Chloroform: Nachw. 7. Best. 8.
 Chrom: Nachw. 38. Best. 38. 40.
 Cinchonidinum sulfur. Prüfg. 73.
 Cocaïn: Nachw. 12. 15. 16. Verh. 22. Best. 64.

- Codein: Nachw. 12. 15. Verh. 22.
 Coffein: Best. 50. 66.
 Coffeino-Natriumsalicyl.: Prfg. 50.
 Coffeinum citricum: Prüfung 66.
 Colchicin: Nachw. 12. 15. 18.
 Best. 20. Verh. 23.
 Coniin: Nachw. 12. 15. Verh. 23.
 Cornutin: Best. 65.
 Cortex Cascarae Sagradae: Extraktbest. 43.
 Cortex Cascarillae: Extraktbest. 43.
 Cortex Chinae: Extraktbest. 43.
 Prüfung 56.
 Cortex Condurango: Extraktbest. 43.
 Cortex Granati: Prüfung 58.
 Cortices: Extraktbest. 43.
 Cubebae: Oelgehalt 74.
- D.**
- Digitalin: Nachw. 12. 15. 18. Best. 20 (vgl. 67 ff.). Verh. 24.
 Digitoxin: Best. 67.
 Diuretin: Prüfung 51.
 Drogen: Best. d. Extraktgehaltes 42. Alkaloidbest. 45 ff.
- E.**
- Emetin: Best. 62.
 Eugenol: Best. 77.
 Extrakte: Wasserbest., Aschenbest. 44. Alkaloidbest. 45 ff.
 Extractum Belladonnae: Alkaloidbest. 59.
 Extractum Chinae aquosum: Prüfung 57.
 Extractum Chinae spirituosum: Prüfung 58.
 Extractum Hydrastis fluidum: Alkaloidbest. 50.
 Extractum Hyoscyami: Alkaloidbest. 60.
 Extractum Opii: Prüfung 54.
 Extractum Strychni: Alkaloidbest. 61.
- F.**
- Fenchel: Oelgehalt 74. Ascheng. 119.
 Fette und fette Oele 127. 138.
 Acetylzahl 132. Freie Säure 130.
 Hehner's Zahl 128. Hübl's Jodzahl 131. Köttstorfer's Zahl 129. Neutralfett 130. Reichert-Meissl's Zahl 128. Schmelz- u. Erstarrungspunkt 127. Spec. Gew. 127. Tabelle 134.
 Flores: Extraktbest. 42.
 Folia: Extraktbest. 42.
 Folia Belladonnae: Extraktbest. 42.
 Folia Cocae: Alkaloidbest. 64.
 Folia Digitalis: Extraktbest. 42.
 Best. d. Digitoxins etc. 67.
 Folia Sennae: Extraktbest. 42.
 Folia Trifolii fibrini: Extraktbest. 42.
 Fructus: Extraktbest. 42.
 Fructus Ajowan: Oelgehalt 74.
 Fructus Anethi: Oelgehalt 74.
 Fructus Anisi: Oelgehalt 74.
 Aschengeh. 119.
 Fructus Cardamomi: Oelgehalt 74.
 Fructus Carvi: Oelgehalt 74.
 Aschengeh. 119.
 Fructus Foeniculi: Oelgehalt 74.
 Aschengeh. 119.
 Fructus Juniperi: Extraktbest. 42.
 Fructus Rhamni catharticae: Extraktbest. 42.
 Fructus Sambuci: Extraktbest. 42.
- G.**
- Gewürze: Aschenbest. 118.
 Glycerin: Gehaltsbest. 146. Prüfung auf Reinheit 147.
 Glycyrrhizin: Best. 69.
- H.**
- Harnprüfung 87. Ammoniak 89.
 Asche, Kalk, Magnesia 88.
 Chlor 89. Eiweiss 95. Feste Bestandt. 88. Harnsäure 91.
 Harnstoff 91. Kreatinin 94.
 Phenol 95. Phosphorsäure 90.
 Qualitat. Prüfung 87. Säuregrad 89. Schwefelsäure 90.
 Spec. Gew. 88. Zucker 96.
 Herba Absinthii: Extraktbest. 43.
 Herba Cardni bened.: Extraktbest. 43.
 Herba Hyoscyami: Extraktbest. 43.
 Herbae: Extraktbest. 43.
 Honig 169. Anforderungen 171.

