

FREIHEIT IN BINDUNG

EX LIBRIS

LÖSETE DORN ZWANIG



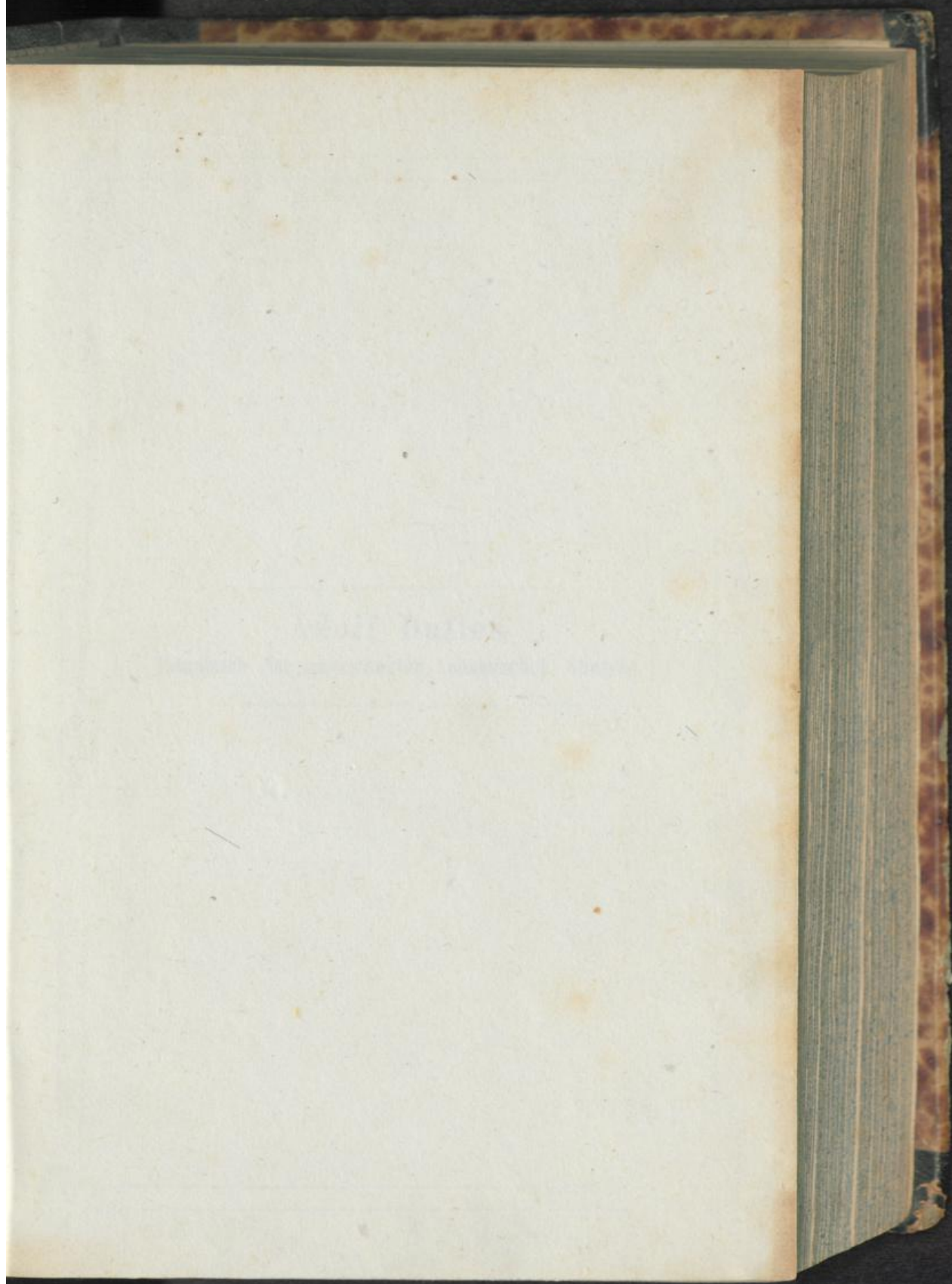
Dr. Helmut Bester

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
 - Med.-Naturales. Abt. -
 DÜSSELDORF

Dv 500

Y 355

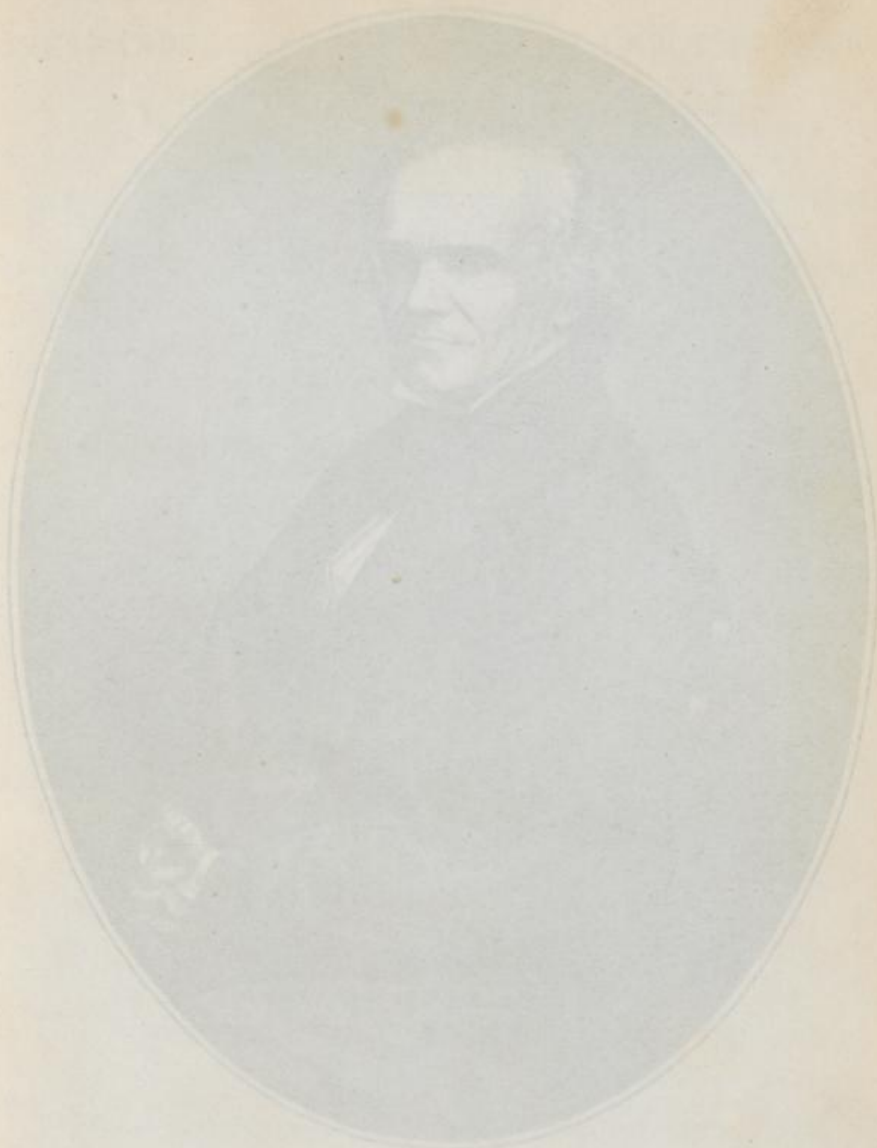




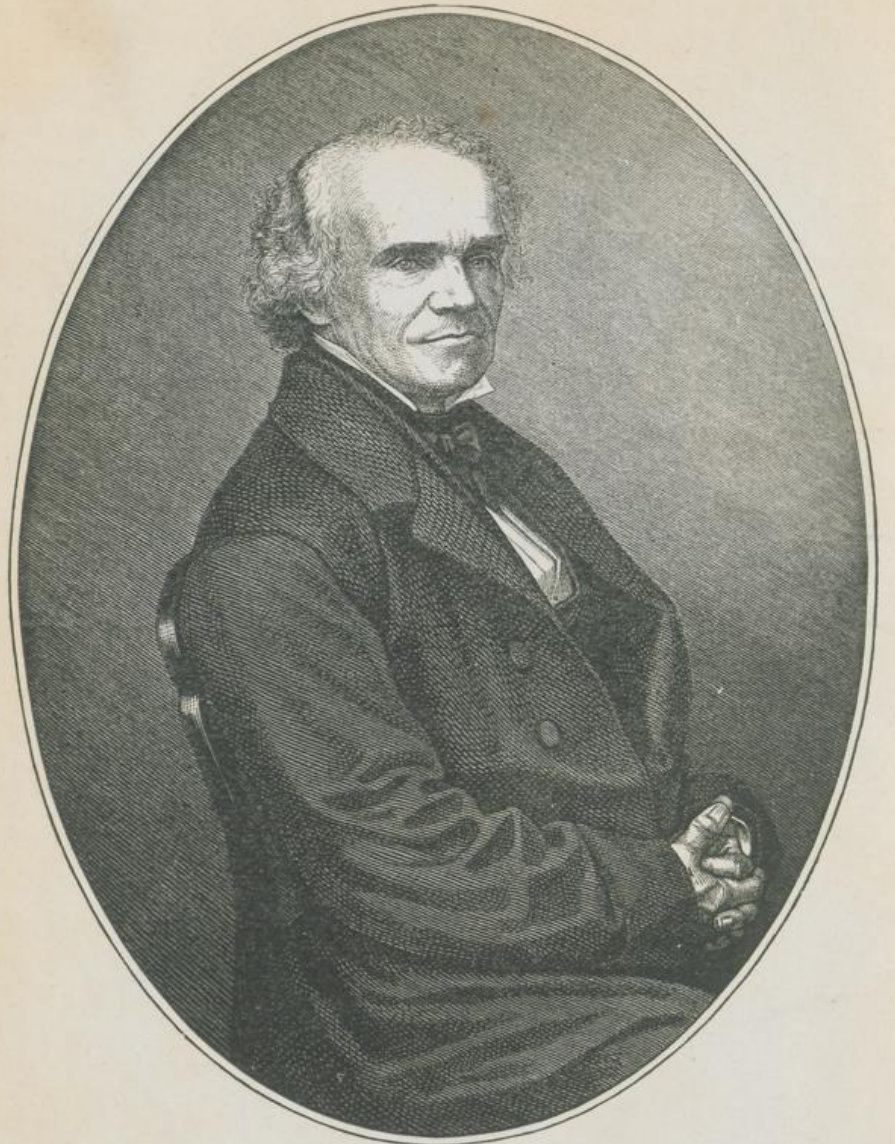
EX LIBRIS
KONIGLICHEN BIBLIOTHEK
ZU DRESDEN
Dr. Heinrich Oesler


~~~~~  
Adolf Duflos,  
Handbuch der angewandten, chemischen Analyse.  
~~~~~


Handbuch der angewandten chemischen Analyse
Adolf Driflos



Faint handwritten text, possibly a signature or name, located below the portrait.



A. Duplex

HANDBUCH

DES

ANGEWANDTEN, PHARMACEUTISCH- UND TECHNISCH-

CHEMISCHEN ANALYSE

ALS ANLEITUNG

ZUR PRÜFUNG CHEMISCHER ARZNEIMITTEL UND ZUR VISITATION DER APOTHEKEN,

WIE ALS WEGWEISER ZUR UNTERSUCHUNG UND BEURTHEILUNG VON

DER PHARMACIE, DEN KÜNSTEN, DEN GWERBEN UND DER LANDWIRTSCHAFT

ANGEHÖRENDE

CHEMISCHEN PRÄPARATEN UND FABRIKATEN.

Unter Berücksichtigung

der älteren und neuen Pharmakopöen Deutschlands, Oesterreichs, der Schweiz, Englands,

Frankreichs und Russlands,

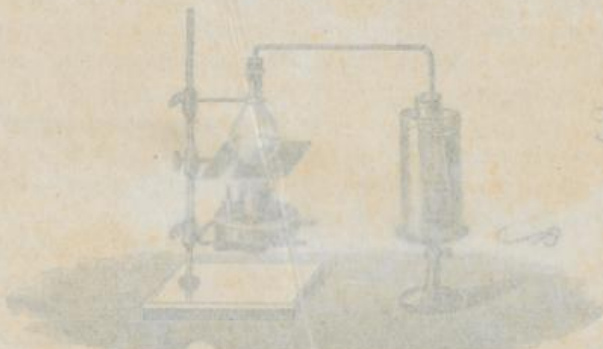
wie der Ergebnisse der neuesten Forschungen im Gebiete der technischen Chemie,

in vierter Auflage neu bearbeitet

VON

ADOLF DUFLOS,

Dr. der Medizin und der Philosophie, Königlichem Geheimen Regierungsrathe und Professor.



Dv 500

Mit erläuternden Abbildungen,
nach R. Brodengeyer's Zeichnungen in Holzschnitt ausgeführt.

Ein Ergänzungs-Band

zu den verschiedenen Ausgaben von des Verfassers Werk:

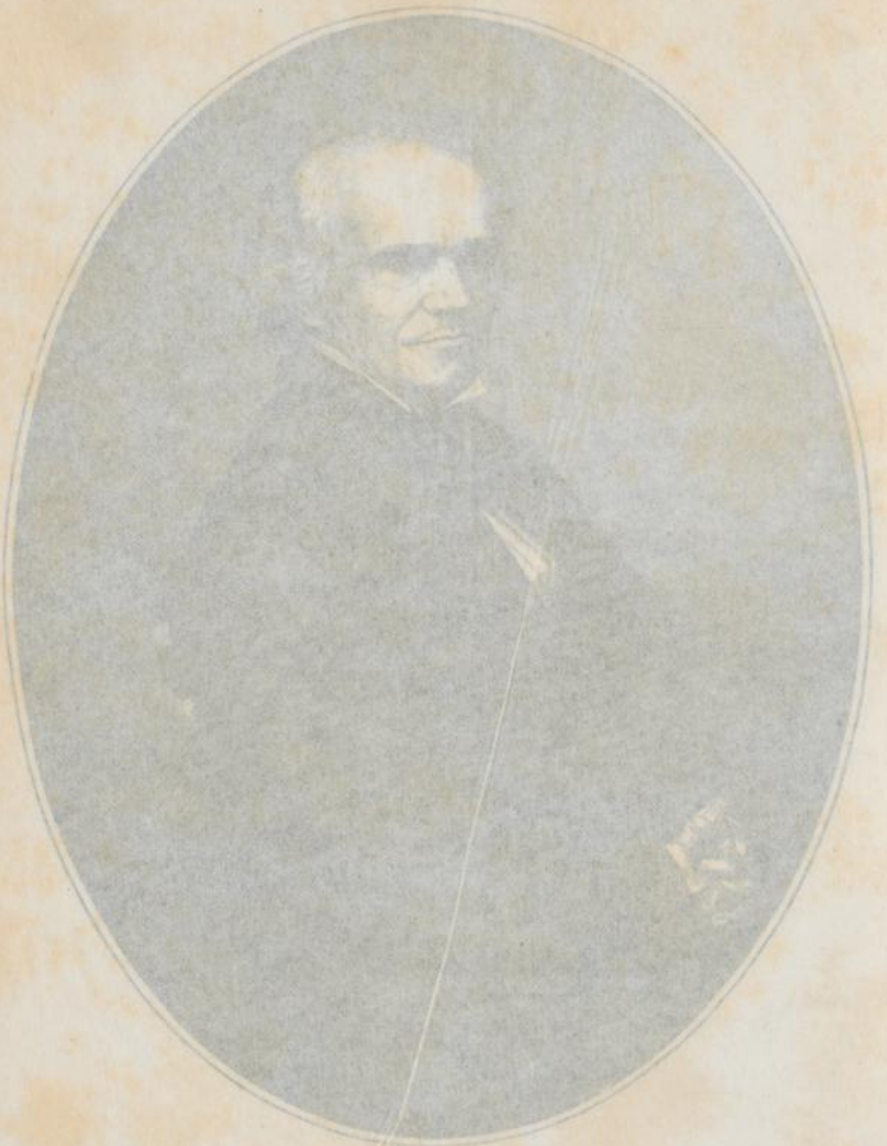
CHEMISCHES APOTHEKERBUCH.



Ferdinand Hirt,

Königliche Universitäts- und Verlags-Buchhandlung.

Breslau, 1871.



Christophorus

HANDBUCH

DER

ANGEWANDTEN, PHARMACEUTISCH- UND TECHNISCH- CHEMISCHEN ANALYSE

ALS ANLEITUNG

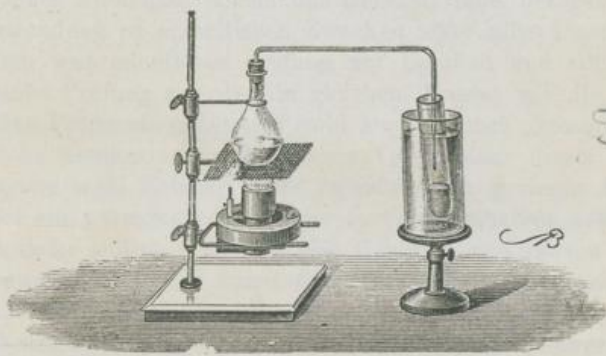
ZUR PRÜFUNG CHEMISCHER ARZNEIMITTEL UND ZUR VISITATION DER APOTHEKEN,
WIE ALS WEGWEISER ZUR UNTERSUCHUNG UND BEURTHEILUNG VON
DER PHARMACIE, DEN KÜNSTEN, DEN GEWERBEN UND DER LANDWIRTHSCHAFT
ANGEHÖRENDE
CHEMISCHEN PRÄPARATEN UND FABRIKATEN.

Unter Berücksichtigung
der älteren und neuen Pharmakopöen Deutschlands, Oesterreichs, der Schweiz, Englands,
Frankreichs und Russlands,
wie der Ergebnisse der neuesten Forschungen im Gebiete der technischen Chemie,
in vierter Auflage neu bearbeitet

von

ADOLF DUFLOS,

Dr. der Medicin und der Philosophie, Königlichem Geheimen Regierungsrathe und Professor.



Mit erläuternden Abbildungen,
nach R. Brodengeyer's Zeichnungen in Holzschnitt ausgeführt.

Ein Ergänzungs-Band
zu den verschiedenen Ausgaben von des Verfassers Werk:
CHEMISCHES APOTHEKERBUCH.



Ferdinand Hirt,
Königliche Universitäts- und Verlags-Buchhandlung.
Breslau, 1871.

HANDBUCH

ANGEWANDTEN, PHARMACEUTISCHEN UND TECHNISCHEN

CHEMISCHEN ANALYSE

VON ADOLF WUHLER

MIT 100 TAFELN CHEMISCHER APPARATE UND VON 1000 ABWISSELN

WELCHE ALS BEWEIS FÜR DIE RICHTIGKEIT DER ERGEBNISSE

DURCH DIE ANALYSE DER VERWENDETEN SUBSTANZEN

ANGEGEBEN

LEIPZIG, VERLAG VON C. F. WILHELM

Verlag des Verfassers

Das Buch enthält 100 Tafeln chemischer Apparate und 1000 Abwissele, welche als Beweis für die Richtigkeit der Ergebnisse durch die Analyse der verwendeten Substanzen angegeben sind.

Das Recht der Uebertragung dieses Werkes in fremde Sprachen behält sich der Verleger vor.

ADOLF WUHLER



Papier

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

Druck

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

Holzschnitte

aus dem xylographischen Ateller von Mezger und Probst in Braunschweig.

Vorwort.

Vorliegendes Werk bildet eine neue, durchweg erweiterte Bearbeitung der in den bisherigen drei Auflagen vom pharmaceutischen und ärztlichen Publikum gleich günstig aufgenommenen „Anweisung zur Prüfung chemischer Arzneimittel und chemisch-pharmaceutischer Präparate.“

Diese neue Ausgabe beschränkt sich nicht, wie die früheren, auf die officinellen chemischen Präparate, sondern umfasst ausserdem, um vielseitigen Aufforderungen und Wünschen zu entsprechen, die wichtigsten in Künsten und Gewerben und in der Landwirthschaft benutzten und im Handel vorkommenden chemischen Producte, und bespricht dieselben nach gleicher Richtung hin.

Nach wie vor hat der Verfasser auch bei dieser erweiterten Bearbeitung vorzugsweise das Bedürfniss und das Interesse des Apothekers vor Augen gehabt. Immer seltener wird in den pharmaceutischen Laboratorien den Jüngern der Pharmacie Gelegenheit geboten, die arzneilich-chemischen Präparate selbst zu bereiten; mehrentheils entstammen dieselben aus den Laboratorien der Fabriken chemischer Producte, wie es auch in sehr vielen Fällen nicht anders sein kann. Es ist aber die unerlässliche Pflicht des Vorstandes einer Apotheke, solche aus fremder Hand bezogene Präparate vor der Verwendung zu arzneilichen Zwecken unter allen Umständen einer gewissenhaften und minutiösen Prüfung auf Echtheit und Güte zu unterwerfen. Solche Prüfung erfordert in gleichem Maasse wie die Darstellung der chemischen Präparate selbst und wohl auch in noch grösserem Umfange eine gründliche Kenntniss der chemischen Verhältnisse dieser letzten, zu deren Erlangung wohl Uebung, aber jedenfalls ein geringer Aufwand an Material und ein geringeres Bedürfniss an Geräthschaften nothwendig ist. In jeder Apotheke sollten billiger Weise Gehülfen und Eleven Gelegenheit und Mittel gewährt sein, nach Anleitung in solchen Prüfungen sich zu üben, als Ersatz für die mangelnden grösseren chemischen Operationen. Endlich ist der Apotheker auch mehrentheils die Instanz, an welche Gewerbetreibende, Industrielle, Landwirthe sich wenden, um über die Echtheit und Beschaffenheit der von ihnen benutzten chemischen Hilfsmittel in zweifelhaften Fällen Auskunft zu erhalten, und es liegt sicherlich im Interesse des Apothekers, solche Gesuche nicht zurückzuweisen.

Es sind daher in der vorliegenden Arbeit nicht allein die in den verschiedenen neuen Pharmakopöen des In- und Auslandes vorkommenden chemischen Zubereitungen, sondern noch eine grosse Anzahl anderer Präparate aufgenommen, welche, obwohl noch von keiner Pharmakopöe als Arzneimittel gesetzlich eingeführt, von renommirten Aerzten doch als solche vielfach empfohlen werden und auch bereits zu diesem Zwecke von grösseren chemischen Laboratorien in den Handel geliefert

werden. Alle diese für die arzneiliche Anwendung bestimmten chemischen Handels-Artikel hat der Verfasser nach eigener Kenntnissnahme beschrieben, deren Bereitungsweise, sofern in der letzten Ausgabe des Chemischen*) Apothekerbuches (1867) davon noch nicht die Rede war, als Ergänzung zu diesem nachgetragen, und die Methode angegeben, nach welcher die Identität, gute oder schlechte Beschaffenheit derselben auf dem kürzesten Wege und am unzweifelhaftesten ermittelt und festgestellt werden können. Diejenigen von diesen chemischen Erzeugnissen, welche auch eine technische Anwendung erfahren, zu diesem Behufe in grossem Maassstabe bereitet werden, zwar bei dieser Art der Verwendung eine vollkommene Reinheit nicht beanspruchen, aber doch manchen Verfälschungen und auch für diese Zwecke schädlichen Verunreinigungen unterliegen, sind ebenfalls speciell nach diesen Richtungen hin beschrieben und erörtert, gleichwie alle übrigen, ausserhalb arzneilicher Anwendung stehenden, aber in technischer Beziehung wichtigen chemischen Fabrikate. Schliesslich sind auch in einem besonderen Abschnitte die im Handel vorkommenden Düngstoffe (die natürlichen rohen, und die aufgeschlossenen, ebenso die künstlichen Guanos, das Knochenmehl, die Superphosphate und die Düngsalze) rücksichtlich ihrer chemischen Mischung und der dieselbe bekundenden Untersuchungsmethoden ausführlich besprochen und beschrieben.

Mit Recht durfte daher diese in solcher Weise erweiterte neue Ausgabe als ein „*Handbuch der angewandten chemischen Analyse*“ bezeichnet werden, denn es behandelt ausschliesslich in analytischer Beziehung solche Gegenstände, welche der Praxis und zwar vorzugsweise unmittelbar und mittelbar der pharmaceutischen Praxis angehören. Es soll dem praktischen Apotheker ein Wegweiser und ein Rathgeber sein bei chemischen Untersuchungen, welche zu unternehmen sich ihm fast täglich die Gelegenheit und wohl auch die Nothwendigkeit darbietet. Wo es erforderlich und nützlich erschien, sind durch Figuren**) die einfachen Apparate veranschaulicht, welche bei Ausführung der Untersuchungen zu benutzen sind und auch in den beschränktesten pharmaceutischen Laboratorien leicht beschafft und zusammengestellt werden können. Alle complicirteren Apparate und Methoden dagegen, welche nur bei absolut exacten rein wissenschaftlichen Arbeiten, nicht aber oder doch nur ausnahmsweise in der Praxis erfordert werden, sind vermieden. Deren Kenntnissnahme gehört in das Bereich der academischen Studien, auch findet sich deren Erörterung in den speciell der analytischen Chemie gewidmeten klassischen Werken von H. Rose, Fr. Mohr und R. Fresenius in aller Ausführlichkeit vor.

Endlich sei noch erwähnt, dass in einem eigenen Abschnitte, welcher in den früheren Ausgaben, ebenso auch im „Chemischen Apothekerbuche“ fehlt, eine classificirte Uebersicht der wichtigeren bei chemischen Prüfungen benutzten Reagentien gegeben ist, mit möglichst vollständiger Hinweisung

*) Vgl. Seite 424 u. ff.

**) Seite VIII bietet die Uebersicht dieser Abbildungen.

auf die im Buche selbst vorkommenden Fälle der Anwendung. Hierbei hat der Verfasser auch Gelegenheit genommen, die in neuerer und neuester Zeit erworbenen fremden und eigenen Erfahrungen, so weit es dem Zwecke entsprach, nachzutragen und an passender Stelle einzuschalten.

Was die bei qualitativer analytischer Prüfung unbekannter anorganischer Substanzen auf trockenem wie auf nassem Wege einzuhaltende Methode anlangt, so ist diesem Gegenstande im Chemischen Apothekerbuche, für welches die gegenwärtige Arbeit eine Ergänzung sein soll, bereits eine eigene Abtheilung gewidmet, und es kann der Verfasser hier nur darauf hinweisen, gleichwie solches in dem Abschnitte, welcher von den Reagentien handelt, an mehreren Stellen geschehen ist. Ebenso ist auch, wo von giftigen chemischen Produkten die Rede, von einem näheren Eingehen in die Art und Weise ihrer Ermittlung in organischen Gemengen Abstand genommen. Es gehört dies in das Bereich der forensisch-chemischen Analyse und ist von dem Verfasser bereits ausführlich in einer eigenen Schrift: „Die Prüfung*) chemischer Gifte, ihre Erkennung im reinen Zustande und Ermittlung in Gemengen. 1867“ behandelt worden.

Wie in den früheren Ausgaben, sind auch in der gegenwärtigen die besprochenen Gegenstände nach der alten üblichen Nomenclatur geordnet, doch ist am Schlusse ein vollständiges doppeltes alphabetisches Register beigegeben, worin alle im Texte vorkommenden usuellen deutschen und lateinischen Benennungen aufgenommen sind, und hierdurch beim Nachschlagen deren leichte Auffindung vermittelt. Den reinen chemischen Zusammensetzungen sind, soweit es möglich war, die die Zusammensetzungsverhältnisse derselben ausdrückenden Formeln und die numerischen Werthe der einzelnen oder combinirten Elemente beigelegt, wobei als Einheit für diese letztere das Aequivalent des Wasserstoffs ($H = 1$) zum Grunde gelegt ist. Durch Multiplication mit $12,5$ lassen sich dieselben leicht in die Berzelius'schen Zahlen ($O = 100$), welche für die Praxis weniger bequem sind, umsetzen. Die gegebenen Zusammensetzungsformeln selbst sind die älteren, auf das von Berzelius adoptirte Princip basirten, weil allgemeiner bekannt, auch den thatsächlichen Verhältnissen besser entsprechend als die der sogenannten modernen Chemie, deren Gebrauch, ohne in häufige Inconsequenzen zu verfallen, auch kaum durchzuführen ist.

Somit übergebe ich denn das Buch in dieser neuen Bearbeitung der Oeffentlichkeit mit der Bitte um eine gleich wohlwollende Aufnahme, wie sie den früheren Ausgaben zu Theil ward, und mit dem Wunsche, dass es den Zweck erfüllen möge, welchen ich im Vorhergehenden ausgesprochen und bei dessen Abfassung stets vor Augen gehabt.

Im September 1870.

Dr. A. Duflos.

*) Vgl. Seite 429.

Uebersicht

der im Texte vorkommenden Abbildungen.

- | | |
|--|---|
| Fig. 1. Gewichts- und Maassbürette. | Fig. 18. Apparat zur Prüfung des Glycerins auf Ammorgehalt. |
| „ 2. Apparat zur Destillation im Wasser- und Chlorcalciumbade. | „ 19. Beiderseits offene Glasröhre zur Prüfung des Graphits. |
| „ 3. Apparat zur Bestimmung des specif. Gew. von Flüssigkeiten. | „ 20. Apparat zum Nachweis von Quecksilber auf trockenem Wege. |
| „ 4. Apparat zur Destillation innerhalb des Drathnetzes. | „ 21. Apparat zur volumetrischen Prüfung des Indigos. |
| „ 5. Spritzflasche. | „ 22. Saugpipette. |
| „ 6 u. 7. Reductionskübelchen für Schwefelarsen und Arsensäuresalze. | „ 23. Kleiner Destillirapparat zur Prüfung des ätherischen Senföls u. a. |
| „ 8. Apparat zur Reduction von arseniger Säure. | „ 24. Zusammengesetzter Marsh'scher Apparat. |
| „ 9. Apparat zur Wahrnehmung von Arsen durch Ueberführung in Chlorarsen. | „ 25. Apparat zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Bleiglätte u. s. w. |
| „ 10. Apparat zur Erkennung von Kieselsäure nach Barford. | „ 26 wie Fig. 9. |
| „ 11. Bürette zu volumetrischen Prüfungen. | „ 27. Apparat zur Prüfung des Zinks. |
| „ 12. Apparat zur Prüfung des Aethers. | „ 28. Apparat z. Austrocknen über Schwefelsäure. |
| „ 13. Apparat zur Sublimation im Wasserstoffgasstrom. | „ 29. Apparat zum Austrocknen im Luftbade. |
| „ 14. Graduirter Messcylinder. | „ 30. Apparat z. Abdstilliren von Ammoniak u. s. w. |
| „ 15. Apparat zur Prüfung des Kupfers auf Arsengehalt nach Odling. | „ 31. Apparat zum Austrocknen im Wasserbade. |
| „ 16. Apparat zur Kupferreduction auf nassem Wege. | „ 32. Apparat zur Stickstoffbestimmung auf nassem Wege. |
| „ 17. Apparat zur Prüfung des Eisens auf Schwefel-, Phosphor- und Arsengehalt auf nassem Wege. | „ 33. Apparat zur Stickstoffbestimmung auf trockenem Wege. |

Uebersicht des Inhalts.

	Seite		Seite
Acetum (roher Essig)	1—5	tative Prüfung durch Ueberführung in Schwefelarsen und in arsensaure Ammon-Magnesia, und Erkennung der letzteren als solche.	
Charakteristische Kennzeichen. —			
Quantitative Prüfung. — Prüfung auf Weingeist, fremde Säuren und Metalle.			
Acetum purum (reiner oder destillirter Essig)	5—6	Acidum arseniosum (arsenige Säure)	14—15
Charakteristische Kennzeichen. —		Charakteristische Kennzeichen. —	
Verhalten gegen Reagentien.		Prüfung, Ueberführung in Schwefelarsen und Erkennung des letzteren als solches.	
Acetum pyroxylicum erudum (roher Holzessig)	6—7	Acidum benzoicum (Benzoësäure)	15—16
Charakteristische Kennzeichen. —		Charakteristische Kennzeichen. —	
Prüfung auf Metalle, insbesondere auf Arsen.		Verhalten gegen Reagentien.	
Acetum pyroxylicum rectificatum (rectificirter Holzessig)	8	Prüfung des Benzoëharzes auf Zimmtsäure.	
Charakteristische Kennzeichen. —		Acidum boricum (Borsäure)	16—17
Verhalten gegen Reagentien.		Charakteristische Kennzeichen. —	
Acidum aceticum concentratissimum (concentrirteste Essigsäure)	8—10	Prüfung.	
Charakteristische Kennzeichen. —		Rohe Borsäure.	
Ermittelung des Säuregehalts. —		Acidum chromicum (Chromsäure)	17—18
Prüfung auf Verunreinigungen. —		Charakteristische Kennzeichen.	
Reinigung.		Solution officinale d'acide chromique.	
Acidum chloraceticum (gechlorte Essigsäure).		Chromsäurehaltige Malerfarben.	
Acidum aceticum dilutum (verdünnte Essigsäure oder concentrirter Essig)	10—11	Acidum cinnamomicum (Zimmtsäure)	18
Charakteristische Kennzeichen. —		Charakteristische Kennzeichen.	
Prüfung auf Verunreinigungen. —		Acidum citricum (Citronsäure)	18—19
Reinigung.		Charakteristische Kennzeichen. —	
Acidum arsenicum (Arsensäure)	11—14	Prüfung.	
Charakteristische Kennzeichen. —		Acidum fluo-silicico-hydricum (Kieselfluorwasserstoffsäure)	19
Verhalten gegen Reagentien. —		Charakteristische Kennzeichen.	
Duflos, Handbuch der chemischen Analyse.		Acidum formicum (Ameisensäure)	19—20
		Charakteristische Kennzeichen. —	
		Quantitative und qualitative Prüfung.	