Asche 170. Polarisation 170. Nelkenöl: Prüfung 77.
 Pollen 171. Säure 171. Spec. Nicotin: Nachw. 12. 14. Verh. 27.
 Gew. 170. Stärkezucker 170. Nitrobenzol: Verh. 7.
 Wachs 171. Wasser 170. Zucker
 170.

Hydrastin: Best. 50.
 Hyoscyamin: Best. 60.

I.

Ingwer: Oelgehalt 74. Ascheng.
 119.
 Jodoform: Best. in Verbandst. 84.

K.

Kaffee: Best. d. Coffeins 66.
 Kakaobutter: Prüfung 138.
 Kohlenoxyd: Nachweis 116.
 Kolophonium: Prüfung 139.
 Kresol: Nachw. 9. Prüfung 80.
 Kümmel: Oelgehalt 74. Ascheng.
 119.
 Kupfer: Nachw. 31. 32. 35. 37.
 Best. 35. 37. 39. 41.

L.

Lavendelöl: Prüfung 79.
 Leberthran: Prüfung 138.
 Leinöl: Prüfung 138.
 Löffelkrautspiritus: Prüfung 76.
 Luft: Kohlensäurebest. 114. Nach-
 weis von Kohlenoxyd 116.

M.

Macis: Aschengeh. 119.
 Mandelöl: Prüfung 138.
 Mehl: Aschenbest. 118. 119.
 Mekonsäure: Nachw. 54.
 Milch 119. Beurteilung 125. Fett
 123. Konservierungsmittel 126.
 Mehlsatz 127. Spec. Gew.
 122, des Serums 126. Trocken-
 substanz 122.
 Mohnöl: Prüfung 138.
 Morphin: Nachw. 13. 16. Best.
 19. 52 ff. Verh. 25.
 Muskat: Aschengeh. 119.

N.

Narcein: Nachw. 13. 17. Verh. 46.
 Narcotin: Nachw. 12. 15. Verh. 27.
 Nelken: Oelgehalt 74. Ascheng.
 119.

O.

Oel, ätherisches: Best. 73.
 Oleum Amygdalarum: Prüfung
 138.
 Oleum Cacao: Prüfung 138.
 Oleum Caryophyllorum: Prüfung
 77.
 Oleum Cinnamomi: Prüfung 78.
 Oleum Jecoris Aselli: Prüfung 138.
 Oleum Lini: Prüfung 138.
 Oleum Olivarum: Prüfung 138.
 Oleum Papaveris: Prüfung 138.
 Oleum Sinapis: Best. 74.
 Oleum Thymi: Prüfung 80.
 Olivenöl: Prüfung 138.
 Opium: Prüfung 52.

P.

Paprika: Aschengeh. 119.
 Pfeffer: Oelgehalt 74. Aschen-
 geh. 119.
 Phenol: Nachw. 8. Best. 9. 84.
 95.
 Phosphor: Nachw. 3. 4. Best. 5.
 Phosphorige Säure: Nachw. 6.
 Pikrinsäure: Verh. 9.
 Pikrotoxin: Nachw. 12. 18. Best.
 20. Verh. 28.
 Piment: Aschengeh. 119.

Q.

Quecksilber: Nachw. 31. 36. Best.
 36. 40.
 Quecksilberchlorid: Nachw. 18.
 Best. 82. 83.
 Quecksilbercyanid: Nachw. 18.

R.

Radices: Extraktbest. 43.
 Radix Belladonnae: Extraktbest.
 44.
 Radix Gentianae: Extraktbest. 44.
 Radix Ipecacuanhae: Alkaloid-
 best. 62.
 Radix Liquiritiae: Extraktbest.
 44.
 Radix Ratanhiae: Extraktbest. 44.
 Radix Rhei: Extraktbest. 44.
 Radix Senegae: Extraktbest. 44.