- Acidum gallicum (Gallussäure)** . 20—21
Charakteristische Kennzeichen. —
Verhalten gegen Reagentien.
- Acidum hydrobromatum (Bromwasserstoffsäure)** 21—22
Charakteristische Kennzeichen. —
Ueberführung in Bromsilber und Unterscheidung des letztern vom Chlorsilber. —
Qualitative und quantitative Prüfung.
- Acidum hydrochloratum offic. (officinelle reine Chlorwasserstoffsäure)** 23—25
Charakteristische Kennzeichen. —
Quantitative Beschaffenheit. — Qualitative Prüfung. — *Rohe Salzsäure* 25—28. —
Quantitative und qualitative Prüfung. —
Prüfung auf Arsengehalt nach Bettendorf S. 396.
- Acidum hydrocyanatum (Cyanwasserstoff- oder Blausäure)** . 28—30
Charakteristische Kennzeichen. —
Prüfung auf fremde Stoffe. —
Ermittlung des Blausäuregehalts nach verschiedenen Methoden.
- Acidum hydroiodatum (Jodwasserstoffsäure)** 30—31
Charakteristische Kennzeichen. —
Qualitative und quantitative Prüfung. —
Bereitung nach Winkler und Einwände dagegen.
- Acidum lacticum (Milchsäure)** 31—32
Charakteristische Kennzeichen. —
Prüfung auf fremde Einnengungen.
- Acidum malicum (Aepfelsäure)** 32—33
Charakteristische Kennzeichen. —
Verhalten gegen Reagentien.
- Acidum nitricum purum offic. (offic. reine Salpetersäure)** . 33—34
Charakteristische Kennzeichen. —
Prüfung auf Reinheit.
Rohe Salpetersäure, S. 34. Quantitative und qualitative Prüfung.
- Acidum nitroso-nitricum (rothe rauchende Salpetersäure)** . . 34—35
- Acidum oxalicum (Oxalsäure)** 35
Charakteristische Kennzeichen. —
Nachweis der Reinheit.
Rohe Oxalsäure.
- Acidum phenylicum (Phenyl- oder Carbonsäure)** 35—37
Charakteristische Kennzeichen und Verhalten zu Lösungsmitteln.
- Rohe Phenylsäure. — Phenylsaurer Kalk und Natron. — Phenylschwefelsaures Zinkoxyd.*
- Acidum phosphoricum offic. (offic. reine Phosphorsäure)** 37—40
Charakteristische Kennzeichen. —
Quantitative Beschaffenheit nach den verschiedenen Pharmakopöen. —
Prüfung auf Reinheit. — Prüfung auf Arsen nach der Methode des Verf. (nach der Methode von Bettendorf S. 396). —
Prüfung auf fremde Säuren und Salze.
- Acidum phosphoricum fusum (geschmolzene Phosphorsäure)** 40—41
Natronhaltige Phosphorsäure in Stängelchen.
- Acidum picricum (Pikrinsäure)** . 41—42
Nachweis der Identität und Reinheit.
Rohe Pikrinsäure. — Nachweis der Pikrinsäure in Likören und im Biere.
- Acidum pyrogallicum (Pyrogallussäure)** 42
Charakteristische Kennzeichen.
- Acidum silicicum (Kieselsäure)** . . . 43
Verschiedene Zustände. —
Erkennung.
- Acidum succinicum (Bernsteinsäure)** 43—44
Charakteristische Kennzeichen. —
Prüfung auf Reinheit.
Rohe Bernsteinsäure.
- Acidum sulfuricum purum (Reine Schwefelsäure)** 44—46
Charakteristische Kennzeichen. —
Nachweis der Reinheit. —
Specielle Prüfung auf Arsen (nach Bettendorf S. 396) und Salpetersäure. —
Verdünnte reine Schwefelsäure. Englische Schwefelsäure S. 46—48, deren specielle Prüfung auf Arsen, Selen, Salpetersäure und Thallium. Reinigung.
Rauchende Schwefelsäure S. 48—49.
- Acidum sulfurosum (schwefelige Säure)** 49—50
Charakteristische Kennzeichen. —
Specif. Gew. bei verschiedenem Säuregehalte. —
Ermittlung des Säuregehalts bei gleichzeitigiger Anwesenheit von Schwefelsäure auf gewichtsanalytischem und maassanalytischem Wege. —
Als Reagens S. 376.
Officinelle Schwefeligsäuresalze.

Acidum tannicum (*Gerbsäure*) . . . 51
 Charakteristische Kennzeichen. —
 Reinigung nach H. J. Heinz.

Acidum tartaricum (*Weinsäure*) 51—52
 Charakteristische Kennzeichen. —
 Prüfung auf Reinheit.

Acidum uricum (*Harnsäure*) 52

Acidum uvicum (*Traubensäure*) . . 52

Acidum valerianicum (*Baldrian-
 säure*) 53—54
 Charakteristische Kennzeichen. —
 Nachweis der Reinheit.

Aconitium (*Aconitin*) 54—55
 Charakteristische Kennzeichen. —
 Anderweitige Aconitum-Alkaloide (*Aco-
 lyctin, Lycocotonin, Napellin*). — *Morsan'sches
 Aconitin*. — Darstellung des echten
 Aconitins nach Ph. Brit.

Aether (*Aethyläther*) 55—56
 Charakteristische Kennzeichen. —
 Ermittlung des Gehalts an Wasser und
 Weingeist, an Wein- und Fuselöl. —
Rohrer Aether.

Aether aceticus (*Essigäther*) . . 56—57
 Charakteristische Kennzeichen. —
 Qualitative und quantitative Prüfung.
Geringere Sorten Essigäthers. — *Amyl-
 Essigäther*.

Aether anaestheticus Aranii (*Aran-
 scher Aether*) 58
 Charakteristische Kennzeichen und
 Chemische Constitution.

Aether butyricus (*Butteräther*) . . . 58
 Charakteristische Kennzeichen. —
Amylbutteräther.

Aether formicus (*Ameisenäther*) . . 59
 Charakteristische Kennzeichen. —
Rohrer Ameisenäther.

Aether valerianicus (*Baldrianäther*)
 59—60
 Charakteristische Kennzeichen. —
Amylbaldrianäther, Fruchtäther.

Alloxan (*Alloxan*) 60
 Charakteristische Kennzeichen.

Alumen (*Alaun*) 60—61
 Charakteristische Kennzeichen. —
 Qualitative und quantitative Prüfung.

Alumen ustum (*Gebrauntes Alaun*) 61—62
 Erkennung und Nachweis der guten
 Beschaffenheit.

Alumina acetica (*essigsäure Thon-
 erde*) 62—63
 Erkennung und Prüfung. — *Rothbeize*.
 — *Burow'sche Solution*.

Alumina hydrica (*Thonerdehydrat*)
 63—64
 Erkennung und Prüfung. — *Rohre
 hydratische Thonerde* und deren Ueber-
 führung in reines Thonerdehydrat. —
Thonsaures Natron.

Alumina sulfurica (*schwefelsäure
 Thonerde*) 64—65
 Erkennung und Prüfung. — *Rohre
 schwefelsäure Thonerde*. — *Basisch-
 schwefelsäure Thonerde Ph. Gall*.

Aluminium (*Aluminium*) 65—66
 Charakteristische Eigenthümlichkei-
 ten. — *Aluminiumlegirungen* (Aluminium-
 bronze).

Ammonium chloratum (*Chlorammo-
 nium*) 67
 Charakteristische Eigenthümlichkei-
 ten. — Nachweis der Reinheit. — *Rohrer
 Salmiak*.

Ammonium iodatum (*Jodammonium*) 68
 Erkennung und Prüfung.

Ammonium sulphydricum solutum
 (*Schwefelammoniumflüssigkeit*) 68
 Charakteristische Kennzeichen.

Ammono-Kali tartaricum (*Ammo-
 niak-Weinstein*) 68—69
 Charakteristische Kennzeichen und
 Nachweis der Reinheit.

Ammonum aceticum solutum (*essig-
 saure Ammonflüssigkeit*) . . . 69
 Erkennung und Prüfung.

Ammonum arsenicum (*Arsensaures
 Ammon*) 70
 Charakteristische Kennzeichen. —
Biette's arsenikalisches Wasser.

Ammonum benzoicum solutum (*ben-
 zoisäure Ammonflüssigkeit*) . 70
 Erkennung und Prüfung.

- Ammonum carbonicum (*kohlensaures Ammon*) 71—72
 Erkennung und Prüfung. — *Kohlensaure Ammonflüssigkeit* (als Reagens S. 390). — *Brenzöliges kohlensaures Ammon*.
- Ammonum causticum solutum (*Ätzammoniakflüssigkeit*) 72—73
 Charakteristische Kennzeichen. — Prüfung auf Reinheit. — (Als Reagens S. 390). — *Roher Salmiakgeist*, dessen quantitative Prüfung.
- Ammonum molybdaenicum (*molybdänsaures Ammon*) 73—74
 Charakteristische Kennzeichen. — Nachweis der Reinheit.
- Ammonum nitricum (*salpetersaures Ammon*) 74
 Charakteristische Kennzeichen. — Verschiedene Grade der Reinheit je nach dem Zwecke der Anwendung.
- Ammonum phosphoricum (*phosphorsaures Ammon*) 74—75
 Charakteristische Kennzeichen.
- Ammonum succinicum solutum (*bernsteinsaure Ammonflüssigkeit*) 75—76
 Erkennung und Prüfung. — *Baldriansaures Ammon*.
- Amygdalinum (*Amygdalin*) 76—77
 Charakteristische Kennzeichen und Nachweis der Reinheit. — Specielle Prüfung auf Salicingehalt.
- Amylen (*Amylen*) 77
 Charakteristische Kennzeichen arzneilichen Amylens. — Polymere Modificationen.
- Anilinum (*Anilin*) 77—80
 Erkennung und Prüfung. — *Anilinsalze*. — *Anilinöl*. — *Anilinfarbstoffe*, deren Prüfung auf Arsengehalt. (Entstehung S. 385).
- Aqua Amygdalarum amararum conc. (*conc. Bittermandelwasser*) 80—81
 Charakteristische Kennzeichen. — Bestimmung des Blausäuregehalts. — Prüfung auf Chlorverbindungen. — *Kirschlorbeerwasser*.
- Aqua destillata (*destillirtes Wasser*) 81—82
 Charakteristische Kennzeichen und Nachweis der Reinheit. — Specielle Prüfung auf organische Materie, salpeterige und Salpetersäure, auf Ammon. — *Brunnen- und Flusswässer* S. 83—85. — *Deren Prüfung auf Härtegrad im Allgemeinen und auf Mineralsubstanzen insbesondere*.
- Argentum (*Silber*) 85—87
 Charakteristische Kennzeichen. — Prüfung auf Reinheit. — Feststellung des Silbergehalts im Allgemeinen. — *Blattsilber*. — *Gemünztes Silber*. — Erkennung echter *Versilberung*.
- Argentum oxydatum nitricum crystallis. (*krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd*) 87
 Charakteristische Kennzeichen.
- Argentum oxydatum nitricum fusum (*Höllenstein*) 87—88
 Prüfung auf Reinheit. — *Salpeterhaltiger Höllenstein*. — Ermittlung des Gehalts an Salpeter. — Prüfung auf salpeterige Säure.
- Arsenium (*Arsenmetall*) 88—89
Scherbenkobalt. — *Fliegenstein*. — Erkennung im Allgemeinen.
- Arsenium chloratum (*Chlorarsen*) 89
 Charakteristische Kennzeichen.
- Arsenium iodatum (*Jodarsen*) 89
 Charakteristische Kennzeichen.
- Arsenium sulfuratum (*Schwefelarsen*) 90
Natürliches und künstliches rothes Schwefelarsen. — *Natürliches und künstliches gelbes Schwefelarsen*.
- Atropium (*Atropin*) 91
 Charakteristische Kennzeichen. — *Belladonnin*.
- Atropium sulfuricum (*schwefelsaures Atropin*) 92
 Charakteristische Kennzeichen.
- Atropium valerianicum (*baldriansaures Atropin*) 92
 Charakteristische Kennzeichen.

- Aurum (*Gold*) 92—94
 Charakteristische Kennzeichen und Nachweis der Reinheit. — *Blattgold*. — *Legirtes Gold*. — *Gemünztes Gold*. — Erkennung echter *Vergoldung*. — Quantitative Bestimmung des Goldes.
- Aurum chloratum (*Chlorgold*) . . . 94
 Erkennung und Prüfung. — Als Reagens S. 401. — Saures Goldchlorid.
- Aurum chloratum natronatum (*chlornatriumhaltiges Chlorgold*) 94—95
Figuiers Goldsalz. — *Gozzis Goldsalz*.
- Baryta (*Baryt*) 96
 Wasserleerer Baryt. — Barythydrat. — Krystallisirtes Barythydrat.
- Baryta acetica (*essigsaurer Baryt*) 96—97
- Baryta carbonica (*kohlensaurer Baryt*) 97
 Natürlicher kohlensaurer Baryt (*Witherit*).
- Baryta chlorica (*chlorsaurer Baryt*) 97—98
- Baryta nitrica (*salpetersaurer Baryt*) 98
- Baryta sulfurica (*schwefelsaurer Baryt*) 98—99
 Charakteristische Kennzeichen. — *Barytweiss* (Permanentweiss, Wolframweiss). — *Barytgelb* (Permanentgelb, Steinbühlergelb, Gelbes Ultramarin). — *Barytgrün* (Mangangrün, Casslergrün, Rosenstielgrün).
- Baryum chloratum crystallisatum (*Chlorbaryum*) 99—100
 Erkennung und Prüfung. — Als Reagens S. 392.
- Bebeerinum (*Bebeerin*) 100—101
 Gewinnungsweise des offic. schwefelsauren Präparats. — Charakteristische Eigenthümlichkeiten. — *Reines Bebeerin*.
- Benzinum (*Benzin*) 101—102
 Charakteristische Eigenthümlichkeiten. — *Theerbenzin*.
- Bismuthum (*Wismuth*) 102—104
 Charakteristische Kennzeichen. — Specielle Prüfung auf Arsen (nach Bettendorf S. 396). — *Wismuthlegirungen*. — *Wismuthhaltige leichtflüssige Metallgemische*.
- Bismuthum oxydatum flavum (*gelbes Wismuthoxyd*) 104
- Bismuthum oxydatum subnitricum (*basisches salpetersaures Wismuthoxyd*) 105—107
 Charakteristische Kennzeichen. — Prüfung auf Reinheit. — Prüfung auf Arsen (nach Bettendorf S. 396). — Quantitative analytische Prüfung.
- Bismuthum oxydatum valerianicum (*baldriansaures Wismuthoxyd*) 107—108
- Bromum (*Brom*) 108—109
 Charakteristische Kennzeichen. — Ermittlung der Reinheit.
- Brucium (*Brucin*) 109—110
 Charakteristische Kennzeichen und Nachweis der Reinheit. — Brucinsalze.
- Cadmium (*Cadmium*) 110
 Charakteristische Kennzeichen und Nachweis der Reinheit.
- Cadmium oxydatum (*Cadmiumoxyd*) 111
- Cadmium oxydatum sulfuricum (*Schwefelsaures Cadmiumoxyd*) 111
- Cadmium sulfuratum (*Schwefelcadmium*) 111—112
Chlor-, Brom- und Jodcadmium.
- Calcaria (*Kalk*) 112—113
 Charakteristische Kennzeichen. — *Kalkwasser*, dessen Prüfung auf Kaligehalt.
- Calcaria carbonica (*kohlensaurer Kalk*) 113—114
 Charakteristische Kennzeichen. — *Präparirte Austerschaalen*. — *Schlammkreite* (Wienerkalk). — *Gemeiner Kalkstein*, dessen chemische Prüfung. — Bemerkungen über pharmakologische chemische Nomenclatur S. 115.
- Calcaria hypochlorosa cruda (*Chloralk*) 115—117
 Charakteristische Kennzeichen. — Chlorometrische Prüfung mit schwefelsaurem Eisenoxydul, mit arseniger Säure.
- Calcaria hypophosphorosa (*unterphosphorigsaurer Kalk*) 11

Calcaria phosphorica (<i>phosphor-saurer Kalk</i>)	118	heit. — Chloral. — Chloralhydrat. — Beziehung des Chlorals zum Aldehyd.*)
Calcaria sulfurica (<i>schwefelsaurer Kalk</i>)	118	*) Rieckher und J. Personne ist es neuerdings auch gelungen, Chloral in Aldehyd überzuführen (vgl. Pharm. Centralbl. 1870. S. 146 u. 498).
Calcium chloratum (<i>Chlorcalcium</i>)	119	Chlorum solum (<i>Chlorwasser</i>) 131—132
Calcium chloratum solum Ph. Ross.		Charakteristische Kennzeichen. — Ermittlung des Gehalts an freiem Chlor.
Calcium sulfuraturn (<i>Schwefelcalcium</i>)	119	Chromium oxydatum viride (<i>Chromoxyd</i>) 132—133
Solutio calcii oxysulfurati Ph. Austr.		Chromoxydhaltige Malerfarben. — Unechtes Chromgrün.
Cantharidinum (<i>Cantharidin</i>)	119—120	Cinchonium (<i>Cinchonin</i>) 133
Carbonium bichloratum (<i>Zweifach-Chlorkohlenstoff</i>)	120	Erkennung und Prüfung.
Carbonium bichloratum sulfurosum (<i>schwefeligsaurer Zweifach-Chlorkohlenstoff</i>)	120	Cinchonium hydrochloratum (<i>salzsaures Cinchonin</i>) 133
Carbonium sesquichloratum (<i>Andert-halb-Chlorkohlenstoff</i>)	121	Cinchonium sulfuricum (<i>schwefelsaures Cinchonin</i>) 134
Carbonium sulfuraturn (<i>Schwefelkohlenstoff</i>)	121	Chinidin. — Cinchonidin.
Chinioideum (<i>Chinioidin</i>)	121—122	Cobaltum oxydatum (<i>oxydirtes Kobalt</i>) 134—136
Erkennung und Nachweis der Reinheit. — Citronsaures Chinioidin.		Verschiedene Kobaltoxyde des Handels. — Deren Erkennung und Prüfung. — Kobaltultramarin (Leuthnerblau. The-nard's Blau. — Smalte (Königsblau. Kaiserblau). — Coeruleum (Englischblau). — Zaffer. — Kobaltgelb. — Prüfung der Kobaltfarben auf Arsengehalt (vergl. ausserdem S. 397).
Chinium (<i>Chinin</i>)	122—124	Coffeinum (<i>Coffein</i>) 137
Erkennung und Nachweis der Reinheit. — Quantitative Prüfung der Chin-rinde auf Alkaloidgehalt.		Colehicinum (<i>Colchicin</i>) —
Chinium hydrochloratum (<i>salzsaures Chinin</i>)	124	Coninum (<i>Coniin</i>) 137—138
Chinium sulfuricum (<i>schwefelsaures Chinin</i>)	124—126	Cuprum (<i>Kupfer</i>) 138—142
Charakteristische Kennzeichen. — Nachweis der Reinheit. — Specielle Prüfung auf Sallcin, auf Cinchonin.		Erkennung und Prüfung. — Kupferpulver (Kupferoxydul. Bronzefarben). — Prüfung des Kupfers auf Arsengehalt und auf anderweitige Metalle. — Kupferlegirungen.
Chinium valerianicum (<i>baldrriansaures Chinin</i>)	126—128	Cuprum oxydatum (<i>schwarzes Kupferoxyd</i>) 142
Charakteristische Kennzeichen. — Verschiedene Arten bezüglich des Wassergehalts. — Arsensaures Chinin. — Citronsaures Chinin. — Citronsaures Eisenoxyd-Chinin. — Baldriansaures Eisenoxyd-Chinin. — Phosphorsaures Chinin. — Gerbsaures Chinin.		Erkennung und Prüfung auf fremde Substanzen.
Chloroformium (<i>Chloroform</i>)	128—131	Cuprum oxydatum aceticum (<i>essigsaures Kupferoxyd</i>) 143
Charakteristische Kennzeichen (Nachweis des Chlors). — Prüfung auf Rein-		Erkennung und Prüfung. — Gemeiner Grünspan.

Cuprum oxydatum arseniosum
(arsenigsaurer Kupferoxyd) 143—145

Charakteristische Kennzeichen. — Arsenikalische Kupferfarben und deren Nachweis im Allgemeinen (vgl. ausserdem S. 397). — Schweinfurtergrün (Braunschweigergrün).

Cuprum oxydatum carbonicum
coeruleum (blaues kohlen-
saurer Kupferoxyd) . . . 145—146

Blaue Kupferfarben (Berg- oder Mineralblau, Kalkblau, Neuwiederblau). — (Oelblau oder Kupferindig.)

Cuprum oxydatum carbonicum
viride (grünes kohlen-
saurer Kupferoxyd) 146—147

Arsenfreie grüne Kupferfarben (Berg- oder Mineralgrün, Bremergrün, Braunschweigergrün). Deren Prüfung auf Arsengehalt (vgl. ausserdem S. 397).

Cuprum oxydatum sulfuricum
(schwefelsaurer Kupferoxyd) 147—148

Erkennung und Prüfung. — Gemischte Vitriole, deren quantitative Prüfung. — Kupfersalmiak.

Digitalinum (Digitalin) 148—150

Französisches und deutsches Digitalin. — Digitalin der Pharmakopöen. — Bereitung. — Krystallisiertes Digitalin.

Emetinum (Emetin) 150

Charakteristische Kennzeichen. — Zusammensetzung nach Lefort.

Ferrum (Eisen) 151—153

Eisenspäne. — Eisenpulver und dessen Prüfung auf Schwefel, Phosphor, Arsen und fremde Metalle. — Reducirtes Eisenpulver.

Ferrum chloratum fuscum (Eisen-
chlorid) 153—154

Charakteristische Kennzeichen. — Flüssiges Eisenchlorid der Pharmakopöen und dessen Prüfung. — Eisensalmiak, dessen quantitative Prüfung.

Ferrum chloratum viride (Eisen-
chlorür) 155

Erkennung und Prüfung. — Flüssiges Eisenchlorür.

Ferrum cyanatum coeruleum (blaues
Cyaneisen) 156—157

Erkennung und Prüfung. — Cyaneisenhaltige Malfarben (Pariserblau, Berlinerblau) und deren Erkennung.

Ferrum iodatum (Eisenjodür) . . . 157

Charakteristische Kennzeichen. — Zuckerhaltiges.

Ferrum oxydatum (Eisenoxyd) 157—158

Charakteristische Kennzeichen. — Eisenoxydfarben (Englischroth, Berlinerroth, Coleothar, Eisenmennige). Deren qualitative Prüfung. — Specielle Prüfung auf Arsenik (vgl. ausserdem S. 397).

Ferrum oxydatum aceticum solu-
tum (essigsaurer Eisenoxyd-
flüssigkeit) 158—159

Erkennung und Prüfung. — Trockenes essigsaurer Eisenoxyd.

Ferrum oxydatum arsenicum (arsen-
saurer Eisenoxyd) 159

Ferrum oxydatum citricum (citron-
saurer Eisenoxyd) 159—160

Citronsaures Eisenoxyd-Ammon.

Ferrum oxydatum hydricum (Eisen-
oxydhydrat) 160—162

Erkennung. — Prüfung auf fremde Beimengungen. — Breiiges Eisenoxydhydrat als Antidot gegen Arsenikvergiftungen. — Lösliches Eisenoxydhydrat nach Hager.

Ferrum oxydatum hypophospho-
rosum (unterphosphorsaurer
Eisenoxyd) 162—163

Ferrum oxydatum pyrophosphori-
cum (pyrophosphorsaurer Eisen-
oxyd) 163

Charakteristische Kennzeichen. — Pyrophosphorsaurer Eisenoxyd-Natron.

Ferrum oxydatum sulfuricum
(schwefelsaurer Eisenoxyd) 163—165

Erkennung und Prüfung. — Rohes schwefelsaurer Eisenoxyd (salpetersaurer Eisenoxyd). — Dessen quantitative und qualitative Prüfung.

Ferrum oxydatum tartaricum (wein-
saurer Eisenoxyd) 165—167

Erkennung und Prüfung. — Weinsaures Eisenoxyd-Kali. — Rohes Eisenstein (Stahlkugeln). — Weinsaures Eisenoxyd-Ammon.

- Ferrum oxydatum valerianicum
(*baldriansaures Eisenoxyd*) . . . 167
Charakteristische Kennzeichen. —
Bereitung. — *Lösliches baldriansaures
Eisenoxyd von Hanbury.*
- Ferrum oxydulato-oxydatum (*Eisen-
oxyduloxyd*) 167—168
Charakteristische Kennzeichen. —
Prüfung.
- Ferrum oxydulato-oxydatum arse-
nicum (*arsensaures Eisen-
oxyduloxyd*) 168—169
Charakteristische Kennzeichen. —
Bereitung.
- Ferrum oxydulato-oxydatum phos-
phoricum (*blaues phosphor-
saures Eisen*) 169
- Ferrum oxydulatum laeticum (*milch-
saures Eisenoxydul*) . . . 169—170
- Ferrum oxydulatum malicum cru-
dum (*eisenhaltiges Aepfel-
extract*) 170
- Ferrum oxydulatum sulfuricum
(*schwefelsaures Eisenoxydul*)
171—172
Erkennung und Prüfung. — *Koher
Eisenvitriol. — Schwefelsaures Eisenoxydul-
Ammon. — Bereitung.*
- Glycerinum (*Glycerin*) 172—174
Charakteristische Kennzeichen. —
Prüfung auf fremde Gemengtheile. —
*Rohes Glycerin. — Specif. Gew. des Glycerin
je nach dem Gehalte an reinem
Glycerin.*
- Graphites depuratus (*gereinigter
Graphit*) 175
Bestimmung des Kohlenstoffgehalts
des rohen Graphits.
- Hydrargyrum (*Quecksilber*) 175
- Hydrargyrum amidato-bichloratum
*ammoniakalisches weisses Prä-
cipitat* 176
- Hydrargyrum bromatum corro-
sivum (*Quecksilberbromid*) . . 176
- Hydrargyrum bromatum mite (*Queck-
silberbromür*) 176—177
- Hydrargyrum chloratum corro-
sivum (*Quecksilberchlorid*) . 177
Charakteristische Kennzeichen. —
Prüfung. — Nomenclatur.
- Hydrargyrum chloratum mite
(*Quecksilberchlorür*) 178—179
Charakteristische Kennzeichen. —
Prüfung.
- Hydrargyrum cyanatum (*Cyan-
quecksilber*) 179
Erkennung und Prüfung. Vgl. S. 399.
- Hydrargyrum iodatum rubrum
(*Quecksilberjodid*) 179—180
Erkennung und Prüfung. — *Nessler's
Reagens* (vgl. S. 399).
- Hydrargyrum iodatum viride (*Queck-
silberjodür*) 180—181
Erkennung und Prüfung. — *Gelbes
Jodquecksilber.*
- Hydrargyrum oxydatum (*Queck-
silberoxyd*) 181—182
Charakteristische Kennzeichen. —
Specielle Prüfung auf Salpetersäure-
gehalt. — *Quecksilberoxyd auf nassem
Wege.*
- Hydrargyrum oxydatum chromi-
cum (*chromsaures Quecksilber-
oxyd*) 182
Charakteristische Kennzeichen. —
Chromsaures Quecksilberoxydul.
- Hydrargyrum oxydatum nitricum
cryst. (*kryst. salpetersaures
Quecksilberoxyd*) 183
Charakteristische Kennzeichen. —
Salpetersaure Quecksilberoxydlösung.
- Hydrargyrum oxydatum sulfuri-
cum flavum (*gelbes schwefel-
saures Quecksilberoxyd*) 183—184
Charakteristische Kennzeichen. —
Weisses schwefelsaures Quecksilberoxyd.
- Hydrargyrum oxydulatum aceticum
(*essigsäures Quecksilberoxydul*) 184
- Hydrargyrum oxydulatum nitricum
(*salpetersaures Quecksilber-
oxydul*) 184—185
Erkennung und Prüfung. — *Salpeter-
saure Quecksilberoxydlösung. — Quan-
titative Prüfung. Als Reagens S. 399.*

- Hydrargyrum oxydulatum subnitricum ammoniatum (*Hahnemann's lösliches schwarzes Quecksilberoxydul*) . . . 185—186
Erkennung. — Prüfung auf fremde Beimengungen. — Anderweitige früher arzneilich angewandten Quecksilberoxydulpräparate. Deren Erkennung als solche.
- Hydrargyrum oxydulatum santonicum (*santoninsaures Quecksilberoxydul*) 187
- Hydrargyrum rhodanatum (*Rhodanquecksilber*) 187
Pharaoschlange.
- Hydrargyrum sulfuratum nigrum (*Quecksilbermohr*) . . . 187—188
Spießglanzmohr.
- Hydrargyrum sulfuratum rubrum (*Zinnober*) 188—190
Spießglanzzinnober. — Cinnabaris Antimonii Antig.
- Indicum (*Indigo*) 190—192
Erkennung. — Prüfung auf fremde Beimengungen. — Quantitative Prüfung. Indigprobe von Berzelius. — *Indigocarmine.*
- Iodum (*Jod*) 192—194
Charakteristische Kennzeichen. — Specielle Prüfung auf Jodecyan — Quantitative Feststellung. — Titirte Jodlösung als Reagens (vgl. S. 381).
- Kali aceticum (*essigsaurer Kali*) 194—195
Essigsaurer Kaliflüssigkeit.
- Kali arsenicum (*arsensaures Kali*) 195
- Kali arseniosum solutum (*arsenigsaure Kalilösung*) . . . 195—196
Erkennung und quantitative Prüfung. — *Arsenikalische Lösungen von Biette und Pearson.*
- Kali bicarbonicum (*Zweifach-kohlensaures Kali*) 196—197
- Kali bitartaricum (*saures weinsaures Kali*) 197—199
Charakteristische Kennzeichen. — Prüfung. — Specielle Prüfung auf Blei und Kupfer, Kalk und Zink. — *Roher Weinstein* (Weinsteingruss). — Prüfung.
- Kali carbonicum crudum (*Potasche*) 200—202
Erkennung. — Alkalimetrische Prüfung. — Prüfung auf Natrongehalt. — *Rothe Potasche. — Kalte Potasche.*
- Kali carbonicum depuratum (*gereinigte Potasche*) 202—203
Erkennung und Prüfung. — Specielle Prüfung auf Phosphorsäure.
- Kali carbonicum purum (*reines kohlen-saures Kali*) 203—204
Prüfung auf fremde Gemengtheile. — Kohlensäure Kalllösung (als Reagens S. 382).
- Kali chloricum (*chlorsaures Kali*) 205
Charakteristische Kennzeichen. — Prüfung.
- Kali chromicum flavum (*gelbes chromsaures Kali*) 205—206
Erkennung und Prüfung auf fremde Salze.
- Kali chromicum rubrum (*rothes chromsaures Kali*) 206
- Kali hydricum fusum (*geschmolzenes Kalihydrat*) 207—209
Charakteristische Kennzeichen. — Prüfung auf Verunreinigungen. — *Trockenes Kalihydrat. — Kalihydratlösung der Pharmakopöen.*
- Kali hydricum purum (*reines Kalihydrat*) 209—210
Erkennung. — Prüfung. — Bereitung.
- Kali hypermanganicum (*übermangansaures Kali*) 210—211
Verbesserte Bereitung nach *Staedler*. — *Rothes mangansaures Kali* (mineralisches Chamäleon). — *Mangansaures Baryt* (Mangangrün). — *Titirte Lösung von übermangansaurem Kali* S. 383.
- Kali nitricum (*salpetersaures Kali*) 211—213
Charakteristische Kennzeichen. — Prüfung. — Specielle Prüfung auf Natrongehalt, auf salpetrinsaures Kali.
- Kali nitrosum (*salpetrinsaures Kali*) 213
- Kali picricum (*pikrinsaures Kali*) 214

- Kali stibicum (*antimonsaures Kali*) 214—215
Metantimonsaures Kali.
- Kali sulfuricum (*schwefelsaures Kali*) 215
- Kali tartaricum (*weinsaures Kali*) 216
- Kali tartaricum boraxatum (*Borax-weinstein*) 216—217
 Chemische Constitution nach Duve.
- Kalium (*Kalium*) 217
- Kalium bromatum (*Bromkalium*) 217—218
 Erkennung und Prüfung. — Quantitative Bestimmung. — Specielle Prüfung auf Chlorkalium.
- Kalium chloratum (*Chlorkalium*) 219
 Anwendbarkeit zu kalten Umschlägen.
- Kalium cyanatum erudum (*rohes Cyankalium*) 219
 Erkennung und quantitative Prüfung.
- Kalium cyanatum purum (*reines Cyankalium*) 219—220
- Kalium ferro-cyanatum flavum (*gelbes Blutlaugensalz*) 220—221
 Maassanalytische Prüfung.
- Kalium ferro-cyanatum rubrum (*rothes Blutlaugensalz*) 221—222
 Maassanalytische Prüfung.
- Kalium iodatum (*Jodkalium*) 222—225
 Charakteristische Kennzeichen. — Allgemeine Prüfung. — Specielle Prüfung auf jodsaures, kohlen-saures, schwefelsaures und salpetersaures Kali, auf Chlor- und Bromkalium. — Allgemeine Prüfung mit Höllensteinlösung, mit Quecksilberchloridlösung.
- Kalium rhodanatum (*Rhodankalium*) 225—226
- Kalium sulfuratum (*Schwefelkalium*) 226—227
 Rohe Schwefelleber. — Reine Schwefelleber. — Drei- und Fünffachschwefelkalium Ph. Gall. — *Kalium-Sulfhydrat.*
- Kreosotum (*Kreosot*) 227
 Buchenholztheerkreosot. — Steinkohlentheerkreosot.
- Liquor hollandicus (*holländische Flüssigkeit*) 227—228
 Charakteristische u. unterscheidende Kennzeichen. — Prüfung auf Chloroform S. 398.
- Lithion carbonicum (*kohlensaures Lithion*) 228—229
Citronsaures Lithion. Bereitung.
- Magnesia (*Bittererde*) 229
 Erkennung und Prüfung. — *Magnesiamilch.*
- Magnesia hydrico-carbonica (*kohlensaure Magnesia*) 229—231
 Erkennung und Prüfung. — *Magnesia carbonica levis.* — *M. c. ponderosa Ph. Brit.* Bereitung. — *Aqua Magnesia carbonicae.* — *Meyer'sches kohlen-saures Bitterwasser.* — *Magnesit.*
- Magnesia sulfurica (*schwefelsaure Magnesia*) 231—232
Gegossene schwefelsaure Magnesia. — *Magnesia-Mixtur.* — *Unterchlorigsaure Magnesia.*
- Magnesia tartarica (*weinsaure Magnesia*) 232—233
Citronsaure Magnesia. — *Milchsaure Magnesia.*
- Magnesium (*Magnesiummetall*) 234
 Anwendung in der Analyse S. 393.
- Manganum chloratum (*Mangan-chlorür*) 234
- Manganum oxydatum nativum (*Braunstein*) 235—236
 Erkennung. — Specielle Prüfung auf kohlige Beimengungen. — Ermittlung des Sauerstoffgehalts (vgl. ausserdem S. 376).
- Manganum oxydulatum carbonicum (*kohlensaures Manganoxydul*) 236
- Manganum oxydulatum sulfuricum (*schwefelsaures Manganoxydul*) 236—237
- Morphium (*Morphin*) 237—242
 Charakteristische u. unterscheidende Kennzeichen. — Quantitative Bestimmung im Opium auf gewichts- und maassanalytischem Wege. — Verhalten