- Radix Valerianae: Extraktbest. 44.
 Reagentien, Reinheit 1.
 Rhizoma Calami: Oelgehalt 74.
 Rhizoma Hydrastis: Extraktbest. 44.
 Rhizoma Zingiberis: Oelgehalt 74. Ascheng. 119.
 Rhizomata: Extraktbest. 44.
- S.**
- Safran: Ascheng. 119.
 Salicylmull: Prüfung 85.
 Salicylsäure: Best. 85.
 Salicylwatte: Prüfung 85.
 Salipyrin: Prüfung 66.
 Schweinefett 135. Anforderungen 137. Becchi's Reaktion 136. 137. Halphen's R. 136. Hübl's Zahl 136. 137. Köttstorfer's Zahl 136. Welmann's R. 136.
 Secale cornutum: Cornutinbest. 65.
 Seife 143. Fett, unverseiftes 144. Fettsäure 143, freie 144. Freies u. kohlen. Alkali 145. Glycerin 145. Harzzusatz 144. Sonstiges 145. Vorschriften des Arzneibuches 145. Wasser 143.
 Semen Sinapis: Senfölbest. 75.
 Semen Strophanthi: Strophanthinbest. 68.
 Semen Strychni: Alkaloidbest. 60.
 Senfmehl: Best. 76.
 Senföl: Best. 74 ff.
 Senfpapier: Prüfung 75.
 Senfspiritus: Prüfung 76.
 Silber: Nachw. 30. 31. 37. Best. 30. 39.
 Spiritus Cochleariae: Prüfung 76.
 Spiritus Sinapis: Prüfung 76.
 Stärke in Wurstwaren 169.
 Strophanthin: Best. 68.
 Strychnin: Nachw. 12. 15. Verh. 28. Best. 60 ff.
 Sublimatmull: Gehaltsbest. 83.
 Sublimatwatte: Gehaltsbest. 83. 84.
 Succus Liquiritiae: Prüfung 69.
- T.**
- Thee: Best. d. Coffeins 66.
 Theobromin: Best. 51.
 Theobrominum natrio-salicylic. Prüfung 51.
 Thymianöl: Prüfung 80.
 Tinctura Digitalis: Best. d. Digi-toxins 68.
 Tinctura Opii crocata: Prüfg. 55.
 Tinctura Opii simplex: Prüfg. 56.
 Tinctura Strychni: Prüfung 61.
 Tincturae: Alkoholbest. 44.
 Tubera Aconiti: Prüfung 63.
 Tubera Jalapae: Harzbest. 69.
- V.**
- Vanille: Prüfung 79.
 Vanillin: Best. 79.
 Veratrin: Nachw. 12. 15. Verh. 29.
 Verbandstoffe: Prüfung 82 ff.
- W.**
- Wachs 139. Arzneibuch 141. Bo-raxprobe 141. Esterzahl 140. Farbstoffe 142. Fichtenharz 142. Grenzwerte 143. Säure-zahl 140. Schmelzp. 140. Spec. Gew. 139. Verseifungszahl 143. Verunreinigungen 142. Weir-wurm's Prüfung 141.
 Wasser 100. Ammoniak 109. Beurteilung 114. Chlor 104. Eisen, Thonerde 111. Glühverlust 102. Kali, Natron 112. Kalk, Magnesia 110. Kieselsäure 112. Kohlensäure, frei u. gebunden 112. Metalle 112. Organische Substanz 103. Rückstand 102. Salpetersäure 104. Salpetrige Säure 108. Sauerstoff 113. Schwefelsäure 104. 112. Schwefelwasserstoff 114. Suspensierte Substanzen 103.
 Wein 148. Alkohol 148. Bemerkungen 159. Chlor 151. Dextrin 157. Dulcin 158. Extrakt 148. Gerbstoff 158. Glycerin 152. Gummi 157. Mineralbestandteile 150. Phosphorsäure 151. Polarisation 155. Saccharin 158. Salicylsäure 158. Säure, freie 152, flüchtige 152, nicht-flüchtige 152. Schwefelsäure 152. Spez. Gew. 148. Stärke-zucker 156. Theerfarbstoffe 158. Zucker 154.
 Wismuth: Nachw. 31. 37. Best. 37. 39.

Wurstwaren: Stärke 169.

Z.

Zimmt: Aschengeh. 119.

Zimmtöl: Prüfung 78.

Zink: Nachw. 38. Best. 38. 40.

Zinn: Nachw. 31. 32. 35. Best.
35. 39.

B. Präparate.

A.

Acetanilid 225.
Aether 226.
Aethylbromid 227.
Aethyljodid 228.
Alaun 220.
Algarothpulver 180.
Alkohol, abs. 229.
Allyljodid 254.
Ameisensäure 229.
Amylen 230.
Amylenhydrat 230.
Amylnitrit 231.
Anilin 225.
Antimonoxyd 181.
Antimonpentasulid 181.
Antimontrichlorid 180.
Arsensäure 183.
Arsentrijodid 183.

B.

Baryumchlorid 184.
Baryumsuperoxydhydrat 184.
Benzaldehyd 231.
Benzoessäure 232.
Benzoessäureäthylester 233.
Benzolsulfos. Kalium 249.
Benzylchlorid 231.
Bleijodid 186.
Bleisuperoxyd 185.
Borax 187.
Borsäure 187.
Brechweinstein 257.
Bromwasserstoff 188.