- des Opiumauszugs gegen Reagentien.
— Prüfung der Opiumtincturen. —
Anderweitige Opiumalkaloide (Narkotin,
Codein, Narcein, Thebain, Papaverin,
Pseudomorphin). — *Meconsäure*.
- Morphium aceticum (*essigsäures*
Morphin) 243
- Morphium hydrochloratum (*salz-*
säures Morphin) 243
- Natrium (*Natrium*) 244
Natriumamalgam (vgl. S. 385).
- Natrium bromatum (*Bromnatrium*) 244
- Natrium chloratum (*Chlornatrium*)
244—247
Analytische Prüfung des Kochsalzes.
— Specielle Prüfung auf Brom- und
Jodverbindungen, auf Salpeter.
- Natrium iodatum (*Jodnatrium*) . . 248
- Natrium sulfuratum (*Schwefel-*
natrium) 248—249
Natrumschwefelleber. — Reines Schwefel-
natrium Ph. Gall. — *Natriumsulhydrat-*
lösung. — Fünffachschwefelnatrium Ph.
Gall.
- Natro-Kali tartaricum (*weinsäures*
Kali-Natron) 250
Kohlensäures Kali-Natron.
- Natrium aceticum (*essigsäures Natron*)
251—252
Rohes essigsäures Natron (Rothsalz).
- Natrium arsenicum (*arsensäures*
Natron) 252—253
Erkennung. Bereitung in pharmaceu-
tischen Laboratorien. — *Rohes arsen-*
säures Natron.
- Natrium biboricum (*Borax*) 253
Erkennung und Prüfung.
- Natrium bicarbonicum (*zweifach-*
kohlensäures Natron) . . 253—254
Erkennung und Prüfung (vgl. ausser-
dem S. 393).
- Natrium bitartaricum (*säures wein-*
säures Natron) 254
- Natrium carbonicum (*kohlensäures*
Natron) 255—258
Erkennung und Prüfung. — Specielle
Prüfung auf Arsen. — *Sodasatz* des
- Handels. Dessen Prüfung. — *Calcinierte*
Soda. Dessen alkalimetrische Prüfung
(Bedeutung der alkalimetrischen Grade).
Prüfung der calcinirten Soda auf
Schwefelsäure u. s. w.
- Natrium chloratum (*Chlornatron*)
258—259
Chlornatronflüssigkeit der Pharma-
kopöen. Vgl. S. 389.
- Natrium chloricum (*chlorsäures*
Natron) 259
- Natrium choleinicum (*rohes cholein-*
säures Natron) 259
Gereinigte *Ochsen-galle* der Pharma-
kopöen.
- Natrium hydricum (*Natronhydrat*)
259—261
Reines Aetznatron. — Rohes Aetz-
natron. — Aetznatronflüssigkeit der
Pharmakopöen. Als Reagens S. 383.
- Natrium hypophosphorosum (*unter-*
phosphorigsäures Natron) . . . 261
- Natrium nitricum (*salpetersäures*
Natron) 261—263
Erkennung und Prüfung. — *Raffinirtes*
und *rohes salpetersäures Natron*. Dessen
quantitative Prüfung.
- Natrium phosphoricum (*phosphor-*
säures Natron) 263—264
Charakteristische Kennzeichen. —
Prüfung. — Specielle Prüfung auf Arsen.
- Natrium pyrophosphoricum (*pyro-*
phosphorsäures Natron) 264—265
- Natrium santonicum (*santoninsäures*
Natron) 265
- Natrium subsulfurosum (*unterschwefel-*
igsaures Natron) . . . 265 u. 387
- Natrium sulfuricum (*schwefelsäures*
Natron) 266—269
Erkennung und Prüfung. — Specielle
Prüfung auf schwefelig- und unter-
schwefeligsäures Salz, auf Arsen und
anderweitige Metalle. — *Rohes Glaubers-*
salz. — *Sulfat*. — Specielle Prüfung.
- Niccolum (*Nickelmetall*) . . . 269—272
Charakteristische Kennzeichen. —
Rohes Nickel des Handels. — *Nickel-*
legirungen (Neusilber, Chinasilber u. s. w.).
— Specielle Prüfung auf Kobalt.

- Nicotinum (*Nicotin*) 272—273
 Charakteristische u. unterscheidende
 Kennzeichen.
- Nitro-Natrium ferrico-cyanatum
 (*Nitroprussidnatrium*) . . . 273. 390
- Oleum Amygdalarum aethereum
 (*ätherisches Bittermandelöl*)
 273—276
 Charakteristische Kennzeichen. —
 Feststellung des Blausäuregehalts. —
 Prüfung auf Verfälschungen. — *Künst-*
liches Bittermandelöl. — Erkennung durch
 Anilinbildung (vgl. S. 385).
- Oleum Sinapis aethereum (*ätheri-*
sches Senföl) 276—277
 Erkennung und Prüfung. — Allyl-
 cyanür.
- Oxalium (*Sauerkleesalz*) 277
 Zweifach- und Vierfach-oxalsaures
 Kalk.
- Palladium (*Palladium*) 277—278
 Charakteristische Kennzeichen. —
Salpetersaures Palladiumoxydul. — *Palla-*
diumchlorür.
- Petroleum (*Steinöl*) 278—281
 Rohes Steinöl. — Rectificirtes Steinöl.
 Deren charakteristische Kennzeichen.
 — Gemengtheile und Scheidung in ver-
 schiedene Producte (*Naphta*, *Leucht-*
öl, *Photogen*, *Solaröl*, *Petroleumäther*,
Petroleumbenzin u. s. w.). — Die *Theere*
 und deren Gemengtheile (*Paraffin*,
Naphtalin, *Anthracen*).
- Phosphorus (*Phosphor*) 281—284
 Charakteristische Kennzeichen. —
 Specielle Prüfung auf Arsengehalt. —
 Phosphorsäure und nasirender Wasser-
 stoff wirken nicht aufeinander. —
Rother Phosphor. — *Phosphorhaltige Reib-*
zänder. Deren Prüfung.
- Picrotoxin (*Pikrotoxin*) 285
- Platinum (*Platin*) 285—286
 Charakteristische u. unterscheidende
 Kennzeichen. — *Platingeräthe*, Vorsichts-
 maassregel bei deren Gebrauch. —
Platinchlorid (vgl. ausserdem S. 401).
- Plumbum (*Blei*) 286—288
 Charakteristische Kennzeichen. —
 Rohes Blei und dessen Beimengungen.
 Nachweis von Arsen im Bleischrot.
- Plumbum chloratum (*Chlorblei*) . . 288
 Chlorbleihaltige gelbe Malerfarben.
- Plumbum iodatum (*Jodblei*) 289
- Plumbum oxydatum aceticum (*Blei-*
zucker) 289—290
Bleieisig. — Dessen Analyse.
- Plumbum oxydatum carbonicum
 (*kohlensaures Bleioxyd*) 290—292
Bleiveisse des Handels und deren
 Prüfung. — *Pattinson'sches Bleiweiss*.
- Plumbum oxydatum chromicum
 flavum (*gelbes chromsaures*
Bleioxyd) 292—293
 Die bleiischen Chromgelbe und Chrom-
 grüne des Handels.
- Plumbum oxydatum chromicum rub-
 rum (*rothes chromsaures Blei-*
oxyd) 293
 Unterscheidung des bleiischen Chrom-
 roths von dem mercurialischen.
- Plumbum oxydatum fusum (*Blei-*
glätte) 293—296
 Erkennung und Prüfung. — Ermitte-
 lung des Kohlensäuregehalts. — Prüfung
 auf fremde Metalloxyde, auf eingemeng-
 tes metallisches Blei. — *Massicot*.
- Plumbum oxydatum rubrum (*Men-*
nige) 296—297
 Erkennung und Prüfung. — *Braunes*
Bleihydroxyd (oxydirte Mennige).
- Plumbum oxydatum nitricum (*sal-*
petersaures Bleioxyd) 297
- Resina Jalapae (*Jalapenharz*) 297—299
 Charakteristische Kennzeichen. —
 Prüfung. — Prüfung der Jalapenknollen
 auf Harzgehalt. — Das sogenannte Ja-
 lapenharz ist ein Glycosid. — Nomen-
 clatur.
- Salicinum (*Salicin*) 299
- Santoninum (*Santonin*) —
 Prüfung der Santoninzeltchen nach
Riecker.
- Sapo medicatus (*medizinische Seife*)
 300—302
Hausseife und deren Prüfung.
- Spiritus aethereus (*Aetherweingeist*) 302

Spiritus Aetheris acetici (*Essig-ätherweingeist*) 302

Spiritus Aetheris chlorati (*Chlor-ätherweingeist*) 303

Spiritus Aetheris nitrosi (*Salpeter-ätherweingeist*) —

Spiritus Ammoniaci caustici *Dzondii* (*weingeistiger Salmiakgeist*) 303

Spiritus Amyli (*Amylalkohol*) . . . 304
Roher Amylalkohol (Fuselöl).

Spiritus Ferri chlorati aethereus (*Aetherische Chloreisinctur*) 304

Spiritus Ligni (*Holzgeist oder Methylalkohol*) 304—305

Spiritus pyroacetici (*Brenzessiggeist*) 305

Spiritus Vini (*Weingeist oder Aethylalkohol*) 306

Stannum (*Zinn*) 306—310
Charakteristische Kennzeichen. — Prüfung auf Kupfer (*Zinn-Kupferlegirungen*). — Prüfung auf Blei (*Zinn-Bleilegirungen*). — Erkennung echter Verzinnungen. — Prüfung auf Zink. — Prüfung auf Antimon (*Zinn-Antimonlegirungen*). — Prüfung auf Wismuth und Arsen (vgl. ausserdem S. 396).

Stannum chloratum crystallisatum (*Zinnchlorür*) 310—311
Zinnsalz des Handels. — *Zinncomposition*.

Stannum hyperchloratum (*Zinnchlorid*) 311—312
Wasserleeres Zinnchlorid. — *Gewässertes Zinnchlorid* in Krystallen und in Lösung. — *Ammonium-Zinnchlorid* (Pinksalz).

Stannum oxydatum album (*Zinnoxyd*) 312—314
Rohe und bleische Zinnsasche. — *Zinnsaures Natron* (Grundirsalz). — Dessen qualitative und quantitative Prüfung.

Stannum oxydatum nigrum (*Zinnoxydul*) 314

Stannum sulfuratum flavum (*Zinnsulfid*) 314—315
Musivgelb. — *Musivgold*. — *Bereitung des Musivgelbs nach Kletzinsky*.

Stibio-Kali tartaricum (*Brechweinstein*) 315—317
Erkennung und Prüfung. — *Specielle Prüfung auf Arsen* (vgl. ausserdem S. 396). — *Weitere Prüfung*. — *Quantitative Prüfung*. *Nomenclatur*.

Stibio-Natrium sulfuratum (*Goldschwefelsalz*) 317

Stibium (*Antimonmetall*) . . . 318—321
Charakteristische Kennzeichen. — Prüfung auf Arsen (vgl. ausserdem S. 396), Eisen, Blei und Kupfer. — *Eisenschwarz*. — *Schiffsgiessermetall*. — *Anderweitige Antimonlegirungen* und deren analytische Prüfung.

Stibium chloratum solutum (*flüssige Spiessglanzbutter*) 321—322
Feste Spiessglanzbutter. — *Spiessglanzbutter der französischen Pharmakopöe*. — Prüfung auf Arsen (vgl. ausserdem S. 396).

Stibium oxydatum arsenicum (*arsensaures Antimonoxyd*) . . 322—323
Erkennung u. *Bereitung nach Hager*. *Arsenigsaurer Antimonoxyd*.

Stibium oxydatum emeticum (*antimonige Säure*) 323—324
Prüfung auf Arsen (vgl. ausserdem S. 396). — *Algarotpulver*.

Stibium peroxydatum (*Antimon-säure*) 324—325
Spiessglanzweiss.

Stibium sulfuratum aurantiacum (*Goldschwefel*) 325—326
Erkennung und Prüfung.

Stibium sulfuratum nigrum (*schwarzes Schwefelantimon*) . . . 326—328
Charakteristische Kennzeichen. — Prüfung auf Arsen, Blei, Kupfer und Eisen.

Stibium sulfuratum rubeum (*Mineralkermes*) 328—329
Charakteristische Kennzeichen. — *Specielle Prüfung auf Arsengehalt*.

Strychnium (*Strychnin*) . . . 329—330
Charakteristische u. *unterscheidende Kennzeichen*. — *Schwefelwasserstoff-Strychnin* von Hofmann.

Strychnium nitricum (<i>salpetersaures Strychnin</i>)	330—331
<i>Schwefelsaures Strychnin Ph. Gall.</i>	
Sulfur purum (<i>Reiner Schwefel</i>)	331—332
Sulfur praecipitatum (<i>Schwefelmilch</i>)	332
Trimethylaminum (<i>Trimethylamin</i>)	333
<i>Propylamin. — Methyl-Aethylamin.</i>	
Ultramarin (<i>Echtes Lasurblau</i>)	333—335
Charakteristische Kennzeichen. — Prüfung auf fremde Beimengungen. — Prüfung auf Farbereichthum. — Grünes Ultramarin.	
Uranium oxydatum flavum (<i>gelbes Uranoxyd</i>)	336—337
<i>Essigsäures Uranoxyd. — Phosphorsaures Uranoxyd. — Titirite Uranoxydlösung. — Essigsäures Uranoxyd-Natron. — Zurückführung des pyrophosphorsauren Uranoxyds in letzteres.</i>	
Urea (<i>Harnstoff</i>)	337—338
<i>Salpetersaurer Harnstoff.</i>	
Veratrium (<i>Veratrin</i>)	338
Charakteristische u. unterscheidende Kennzeichen.	
Vitrum solubile (<i>Wasserglas</i>)	339—340
Festes und flüssiges Wasserglas. — Flüssiges kieseläures Natron Ph. Austr. — Krystallisirtes kieseläures Natron. — Kiesel Flüssigkeit.	

Zincum (<i>Zink</i>)	340—344
Charakteristische Kennzeichen. — Handelszink und dessen analytische Prüfung. — Zinklegirungen (Roth- und Weissmessing).	
Zincum chloratum (<i>Chlorzink</i>)	344—345
<i>Flüssiges Chlorzink Ph. Gall. — Rohes Chlorzink.</i>	
Zincum eyanatum purum (<i>reines Cyanzink</i>)	345—346
Zincum ferro-cyanatum (<i>Zinkeisencyanür</i>)	346
Zincum iodatum (<i>Jodzink</i>)	346
Zincum oxydatum (<i>Zinkoxyd</i>)	347—349
Charakteristische Kennzeichen. — Prüfung. — Aeltere zinkische Präparate (graue Tuttle, weisses Nichte, Galmei). — Zinkische Malerfarben (Zinkweiss, Zinkgrau, Zinkgelb, Zinkgrün).	
Zincum oxydatum aceticum (<i>essigsäures Zinkoxyd</i>)	349
Zincum oxydatum laeticum (<i>milchsäures Zinkoxyd</i>)	349—350
Zincum oxydatum sulfuricum (<i>schwefelsäures Zinkoxyd</i>)	351—352
<i>Rohes schwefelsäures Zinkoxyd (weisser Vitriol).</i>	
Zincum oxydatum valerianicum (<i>baldrriansäures Zinkoxyd</i>)	351—352

A n h a n g.

- I. Die im Handel vorkommenden Düngstoffe. S. 353—373.
- Perugano. — Aufgeschlossener Perugano. — Bakerguano. — Aufgeschlossener Bakerguano. — Fischguano. — Knochenmehl. — Knochenkohle. — Amerikanische Knochenasche. — Superphosphate. — Abraum Salz (Düngsalze). — Ammoniakalische Düngsalze.
- II. Uebersicht der wichtigeren bei chemischen Prüfungen angewandten Reagentien. S. 374—403.
- A. Neutrale Lösungsmittel.
1. Reines oder destillirtes Wasser.

2. Weingeist oder Aethylalkohol.
3. Aether oder Aethyläther.
4. Chloroform.
5. Schwefelkohlenstoff.
- B. Säuren und Halogene.
6. Schwefelsäure (concentrirte, dreifachgewässerte und verdünnte Schwefelsäure).
- Alkalimetrische Schwefelsäure.
7. Schwefelige Säure.
- Bereitung der schwefeligen Säure zu analytischen Zwecken. Schwefeligsäure Chlorbaryumlösung. Anwendung dieser letzteren zur Analyse des Braunsteins. — Ermittelung der zur Aufschliessung des Braunsteins nöthigen Menge Salzsäure.

8. Salpetersäure.
Alkalimetrische Salpetersäure.
9. Chlorwasserstoffsäure.
10. Oxalsäure und Oxalsaures Ammon.
Alkalimetrische Oxalsäurelösung.
11. Weinsäure und Saures weinsaures Natron.
12. Essigsäure.
13. Ameisensäure.
14. Pikrinsäure.
15. Gerbsäure.
16. Cyanwasserstoffsäure.
17. Kieselfluorwasserstoffsäure.
18. Schwefelwasserstoff (Schwefelwasserstoffapparate).
19. Chlor.
20. Jod (Jodoformerzeugung als Erkennungsmittel für Weingeist u. s. w.).

C. Kaliumverbindungen.

21. Aetzkali und Aetzkalilösung.
22. Kohlensaures Kali.
Kohlensaure Kalllösung als acidimetrisches Reagens.
23. Chlorsaures Kali.
24. Salpetrigsaures Kali.
25. Jodsaures Kali.
Erzeugung von jodsaurem Kali.
26. Uebermangansaures Kali.
Titrirte Lösung von übermangansaurem Kali. Anwendung einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali zur quantitativen Bestimmung des Jods nach W. Reinige.
27. Chromsaures Kali.
28. Arsenigsaures Kali.
29. Metantimonsaures Kali.
30. Kaliumsulfhydrat.
31. Jodkalium.
32. Cyankalium.
33. Gelbes Blutlaugensalz.
34. Rothes Blutlaugensalz.
35. Rhodankalium.

D. Natriumverbindungen.

36. Natriumamalgam.
37. Aetznatron und Aetznatronlösung.
Titrirte Aetznatronlösung als acidimetrisches Reagens.
38. Natronkalk.
39. Kohlensaures Natron (titrirte Lösung von kohlensaurem Natron).

40. Schwefligsaures Natron.
Erkennung und Nachweis der Reinheit.
Zweifach-schwefligsaures Natron.
41. Unterschwefligsaures Natron.
Anwendung zur Eisenbestimmung nach Oudemans.
Wirksamkeit als Lösungs- und als Fällungsmittel.
42. Chlornatron.
43. Saures weinsaures Natron.
44. Essigsaures Natron.
45. Chlornatrium (empirische Normalchlornatriumlösung, zehntel Normalchlornatriumlösung).
46. Natriumsulfhydrat.
47. Nitroprussidnatrium.

E. Ammoniumverbindungen.

48. Aetzammoniakflüssigkeit oder Salmiakgeist.
49. Einfach-kohlensaures Ammon.
50. Phosphorsaures Ammon.
51. Molybdänsaures Ammon.
52. Essigsaures Ammon.
53. Chlorammonium.
54. Schwefelammonium.

F. Calciumverbindungen.

55. Aetzkalk, Kalkhydrat und Kalkwasser.
56. Chlorkalk.
57. Schwefelsaurer Kalk.
58. Chlorcalcium.

G. Baryumverbindungen.

59. Aetzbaryt und Barytwasser.
60. Kohlensaurer Baryt.
61. Salpetersaurer Baryt.
62. Essigsaurer Baryt.
63. Chlorbaryum.

H. Magnesium und Magnesiumverbindungen.

64. Magnesiummetall.
Anwendung im Marsh'schen Apparate nach Roussin.
Anwendung zur Erkennung der Phosphorsäure auf trockenem Wege nach Schön.
65. Gebrannte Magnesia.
66. Schwefelsaure Magnesia (steht als Prüfungsmittel für zweifach-kohlensaures Natron dem Quecksilberchlorür nach. Anwendungsweise dieses letzteren).

67. Ammoniakalische Bittersalzlösung oder Magnesiamixtur.
- I. Eisen und Eisenverbindungen.
68. Metallisches Eisen.
69. Schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenchlorür.
In Verbindung mit Ammoniak auch als Erkennungsmittel für Chloroform.
70. Schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid.
- K. Uranverbindungen.
71. Essigsäures Uranoxyd und essigsäures Uranoxyd-Natron.
- L. Zinn und Zinnverbindungen.
72. Metallisches Zinn.
73. Zinnchlorür in salzsaurer Lösung.
Bereitung der salzsäuren Zinnchlorürlösung als Reagens. Deren Anwendung als Erkennungsmittel für Arsen nach Bettendorf (Prüfung der Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure, des Antimonmetalls und dessen Präparate, des Wismuths und Zinns, der Eisen- und Kobaltpräparate, der Kupferfarben).
- M. Blei und Bleiverbindungen.
74. Metallisches Blei.
75. Salpetersaures Bleioxyd.
76. Essigsäures Bleioxyd.
- N. Zink und Zinkverbindungen.
77. Metallisches Zink. Zinkoxyd und Chlorzink.
- O. Kupfer und Kupferverbindungen.
78. Metallisches Kupfer (überkupfertes Platinblech).
79. Schwefelsaures Kupferoxyd.
Alkalische Kupfercitriollösung zur Erkennung von Chloroform und Zucker. Prüfung von Harn und Pflanzensäften auf Zuckergehalt.
- P. Quecksilberverbindungen.
80. Salpetersaures Quecksilberoxydul.
81. Quecksilberchlorid.
Bohlig's Reagens.
82. Quecksilberjodid. Nessler's Reagens.
83. Quecksilbercyanid.
Alkalische Quecksilbercyanidlösung zur Bestimmung des Traubenzuckers nach Knapp.
- Q. Silber- und Silberverbindungen.
84. Metallisches Silber.
85. Salpetersaures Silberoxyd oder Höllestein. Schwefelsaures Silberoxyd.
- R. Gold-, Platin- und Palladiumverbindungen.
86. Goldchlorid.
87. Platinchlorid.
88. Salpetersaures Palladiumoxydul.
- S. Reagenspapiere etc.
89. a) Blaues Lackmuspapier. b) Rothelackmuspapier. c) Curcumapapier. d) Guajacpapier.
90. Indigblaulösung.
91. Amylum oder Stärkemehl (Stärkepapier).
92. Schwefelsaures Anilin.
- T. Löthrohr und Löthrohrreagentien.
- I. Uebersicht der vorkommenden deutschen Benennungen . . . Seite 405
- II. Uebersicht der vorkommenden lateinischen Benennungen . . . „ 416

Acetum.

(Essig.)

Klare, fast farblose oder wenig gelbliche oder bräunliche Flüssigkeit von angenehmem säuerlichem Geruch und Geschmack, nach der Neutralisation mit Aetzammoniak beim Zusatze von etwas Eisenchloridlösung eine klare, röthliche Mischung liefernd. — Der Gehalt an wasserleerer Essigsäure soll nach Ph. Bor. 4 bis $4\frac{1}{4}\%$ (= 4,7 bis 5% Essigsäurehydrat), nach Ph. Germ. und Aust. 5% (= 6% Hydrat) betragen.

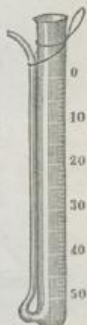
Charakteristische Kennzeichen.

a. Gebrannte Magnesia: man übergiesst in einem Kölbchen mit flachem Boden oder Arzneiglase $\frac{1}{2}$ Grmm. gebrannte Magnesia mit 30 Grmm. (oder 30 C. C.) von dem Essig und schüttelt unter gelindem Erwärmen durch behutsames Eintauchen des Gefässes in heisses Wasser — es muss eine klare oder fast klare Mischung entstehen, welche einen angenehmen schwach weinigen Geruch besitzt und weder sauer noch scharf schmeckt. — Ein erheblicher Rückstand von ungelöster Magnesia verräth einen geringeren, ein saurer Geschmack der Mischung einen höheren Gehalt an Essigsäure (so z. B. beim sogenannten Essigsprit, dessen Säuregehalt wohl auf 7 bis 8% steigt.¹⁾ Durch einen scharfen Geschmack der Mischung würden sich vorhandene scharfe Pflanzenstoffe (Seidelbast, spanischer Pfeffer u. dgl.) zu erkennen geben.²⁾

Quantitative Prüfung.

¹⁾ Die quantitative Feststellung des Essigsäuregehalts eines Essigs, von dem man sich durch die unter b. c. und d. beschriebenen Prüfungen überzeugt hat, dass dessen Sauerheit ausschliesslich durch Essigsäure bedingt wird, geschieht am schnellsten und einfachsten mit Hilfe einer alkalischen Flüssigkeit von bekanntem Alkaligehalt, so z. B. der officinellen Lösung von kohlensaurem Kali (Kali carbonicum solutum Ph. Bor.), welche bei einem specifischen Gew. = 1,34 bei 15° C. $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts wasserleeres kohlensaures Kali enthält, und wovon fölglich 207 Gewichtstheile 51 Gewichtstheile wasserleere Essigsäure oder 60 Th. Säurehydrat neutralisiren. Man wägt 25 oder 50 Grmm. von dem Essig in einem Becherglase ab, erwärmt etwas und fügt dann unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange von einer abgewogenen Menge (Fig. 1) der genannten alkalischen Flüssigkeit hinzu, bis Lackmuspapier beim Betupfen mit dem Rührstabe nicht ferner mehr geröthet wird. Die verbrauchte Menge von der Kalilösung mit 4 getheilt, giebt als Quotient sehr nahe die entsprechende Gewichtsmenge wasserleerer Essigsäure ($C^2H^3O^2 = 51$) und mit 3,45 getheilt die entsprechende Gewichtsmenge Essigsäurehydrats ($HO, C^2H^3O^2 = 60$). 50 Grmm. officinellen Essigs, dessen gesetzmässiger Gehalt an wasserleerer Essigsäure nach Ph. Bor. (ebenso nach Ph. Ross.) sehr nahe $4\frac{1}{4}\%$ (= 5% Essigsäurehydrat) beträgt, werden somit zur Neutralisation $8\frac{1}{2}$ Grmm. kohlensaure Kalilösung erfordern. — Ph. Germ. und Austr. verlangen einen Gehalt von 5% (= 6% Essigsäurehydrat), Ph. Helv. von 3,56 (= 4% Essigsäurehydrat), Ph. Brit. von 4,6% (= 5,4% Hydrat) an wasserleerer Essigsäure.

Fig. 1.



Duflos, Handbuch der chemischen Analyse.

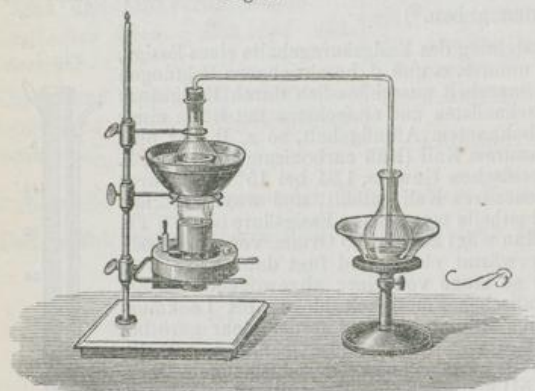
Quantitative
Prüfung.

Die Ph. austr. schreibt als acidimetrische Flüssigkeit, anstatt der officinellen Lösung von kohlen-saurem Kali, eine Lösung von Aetznatron vor, welche in 1000 Gewichtstheilen 40 Gewichtstheile Natronhydrat ($\text{NaOH} = 40$) enthält, und wovon folglich 1000 Gewichtstheile 60 Gewichtstheilen Essigsäurehydrat entsprechen. Bei Anwendung solcher acidimetrischer Flüssigkeit zur Prüfung eines Essigs auf seinen Säuregehalt ergibt sich letzterer, wenn die zur Neutralisation einer bestimmten Gewichtsmenge (25 oder 50 Grmm.) von dem fraglichen Essig verbrauchte Menge von der alkalischen Lösung durch 1,666 dividirt wird (denn $\frac{1000}{60} = 1,666$, folglich $\frac{1000}{1,666} = 60$). — Zur Aufnahme und Abwägung der alkalischen Flüssigkeit bedient man sich am besten einer Bürette (Fig. 1), welche am oberen Theile mit einer Schleife aus dünnem Platindrath versehen ist, mittelst deren sie an das Häkchen der Tarirwage aufgehängt werden kann.

Nicht so schnell ausführbar ist aber die Feststellung des Essigsäuregehalts, wenn sich durch die unter b., c. und d. beschriebenen Prüfungen ergeben, dass der Essig mit einer oder der andern der genannten fremden Säuren verfälscht ist. Erforderlichen Falls wird man hierbei am kürzesten und mit annähernder Genauigkeit folgendermaassen verfahren: man wägt in einem Becherglase 50 oder 100 Grmm. von dem fraglichen Essig ab, neutralisirt denselben mit aufgelöstem kohlen-saurem Kali (dessen verbrauchte Menge nachträglich bestimmt wird) und lässt dann die Flüssigkeit in demselben Becherglase bis zur Syrupdicke verdunsten. Den Rückstand zieht man mit höchst rectificirtem Weingeist aus, filtrirt, wiederholt mit dem Ungelösten dieselbe Behandlung noch einmal und versetzt das gesammte Filtrat mit einer concentrirten Lösung von etwas mehr als doppelt soviel Weinsäure, als an berechnetem trockenem kohlen-sauren Kali zur Neutralisation verbraucht worden. Man lässt das Gemisch durch mehrere Stunden stehen, sammelt hierauf das abgeschiedene saure-weinsäure Kali in einem tarirten Filter, wäscht mit rectificirtem Weingeist aus, trocknet und wiegt. Die Gewichtsmenge des Salzes durch 3,7 getheilt ergibt die entsprechende Gewichtsmenge wasserleerer Essigsäure, denn $\frac{(\text{KOHO T} = 188,2)}{\text{Ac} = 51} = 3,7$; folglich $\frac{x \text{ KO, HO T}}{3,7} = x \text{ Ac}$.

Fig. 2.

Prüfung auf
Weingeist.



und
Aldehyd.

3) Branntwein-Essig enthält zuweilen infolge fehlerhafter Säuerung eine übermässige Menge unveränderten Weingeistes. Dies kann am besten auf die Art ermittelt werden, dass man den unter a. beschriebenen Versuch unter Anwendung von mindestens 100 Grmm. des fraglichen Essigs ausführt und die von der überschüssigen Magnesia abgossene und schliesslich abfiltrirte Flüssigkeit aus dem Chlorcalciumbade zur Hälfte abdestillirt (Fig. 2). Durch Feststellung des specifischen Gewichts des Destillats kann nun leicht der Weingeistgehalt des betreffenden Essigs erkannt und quantitativ bestimmt werden. Zur Bestimmung des specifischen Gewichts bedient man sich am bequemsten eines kleinen Piktometers (Fig. 3), dessen Capacität für reines Wasser von 15° C. Temperatur bekannt oder zuvor ermittelt ist. — Ein Gehalt dieses Destillats an Aldehyd (dem nächsten sauerstoffärmeren nicht sauren Oxydationsproduct des Weingeistes) ergibt sich, wenn etwas davon mit Aetzkalkalauge in Ueberschuss versetzt und die Mischung dann

erwärmt wird — bei Vorhandensein von Aldehyd färbt sich die Flüssigkeit mehr oder weniger gelb oder braun.

b. Chlorbaryum: man fügt zu einer kleinen Probe (10—20 Grmm. oder 10—20 C. C.) von dem klaren Essig einige Tropfen Chlorbaryumlösung — es darf keine oder erst nach kurzer Weile eine geringe weisse Trübung (durch die wohl in jedem rohen Essig vorhandene geringe Menge von Schwefelsäuresalzen veranlasst) eintreten. Eine reichliche derartige Trübung würde hinweisen entweder auf eine (durch Nachlässigkeit oder Zufall veranlasste) Verunreinigung durch Schwefelsäuresalze, oder auf eine absichtliche Verfälschung mit Schwefelsäure, um einen zu geringen Gehalt an Essigsäure zu verdecken. Letzteres kann durch die Runge'sche Zuckerprobe (α) oder, wenn erforderlich, am unzweifelhaftesten durch Destillation (β) ermittelt werden.

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

β) Destillationsprobe: man wägt in einer Porzellanschale 50—100 Grmm. von dem Essig ab, lässt im Wasserbade bis auf etwa den vierten Theil an Rückstand verdunsten, giesst den Rückstand in einen kleinen Destillirkolben (Fig. 4) und destillirt aus dem Drathnetz bis nahe zur Trockene ab. In der kleinen Vorlage ist etwas von einer klaren Lösung von Chlorbaryum in Chlorwasser enthalten. Enthielt der Essig freie Schwefelsäure, so ist gegen Ende der Destillation durch Einwirkung dieser letzteren auf die organischen Gemengtheile des Essigs (nöthigenfalls kann ein wenig Zucker mit in den Destillirkolben gegeben werden) schwefelige Säure entstanden, welche mit dem vorgeschlagenen Chlorwasser in Wechselwirkung kommend die Bildung von Schwefelsäure veranlasst, wodurch schwefelsaurer Baryt ausgefällt wird.

Fig. 4.

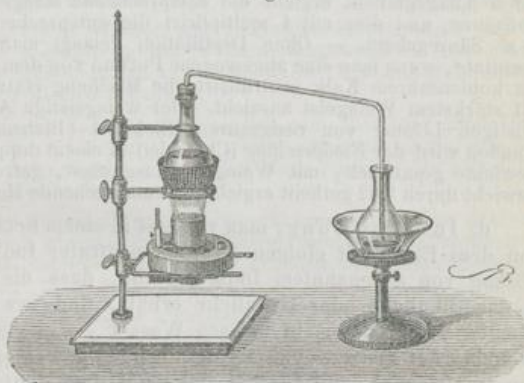


Fig. 3.



Prüfung auf Schwefelsäure.

Will man bei einem positiven Ausfalle der vorstehenden Prüfungen die vorhandene freie Schwefelsäure annähernd quantitativ bestimmen, so kann dies auf die Art geschehen, dass man etwa 100 Grmm. von dem fraglichen Essig in einem Becherglase bei einer Temperatur zwischen 40 bis 50° C. bis auf etwa den 5. oder 6. Theil verdunsten lässt, den Rückstand dann mit dem dreifachen Volum höchst rectificirten Weingeistes aufnimmt, filtrirt, Becherglas und Filter noch mit etwas Weingeist nachspült und das Filtrat mit einer klaren Lösung von 10 Grmm. essigsauren Kali's in Weingeist versetzt. Nach 24 Stunden sammelt man das abgetrennte schwefelsaure Kali in einem tarirten Filter, süssst mit rectificirtem Weingeist aus, trocknet und wägt. Das Gewicht des schwefelsauren Kali's durch 1,775 getheilt, ergiebt die entsprechende Menge concentrirter Schwefelsäure.

Quantitative
Ermittelung
der
Schwefel-
säure.

Prüfung auf
Salzsäure
und

e. Salpetersaures Silberoxyd: man versetzt eine kleine Portion von dem Essig zunächst mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure, darauf mit einigen Tropfen aufgelösten Silbersalzes — es darf hierbei nur eine geringe weisse Trübung (von dem Gehalte des bei der Fabrikation angewandten Wassers an Salzsäuresalzen herrührend) eintreten. Eine reichliche Trübung und eine käsige weisse Fällung würde entweder eine zufällige Verunreinigung mit Chloralkalimetallen (z. B. Kochsalz) oder eine Verfälschung mit Salzsäure verrathen. Die nähere Ermittlung der letzteren geschieht entweder ebenfalls durch die Zuckerprobe (Salzsäure veranlasst einen dunkeln rothbraunen Flecken) oder, am unzweifelhaftesten, durch Destillation in der vorgeschriebenen Weise, jedoch ohne vorgängige Concentration des Essigs, und Prüfung des Destillates mit Silbersalzlösung.