C.

Cadmiumjodid 189.
Cadmiumsulfat 189.
Calciumcarbonat 189.
Calciumphosphat 190.
Camphersäure 233.
Chloralamid 235.
Chloralhydrat 234.
Chloroform 235.
Chlorwasser 191.
Chlorwasserstoff 192.
Chromoxyd 193.

Chromsäureanhydrid 192.
Chromsaurer Kalium, neutral 193.
Citronensäure 235.
Coffein 236.
Collodium 236.
Cyankalium 237.
Cyanquecksilber 238.

D.

Dermatol 241.
Dextrose 238.
Dioxybenzol, p. 244.

E.

Eisenalaun 196.
Essigäther 239.
Essigsäure 239.

F.

Ferriammonsulfat 196.
Ferrichlorid 195.
Ferrichlorid-Ammoniumchlorid
196.
Ferroammonsulfat 194.
Ferrosulfat 193.
Ferrum reductum 196.
Fettsäuren 253.
Formaldehydlösung 240.

G.

Gallussäure 241.
Galluss. Wismuth, basisch 241.
Gerbsäure 242.

H.

Harnstoff 243.
Hexamethylentetramin 243.
Hydrochinon 244.

J.

Jod aus Rückständen 197.
Jodoform 245.
Jodtrichlorid 199.
Jodwasserstoff 198.

- 4.64
- K.**
 Kalilauge 200.
 Kaliumbicarbonat 200.
 Kaliumbromid 202.
 Kaliumchromat, neutral 193.
 Kaliumjodid 201.
 Kaliumpermanganat 208.
 Kieselfluorwasserstoff 203.
 Kupferchlorid 204.
 Kupferchlorür 203.
 Kupferoxyd 205.
 Kupferoxydul 204.
 Kupfersulfat 205.
 Kupfersulfat-Ammoniak 206.
- L.**
 Liquor Stibii chlorati 180.
- M.**
 Magisterium Bismuti 221.
 Manganchlorür 207.
 Manganosulfat 207.
 Metaphosphorsäure 212.
 Milchsäure 247.
 Milchs. Eisenoxydul 247.
 Milchs. Kalk 248.
 Molybdäns. Ammonium aus Rück-
 ständen 209.
- N.**
 Natriumnitrit 209.
 Natriumpyrophosphat 210.
 Natriumsulfantimoniat 182.
 Natriumsulfit 218.
 Natriumthiosulfat 210.
 Nitrobenzol 225.
- O.**
 Oxalsäure 248.
 Oxals. Kalium, saure Salze 249.
- P.**
 Phenol 249.
 Phenolsulfos. Zink 250.
 Phosphorsäure 211; glasige 212.
 Phosphors. Ammonium 211.
 Phosphorsalz 212,
 Pikrinsäure 250.
 Platinchlorid aus Rückständen
 213.
 Pyrogallol 251.
- Q.**
 Quecksilber, rein 213.
- Quecksilberchlorid 214.
 Quecksilberchlorür 214.
 Quecksilberjodid 215.
 Quecksilberoxyd 215.
 Quecksilberpräcipitat 215.
 Quecksilbersulfid, rotes 216.
- R.**
 Rhodankalium 251.
- S.**
 Salicylsaures Wismut, bas. 252.
 Salol 252.
 Salpetersäure 217.
 Sauerkleesalz 249.
 Schlippe'sches Salz 182.
 Schwefel, gefällt 217.
 Schwefligsäurelösung 218.
 Schwefligs. Natrium 218.
 Seife 253.
 Seignettesalz 258.
 Senföl 254.
 Silbernitrat 218.
 Sulfur praecipitatum 217.
- T.**
 Terpinhydrat 255.
 Thonerdehydrat 219.
 Thonerdekalialaun 220.
 Trichloressigsäure 256.
- U.**
 Uebermangans. Kalium 208.
 Uranoxyd aus Rückständen 220.
- W.**
 Wasserstoffsuroxyd 221.
 Weinsäure 256.
 Weins. Antimonylkalium 257.
 Weins. Kalium, sauer 257.
 Weins. Natriumkalium 258.
 Weinstein 257.
 Wismuthnitrat, basisch 221.
 Wismuthnitrat, neutral 221.
 Wismuthoxyjodid 222.
- Z.**
 Zinkoxyd 223.
 Zinksulfat 223.
 Zinnchlorür 224.
 Zinnober 216.

60