Behufs der quantitativen Bestimmung vorhandener freier Salzsäure wägt man in einem Destillirkolben von passender Grösse 100 Grmm. von dem fraglichen Essig ab, löst darin 30 Grmm. reines Bittersalz auf und unterwirft die Mischung im Chlorcalciumbade der Destillation (vergl. Fig. 2 S. 2.) bis fast zur Trockne, wobei man die Vorsicht gebraucht, der Chlorcalciumlösung von Zeit zu Zeit heisses Wasser zuzugeben, um das Verdampfte zu ersetzen. Das gesammte Destillat wird dann mit Höllesteinlösung ausgefällt, die Mischung etwas erwärmt, der Niederschlag (Chlorsilber) in einem doppelten Filter von je gleichem Gewicht gesammelt, bei Ausschluss des Lichtes ausgesüsst, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, dann scharf getrocknet und gewogen. Das Gewicht des Chlorsilbers durch 3,931 getheilt ergibt die entsprechende Menge wasserleerer Chlorwasserstoffsäure, und dies mit 4 multiplicirt die entsprechende Menge offic. Säure von 25% Säuregehalt. — Ohne Destillation gelangt man annähernd zu demselben Resultate, wenn man eine abgewogene Portion von dem Essig in einem Becherglase mit kohlen saurem Kalk neutralisirt, die Mischung eintrocknet und den Rückstand mit stärkstem Weingeist auszieht. Der weingeistige Auszug wird mit einer weingeistigen Lösung von essigsäurem Bleioxyd (Bleizucker) ausgefällt. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag (Chlorblei) in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte gesammelt, mit Weingeist ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 3,82 getheilt ergibt die entsprechende Menge wasserleerer Salzsäure.

Salpeter-
säure.

d. Indigolösung: man versetzt in einem Setzkölbehen etwa 30 Grmm. von dem Essig mit einigen Tropfen neutraler Indigolösung (eine wässrige Lösung von sogenanntem Indigocarmin), dass die Flüssigkeit einen Stich in das Bläuliche oder Grünliche erhält, und erwärmt gelinde durch Eintauchen des Gefässes in heisses Wasser — es darf weder bald, noch bei nachherigem Zusatze von wenig dreifach-gewässerter Schwefelsäure (reine concentrirte Schwefelsäure, welche mit dem dritten Theile ihres Gewichtes Wassers verdünnt ist) eine Entfärbung eintreten. Das erstere würde freie, das zweite gebundene Salpetersäure (Salpetersäuresalze) andeuten.

Um, wenn es die Umstände erfordern, freie Salpetersäure ganz unzweideutig zu erkennen, unterwirft man etwa 50 oder 100 Grmm. von dem Essig in der vorgeschriebenen Weise (ohne vorgängige Concentration) der Destillation aus einem kleinen Kolben innerhalb des Drahtnetzes und zwar so, dass das Abflussrohr bis tief in eine Vorlage reicht, welche etwas von einer concentrirten klaren Lösung von Eisenvitriol enthält, ohne jedoch in diese letztere zu tauchen. Bei Vorhandensein von freier Salpetersäure wird gegen das Ende der Destillation salpeterige Säure und Stickoxydgas auftreten, welche von der Eisenoxydulösung absorbirt werden, wodurch diese dunkel gefärbt wird.

Die quantitative Bestimmung freier Salpetersäure kann erforderlichen Falles mit annäherndem Erfolg auf die Art geschehen, dass man etwa 100 Grmm. von dem Essig mit gebrannter Magnesia neutralisirt, die Mischung im Becherglase verdunstet, den Rückstand mit Weingeist aufnimmt und das weingeistige Filtrat mit

einer weingeistigen Lösung von essigsäurem Kali versetzt — es wird salpetersaures Kali abgeschieden, welches nach 24 Stunden in einem tarirten Filter gesammelt, mit Weingeist ausgewaschen, dann getrocknet und gewogen wird. Das Gewicht entspricht nahehin der doppelten Menge offic. Salpetersäure von 25 % Säuregehalt und ergibt durch 1,630 getheilt die entsprechende Menge höchst concentrirter Salpetersäure.

e. Schwefelwasserstoff: man vermischt in einem nach geschehener Mischung zu verschliessenden Setzkolben 100—200 Grmm. von dem fraglichen Essig mit einem gleichen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers, oder man leitet Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung ein — eine Trübung und Fällung würde auf die Anwesenheit eines schädlichen Metalles hinweisen, doch ist eine nachträgliche weitere Prüfung solchen Niederschlages unumgänglich nöthig.

Prüfung auf Metalle.

Behufs solcher weiteren Prüfung wird das Gefäss mit einem Korke verschlossen und zur Ablagerung des Niederschlages durch 24 Stunden ruhig hingestellt. Man giesst dann die Flüssigkeit soweit wie thunlich ab, sammelt den Absatz in einem kleinen Filter, sässt mit Schwefelwasserstoffwasser aus, durchsticht das Filter mit einem Glasstabe und spült den Inhalt mittelst der Spritzflasche (Fig. 5) in ein Porzellanschälchen ein. Man lässt wiederum absetzen, giesst das überstehende Wasser so weit wie thunlich ab, giebt etwas offic. reine Salpetersäure auf, lässt im Wasserbade eintrocknen und prüft den Rückstand

Fig. 5.



auf Blei: man giebt etwas Wasser und 1 Tropfen Salpetersäure auf den Rückstand, erwärmt, lässt absetzen, giesst in einen Reagircylinder klar ab und fügt etwas verdünnte reine Schwefelsäure zu — eine weisse Trübung giebt unzweideutig die Anwesenheit von Blei zu erkennen;

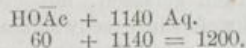
auf Kupfer: man giesst den bei Abwesenheit von Blei klar gebliebenen Inhalt des Cylinders in das Schälchen zurück, lässt abermals eintrocknen und nimmt den Rückstand mit Salmiakgeist auf — eine blaue Färbung der Flüssigkeit lässt Kupfer erkennen;

auf Zink: man filtrirt die ungebläuet gebliebene ammoniakalische Mischung und versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen Schwefelammonium-Flüssigkeit — bei Anwesenheit von Zink entsteht eine weisse Trübung und allmählig ein ähnlicher Niederschlag.

Wenn bei Anwesenheit von Kupfer gleichzeitig auch auf Zink geprüft werden soll, so wird die abfiltrirte blaue ammoniakalische Flüssigkeit zunächst mit wässriger Blausäure bis zur völligen Entfärbung versetzt, darauf etwas klare Schwefelkaliumlösung hinzugefügt und das Ganze nun wohl verstopft längere Zeit ruhig hingestellt — ein bald oder nach einiger Zeit eintretender weisser Niederschlag verräth die gleichzeitige Anwesenheit von Zink.

Acetum purum.

(loco Aceti destillati s. stillatitii. Reiner oder destillirter Essig.)



Klare farblose Flüssigkeit von reinem säuerlichen Geruch und saurem Geschmacke, nach der Neutralisation mit Aetzammoniak beim Zusatze von etwas Eisenchloridlösung sich röthlich färbend, nahehin $4\frac{1}{4}\%$ wasserleere Essigsäure enthaltend.

Charakteristische Kennzeichen.

a. Wärme: ohne allen Rückstand flüchtig.

Verhalten
gegen
Reagentien.

- b. Gebrannte Magnesia }
c. Schwefelwasserstoff } wie bei Acetum.
d. Chlorbaryumlösung } das Präparat darf dadurch keine Trübung
e. Höllesteinlösung } erleiden.

f. Uebermangansaures Kali: man versetzt in einem Kelchglase 25—30 C. C. von dem Essig mit 1—2 Tropfen von einer Lösung von übermangansaurem Kali ($\frac{1}{1000}$ enthaltend) — das Präparat muss eine röthliche Färbung annehmen und weder alsbald (bei Anwesenheit von Aldehyd und ebenso von Empyreuma), noch innerhalb einiger Minuten (bei Anwesenheit von Weingeist) eine Entfärbung eintreten.

Aldehyd und Weingeist können besonders in einem Präparate vorkommen, welches nach der alten Weise durch Destillation von rohem Essig ohne Beseitigung des zuerst überdestillirten Antheils gewonnen worden. Eine specielle Prüfung kann nach vorgängiger Neutralisation mit gebrannter Magnesia in der bei Acetum angegebenen Weise ausgeführt werden. Aldehyd lässt sich ausserdem noch speciell dadurch erkennen, dass man etwa 30 C. C. von dem Präparate mit Aetzkalilauge bis zur starken alkalischen Reaction versetzt und die Mischung bis nahe zum Sieden erhitzt — bei Anwesenheit von Aldehyd entsteht eine mehr oder weniger gelbe oder bräunliche Färbung. Empyreuma ergiebt sich speciell durch den Geruch und Geschmack des mit gebrannter Magnesia neutralisirten und vom Ueberschuss der letzteren abfiltrirten Präparats.

Acetum pyroxylicum crudum.

(Acetum Ligni empyreumaticum crudum. Roher Holzessig.)

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Eine mehr oder weniger dunkelbraune Flüssigkeit von säuerlichem und gleichzeitig theer- und rauchähnlichem Geruch und Geschmack. Die Sauerheit wird wesentlich durch Essigsäure bedingt und kann quantitativ durch Neutralisation mit einer Lösung von reinem kohlen-saurem Natron von bekanntem Gehalt ermittelt werden. Wird etwas von der neutralen oder schwach alkalischen Flüssigkeit in einem dünnen Porzellanschälchen mit echter Porzellanglasur abgedunstet und der Rückstand allmählig bis zur vollständigen Verkohlung erhitzt, so darf in letzter Instanz kein plötzliches Verglimmen sich wahrnehmen lassen, welches auf Salpetersäure hinweisen würde. Der erkaltete und mit Wasser aufgenommene kohlige Rückstand muss ein Filtrat geben, welches mit offic. reiner Salpetersäure übersättigt und in einzelnen Antheilen mit Chlorbaryumlösung und mit Höllesteinlösung geprüft in beiden Fällen keine oder doch nur eine sehr geringe Fällung erleidet — gegenfalls ist das Präparat schwefelsäure- oder salzsäurehaltig. — Wird der übrige Theil der obigen neutralen Flüssigkeit in einer mehr tiefen als flachen Porzellanschale eingetrocknet, darauf über der Weingeistlampe behutsam bis zum Schmelzen erhitzt, dabei eine kurze Weile erhalten, dann erkalten gelassen, mit etwas Wasser aufgenommen, mit verdünnter reiner Schwefelsäure schwach angesäuert, filtrirt und das fast farblose Filtrat mit Eisenchloridlösung geprüft, so färbt es sich roth (Nachweis der Essigsäure.)

Prüfung auf
Metalle.

Soll der rohe Holzessig zum Conserviren von Fleisch benutzt werden, so ist eine Prüfung desselben auf schädliche Metalle nothwendig. Zu diesem Behufe werden in einem Setzkolben von passender Grösse 200—400 Grmm. davon mit einem gleichen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers versetzt, der Kolben wird mit einem Korke verschlossen und zur Ablagerung des entstehenden Niederschlages

durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit von dem Bodensatz behutsam abgessen, letzterer in einem kleinen Filter gesammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgesüsst und endlich, nachdem das Filter mit einem Glasstabe durchstoichen worden, mittelst der Spritzflasche in einen kleinen Kolben eingespült. Man giebt etwas Kalium- oder Natriumsulphydratlösung zu, schüttelt, filtrirt wiederum ab und süsst den Rückstand im Filter mit Schwefelwasserstoffwasser aus, bis das Abfliessende nicht mehr alkalisch reagirt. Das alkalische Filtrat nebst Aussüsstflüssigkeit wird in ein Kölbchen mit flachem Boden abfliessen gelassen, mit reiner Salzsäure angesäuert und behufs der Ablagerung des entstehenden Niederschlages (α) bei Seite gestellt. Der von der alkalischen Flüssigkeit nicht aufgenommene und in dem Filter zurückgebliebene Antheil des Niederschlages wird, nachdem das Filter mit einem Glasstabe durchstoichen worden, in ein Schälchen eingespült und damit behufs der Prüfung auf Blei, Kupfer und Zink, wie bei Acetum S. 5 angegeben, verfahren.

Es erübrigt nun noch, den durch Salzsäure in der alkalischen Flüssigkeit veranlassten Niederschlag (α) auf Arsengehalt (Polytechn. Centralblatt 1858. S. 217) zu prüfen. Zu diesem Behufe wird der Niederschlag nach Abgiessen der überstehenden sauren Flüssigkeit in einem kleinen Filter gesammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser sorgfältig ausgesüsst, darauf aus dem durchstoichenen Filter mittelst der Spritzflasche in ein Porzellanschälchen eingespült, darin im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand mit concentrirter reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) übergossen und letztere in gelinder Wärme darüber abgedunstet. Der gelbliche Rückstand wird mit einer Auflösung von kohlen-saurem Natron behutsam bis zur alkalischen Reaction versetzt, von Neuem eingetrocknet, darauf mit etwa gleichviel oder etwas mehr von einer Mischung aus gleichen Theilen wasserleeren kohlen-sauren und salpetersauren Natrons vermischt, das Gemisch scharf getrocknet und in einem Porzellantiegel (ist der Betrag des Gemenges nur gering, so kann die Schmelzung auch in dem Schälchen geschehen) über der Weingeist- oder Gaslampe allmählig bis zum Schmelzen erhitzt. Die erkaltete Masse wird dann unter gelindem Erwärmen mit Wasser aufgenommen, etwas Salmiak hinzugegeben, filtrirt und das Filtrat mit ammoniakalischer Bittersalzlösung versetzt. Ist nach Verlauf von 12 Stunden kein krystallinischer weisser Niederschlag entstanden, so war in dem also behandelten Absatze (α) kein Schwefelarsen enthalten, und derselbe bestand nur aus organischer Substanz mit Schwefel gemengt. Gegenfalls kann der Niederschlag kaum etwas Anderes als arsensaure Ammon-Magnesia sein und muss nach dieser Richtung hin näher geprüft werden. Zu diesem Behufe wird derselbe in einem kleinen Filter gesammelt, mit verdünntem Salmiakgeist (1:3) ausgesüsst, darauf durch Uebergiessen des Filters mit erwärmter verdünnter Essigsäure (sogenanntem destillirten Essig) aus diesem hinweggenommen, die in ein Schälchen abgeflossene Flüssigkeit abgedunstet und die Hitze allmählig bis nahe zum Glühen gesteigert. Der geringe trockene Rückstand wird mit etwas Magnesit und Cyankalium gemischt, das Gemenge abermals sehr scharf getrocknet, in ein kleines Reductionskölbchen (Fig. 6) gefüllt und darin allmählig bis zum Glühen erhitzt — vorhandenes Arsen giebt sich nun unzweifelhaft durch Bildung eines metallischen Anflugs (a) zu erkennen. — Oder man nimmt den im Filter befindlichen Magnesianiederschlag, anstatt mit verdünnter Essigsäure, mit erwärmtem schwefelsäurehaltigen Wasser auf, lässt in ein Porzellanschälchen abfliessen, giebt ein wenig wässrige schwefelige Säure oder schwefligsaures Natron hinzu, dampft im Wasserbade bis nahe zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit offic. reiner Salzsäure auf, giebt die Lösung in einen kleinen Destillirkolben, destillirt unter Anwendung des in Fig. 4 S. 3 dargestellten Apparates den grössten Theil der Flüssigkeit ab und giesst nach Beendigung der Desfillation den Inhalt des Recipienten in ein anderes Gefäss ein, worin ein gleiches Volum oder mehr klares gutes Schwefelwasserstoffwasser enthalten. Eine hierbei eintretende gelbe Färbung und ein nach längerer Zeit angesammelter ähmlicher Niederschlag giebt die Anwesenheit von Arsen unzweideutig zu erkennen.

Prüfung auf
Arsen.

Fig. 6.



Acetum pyroxylicum rectificatum.

(Acetum Ligni empyreumaticum rectificatum. Rectificirter Holzessig.)

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose (wenn frisch bereitet) oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von brenzlich-säuerlichem Geruch und Geschmack, beim Zusammenbringen mit kohlen-säurem Alkali starkes Aufbrausen veranlassend und beim Vermischen der neutralisirten Flüssigkeit mit wenig Eisenchloridlösung eine dunkelbraunrothe Mischung liefernd. — Der Säuregehalt kann in derselben Weise wie bei Acetum mittelst offic. kohlen-saurer Kalilösung quantitativ ermittelt werden.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: auf Platinblech getropft und erwärmt, ohne unbrennlichen Rückstand verschwindend — gegenfalls sind feuerbeständige Einnengungen vorhanden.

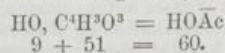
b. Chlorbaryum

c. Salpetersaures Silberoxyd } in aufgelöster Form zwei einzelnen Proben von der Säure zugesetzt, dürfen sogleich keine Trübung veranlassen (Schwefelsäure, Salzsäure).

d. Schwefelwasserstoffwasser darf keine Reaction veranlassen.

Acidum aceticum.

(Acidum aceticum concentratissimum, Acetum acerrimum s. glaciale. Concentrirteste Essigsäure, Essigsäurehydrat, Eisessig.)



Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose Flüssigkeit von sehr starkem, stechend saurem Geruche, in niederer Temperatur (nahehin + 8° C.) zu einer blätterig krystallinischen Masse erstarrend, mit Wasser mischbar, beim Erhitzen in einem Schälchen entzündliche Dämpfe liefernd, giebt nach der Neutralisation mit einem wässrigen Alkali beim Zusatze von Eisenchloridlösung eine dunkelrothe Flüssigkeit; entwickelt, mit einer Mischung aus gleichviel starkem Weingeist und reiner concentrirter Schwefelsäure erwärmt, den charakteristischen Geruch nach Essigäther.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: einige Tropfen auf Platinblech erwärmt verdampfen ohne wahrnehmbaren Rückstand — gegenfalls sind feuerbeständige Gemengtheile vorhanden.

b. Gebrannte Magnesia: man übergießt in einem Kölbchen 1 Grmm. gebrannte Magnesia zunächst mit ungefähr der 6fachen Menge (6 C. C.) warmen Wassers, fügt darauf 3 Grmm. von der Essigsäure zu, schüttelt eine kurze Weile und filtrirt — es darf nur sehr wenig von der Magnesia ungelöst zurückbleiben und das Filtrat keinen brennlichen Geruch erkennen lassen.

c. Nelkenöl: man giebt 4–6 Tropfen von der Säure in einen kleinen Probeylinder und tröpfelt darauf ebensoviel Nelkenöl hinzu — die Mischung muss homogen erscheinen, gegenfalls ist der Wassergehalt erheblich grösser als 16%.

Das reine Essigsäurehydrat (HO $\bar{\text{A}}\text{c}$) enthält nur 15% Wasser, wird aber in nicht dicht verschlossenen Gefässen und bei öfterem Öffnen derselben leicht

wasserreicher, daher in solcher Integrität nicht wohl aufzubewahren. Die Ph. austr. gestattet einen Wassergehalt von nahe 18,4% (= 96% Säurehydrat; spec. Gew. = 1,0644 bei 15° C. nach Oudemans.) Das reine Hydrat siedet zwischen 117 und 118° C., besitzt bei 15° C. ein spec. Gew. = 1,0553, welches aber auch einer Säure zukommt, die nur 41% Säurehydrat enthält (Oudemans). Bei allmählichem Zusatze von Wasser findet anfangs eine Erhöhung, dann eine Verminderung des spec. Gew. statt, so dass aus letzterem allein der Säuregehalt einer wässerigen Essigsäure nicht wohl unmittelbar erschlossen werden kann. Dies geschieht aber leicht durch Ermittlung der neutralisirenden Wirksamkeit, gegenüber einer alkalischen Flüssigkeit von bekannter Stärke (so z. B. die officinelle Lösung von kohlen saurem Kali, wovon, bei einem spec. Gew. = 1,34 bei 15° C., 207 gleich sind 60 Essigsäurehydrat, deren daher zur Neutralisation irgend einer Menge Essigsäure verbrauchte Quantität durch 3,45 getheilt die in dieser Essigsäure enthaltene Menge Essigsäurehydrates ergibt). — Noch eine andere Bestimmungsweise besteht darin, dass man in einem Becherglase, worin bereits etwas Wasser enthalten, eine beliebige Menge von der Säure abwägt, mit reinem kohlen sauren Baryt, welchen man vorher mit etwas Wasser zu einer homogenen Milch angerührt hat, digerirt, dann filtrirt, nach vollständigem Aussüssen des Filters das gesammte neutrale Filtrat heiss mit verdünnter Schwefelsäure ausfällt und den entstandenen schwefelsauren Baryt dem Gewichte nach bestimmt. Zu diesem Behufe wird letzterer sorgfältig in ein vorher benässes Filter eingespült, mit Wasser ausgesüsst, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt, darauf scharf getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 1,933 getheilt, ergibt die entsprechende Menge Essigsäurehydrats. (Man vergl. übrigens die vortreffliche Arbeit von A. C. Oudemans: Ueber das specif. Gewicht der Essigsäure und ihrer Gemische mit Wasser. Bonn 1866.)

Ermittlung
des Säure-
gehalts.

d. Schwefelwasserstoffwasser: man giebt in ein Arzneiglas etwa 30 Grmm. (30 C. C.) gutes klares Schwefelwasserstoffwasser, fügt dann dazu 8—10 Grmm. oder nahehin 10 C. C. von der Säure und verschliesst das Glas mit einem Korke — es darf weder eine weisse noch eine farbige Trübung eintreten. Die erstere würde auf schwefelige Säure, die letztere auf metallische Verunreinigungen hinweisen.

Prüfung auf
Verunreinigungen.

e. Chlorbaryum: man giesst etwas destillirtes Wasser in ein Reagirglas, fügt einige Tropfen aufgelöstes Baryumsalz hinzu und darauf von der fraglichen Säure — es darf weder unmittelbar eine Trübung (Schwefelsäure) eintreten, noch auch bei nachherigem Zusatze von schwefelsäurefreiem Chlorwasser (schwefelige Säure).

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

g. Schwefelsaures Eisenoxydul: man versetzt in einem Kelchglase etwas von der Säure mit einem gleichen Volum oder mehr von einer concentrirten Eisenvitriollösung und lässt dann behutsam reine concentrirte Schwefelsäure einfließen — es darf an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine farbige Zone sich zeigen, welche auf die Anwesenheit von Salpetersäure hinweisen würde.

Letzteres könnte z. B. der Fall sein, wenn die Säure mit Anwendung von bei der Bereitung von Salpetersäure gewonnenem sauren schwefelsauren Kali bereitet und nicht rectificirt worden.

Durch Rectification mit einer angemessenen Menge wasserleeren essigsauren Natrons kann überflüssiges Wasser, welches die Mischbarkeit mit Nelkenöl beeinträchtigte, durch Rectification mit einer geringern Menge desselben Salzes können Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, wenn die eine oder die andere dieser Säuren anwesend ist, leicht beseitigt werden. Um vorhandene schwefelige

Reinigung.

Säure zu entfernen, giebt man in die betreffende Säure feines zerriebenes saures chromsaures Kali in kleinen Portionen zu, bis eine rothgelbe Färbung dauernd eintritt und rectificirt dann. Durch das letztere Mittel wird auch vorhandenes Empyreuma beseitigt, wenn zu der gelbrothen Mischung nachträglich noch etwas reine concentrirte Schwefelsäure zugetröpfelt, und nach längerer Zeit die Rectification vorgenommen wird.

Acidum
chloraceticum.

Von den aus der Einwirkung trockenen Chlors auf Essigsäurehydrat unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen (vgl. R. Hoffmann in *Liebig's Ann. der Ch. u. Pharm.* B. CIL. S. 1.) oder bei Gegenwart von Jod (vergl. H. Müller a. a. O. B. CXXXIII. S. 156) hervorgehenden gechlorten Essigsäuren (Chem. Apothekerbuch 1867. S. 276) ist in neuerer Zeit die Dichloressigsäure oder vielmehr ein Gemenge derselben mit Monochloressigsäure unter dem Namen Acidum chloraceticum ($\text{HO}, \text{C}^2[\text{HCl}]^2\text{O}^2$) als Aetzmittel empfohlen worden und wird auch zu diesem Behufe in den Handel gebracht. Das Präparat erscheint bei niedriger Temperatur als eine erstarrte weisse krystallinische, bei mittlerer Temperatur als eine halbflüssige krystallinische Masse, riecht schwach nach Essigsäure, wirkt höchst aetzend auf die Haut, ist in Wasser leicht löslich, sehr hygroskopisch und zerfließt in undichten Gefässen. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer, wird durch Höllesteinlösung nicht getrübt. Wird aber etwas von der wässrigen Lösung mit einer Auflösung von kohlen saurem Natron übersättigt und erwärmt, darauf mit Salpetersäure angesäuert und nun mit Höllesteinlösung versetzt, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von Chlorsilber.

Acidum aceticum dilutum.

(Acetum concentratum. Verdünnte Essigsäure, concentrirter Essig.)

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

Charakteristische
Kennzeichen.

Klare farblose Flüssigkeit von reinem, angenehm saurem Geruche, welche nach der Neutralisation mit reinem Alkali durch hinzugefügtes Eisenchloridlösung roth gefärbt wird, mit einem gleichen Volum von einer Mischung aus gleichen Gewichtstheilen starken Weingeistes und concentrirter Schwefelsäure erwärmt den Geruch nach Essigaether ausgiebt.

Specificisches Gewicht: = 1,038 bei 15° C. (Ph. Bor.) = 1,040 bei 15° C. und = 1,037 bei + 20° C. nach Oudemans; 24,6 % wasserleerer Essigsäure oder 29 % Essigsäurehydrat enthaltend.

Anderer Pharmakopöen weichen in dieser Beziehung von der preuss. Pharmakopöe ab. Ph. Germ. fordert 25 % (spec. Gew. = 1,040), Ph. Austr. 20, 4 % (spec. Gew. = 1,0285), Ph. Brit. 33 % (spec. Gew. = 1,0447) Säurehydrat.

Prüfung.

a. Wärme: wie bei Acidum aceticum.

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

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

Ein Arsengehalt kann daher rühren, dass die zur Austreibung der Essigsäure verwandte Schwefelsäure arsenige Säure enthielt, welche bei selten fehlendem Gehalte des essigsäuren Alkalis an Chloralkalimetall in Chlorarsen sich umsetzt, als solches überdestillirt und so das Destillat verunreinigt.

d. Chlorbaryum: zu einer kleinen Probe des Essigs werden einige Tropfen der Lösung des Baryumsalzes zugefügt — die Mischung muss vollkommen klar bleiben, eine weisse Trübung würde die Anwesenheit von Schwefelsäure zu erkennen geben.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Die Abwesenheit von Schwefelsäure beweist mehrentheils auch die Abwesenheit von schwefeliger Säure, da letztere beim Zutritte der Luft so leicht in erstere übergeht. Um jedoch bei Anwesenheit von Schwefelsäure speciell auch schwefelige Säure zu erkennen, wiederholt man den vorstehenden Versuch in etwas grösserem Maassstabe und mit Anwendung eines nach geschehener Mischung mittelst eines Korkes zu verschliessenden Glases. Nachdem die anfangs trübe Flüssigkeit sich vollkommen geklärt, giesst man dieselbe in schwefelsäure-freies Chlorwasser ab — es darf keine Trübung eintreten; eine abermalige Abscheidung von schwefelsaurem Baryt würde aber unzweideutig die Mit-anwesenheit von schwefeliger Säure beweisen, welche in Wechselwirkung mit dem Chlorwasser zu Schwefelsäure sich umgesetzt.

e. Salpetersaures Silberoxyd: man verfährt wie unter d, aber mit Anwendung von aufgelöstem Silbersalz. Es darf keine Trübung eintreten, gegenfalls weist ein weisser käsiger Niederschlag auf Salzsäure hin; auch darf die silberhaltige Mischung durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser keine Schwärzung (Abscheidung metallischen Silbers) erleiden, was die Gegenwart irgend einer reducirenden organischen Substanz (Aldehyd, Ameisensäure, Emyreuina) andeuten wird.

Die Anwesenheit einer Substanz der letzteren Art ergibt sich auch sogleich daraus, dass beim Eintröpfeln einer verdünnten ($\frac{1}{1000}$) Lösung von übermangansaurem Kali in solche Essigsäure die Farbe der genannten Lösung sogleich verschwindet; vorausgesetzt allerdings die Abwesenheit von schwefeliger Säure.

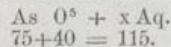
f. Schwefelsaures Eisenoxydul: man giebt 10 Grmm. oder 10 C. C. von dem Präparate in ein Kelchglas, löst etwa $\frac{1}{2}$ Grmm. reines schwefelsaures Eisenoxydul darin auf, und lässt dann nahehin ein gleiches Volum reiner concentrirter Schwefelsäure behutsam einfliessen — es darf an der Grenze beider Flüssigkeiten keine röthlich gefärbte Zone sich zeigen, gegenfalls ist das Präparat salpetersäurehaltig.

Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure (gleichzeitig auch die etwa vorhandenen metallischen Verunreinigungen) werden durch Rectification über eine angemessene Menge essigsäuren Natrons, schwefelige Säure durch Rectification mit einem Zusatz von etwas gepulvertem chromsauren Kali beseitigt. Vorhandenes Emyreuina — in dem concentrirten Essig des Handels selten fehlend, daher auch solcher eine eingetröpfelte verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali ($\frac{1}{1000}$ Salz enthaltend) sehr schnell entfärbt, aber am unzweideutigsten nach der Neutralisation mit gebrannter Magnesia erkennbar — kann durch Digeriren mit frisch ausgeglühter grobgepulverter Holzkohle, woraus das feine Pulver entfernt worden, und Rectification des Filtrats beseitigt werden. Die Kohle behält jedoch viel Säure zurück, es ist daher die Anwendung von rohem trockenem mangansauren Kali, welches man in sehr kleinen Antheilen zusetzt, bis eine dauernde rothe Färbung sich zeigt, vorzuziehen.

Reinigung.

Acidum arsenicum.

(Acidum arsenicicum. Arsensäure.)



Weisse poröse Masse oder, wenn zerrieben, weisses Pulver, kann aber auch nach vorgängiger Schmelzung als eine durchscheinende glasige Masse sich darstellen, und ist in diesem letztern Falle wasserfrei. In

Charakteristische Kennzeichen.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Wasser langsam, aber sehr reichlich löslich, in feuchter Luft sogar zerfließlich. Wird etwas von der trocknen Säure in einem schmalen Reagircylinder von nicht allzudünnem Glase, welchen man, um das Zurückfließen der Feuchtigkeit zu hindern, fast horizontal hält, allmählig bis zum Glühen erhitzt, so entweicht zunächst Wasser, dann schmilzt die Säure und zerfällt endlich in arsenige Säure, welche aufsublimirt, und farbloses Sauerstoffgas, so dass ein glimmender Spahn, innerhalb der Mündung des Cylinders gehalten, sich entflammt. Hat man bei Anstellung dieses Versuchs, nach Austreibung und Entfernung des Wassers, die Probe mit einigen frisch ausgeglühten Kohlensplitterchen bedeckt und erhitzt, hierauf von Neuem in der Weise, dass zunächst die Kohle und dann die Probe glühend werden, so wird auch metallisches Arsen aufsublimirt. — Die wässerige Lösung der Arsensäure ist farb- und geruchlos, röthet stark Lackmuspapier, giebt mit Höllensteinlösung einen rothbraunen Niederschlag (arsensaures Silberoxyd), welcher beim Zusatze von Salpetersäure verschwindet und bei nachherigem Zusatz von Ammoniak wieder erscheint; hatte man anfangs viel Salpetersäure zugefügt, so erscheint der Niederschlag nicht wieder, weil derselbe auch in einer Lösung von salpetersaurem Ammon reichlich löslich ist. Die ammoniakalische Lösung des arsensauren Silberoxyds scheidet beim Kochen kein metallisches Silber aus. — Wird von einer wässerigen Arsensäurelösung in Schwefelwasserstoffwasser getropfelt, so entsteht alsbald weder Färbung noch Niederschlag, und ebenso auch nicht bei nachherigem Zusatze von reiner Salzsäure; wird die schwefelwasserstoff- und salzsäurehaltige Mischung durch Eintauchen des Reagircylinders in kochendes Wasser erwärmt, so trübt sich dieselbe nach kurzer Zeit zunächst weiss (Schwefel), dann gelb (Schwefelarsen).

Verhalten
gegen
Reagentien.

a. Wärme: man erhitzt ein Körnchen oder, wenn flüssig, einige Tropfen von der zu prüfenden Säure in freier Luft auf einem Platinblech allmählig bis zum Glühen — es darf kein Rückstand verbleiben, gegenfalls sind feuerbeständige Beimengungen vorhanden.

b. Schwefelwasserstoffwasser: man übergießt in einem Kochfläschchen etwa 0,5 Grmm. von der fraglichen Säure mit 6 C. C. reinem Wasser, erwärmt gelinde bis zur vollständigen Lösung, lässt dann erkalten und fügt das zehnfache Volum guten Schwefelwasserstoffwassers hinzu — es darf alsbald keine gelbe Färbung und bei nachherigem Zusatze von etwas reiner Salzsäure keine gelbe Trübung eintreten — gegenfalls enthält die Arsensäure einen Rückhalt von arseniger Säure.

Wenn die Arsensäure in wässriger Lösung vorliegt, so könnte dieselbe durch Salzsäure (c) und durch Salpetersäure (d), von der Bereitung herrührend, und wohl auch durch Schwefelsäure (e), durch einen Schwefelgehalt der angewandten arsenigen Säure veranlasst, verunreinigt sein, daher eine Prüfung auch nach diesen Richtungen hin unter Umständen wünschenswerth sein dürfte.

c. Man versetzt eine Probe von der wässerigen Säure zunächst mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure, sodann mit einigen Tropfen Höllensteinlösung — es darf keine weisse Trübung sich zeigen.

d. Man versetzt eine andere Probe von der wässerigen Säure in einem Kelchglase mit dem mehrfachen Volum einer concentrirten Eisenvitriollösung und lässt dann behutsam ein gleiches Volum reiner concentrirter Schwefelsäure einfließen — es darf an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeiten keine farbige Zone sich zeigen.

e. Man versetzt eine Probe von der wässerigen Säure zunächst mit etwas reiner Salzsäure und fügt dann von einer verdünnten Chlorbaryumlösung hinzu — es darf keine weisse Trübung eintreten.

Um von einer Flüssigkeit, welche man als eine wässrige Lösung von Arsensäure erkannt hat, den Gehalt an Arsensäure quantitativ zu bestimmen, wägt man in einem tarirten Platinschälchen eine bestimmte Menge davon ab, lässt zunächst in gelinder Wärme eintrocknen, erhitzt dann den Rückstand bis zum beginnenden Glühen, lässt erkalten und wägt. — Man kann auch etwas von der Flüssigkeit in einem Becherglase abwägen, dann mit Aetzammoniak übersättigen und mit einer ammoniakalischen Bittersalzlösung (vgl. unter Magnesia sulfurica) ausfällen. Man lässt durch 12–24 Stunden kalt stehen, filtrirt dann durch ein doppeltes Filter von je gleichem Gewichte, bringt den Niederschlag mit Hilfe von Theilen des Filtrats vollständig auf das Filter, süsst mit verdünntem Salmiakgeist (1:3) aus, lässt bei 105 bis 110° C. anhaltend trocknen und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Das Gewicht des also getrockneten Niederschlags ($\text{AmO} \cdot 2\text{MgO}$, $\text{AsO}_5 + \text{HO}$.) durch 1,652 getheilt ergibt die entsprechende Menge wasserleerer Arsensäure.

Quantitative
Prüfung.

Arsensaure Ammon-Magnesia ist auch mehrentheils die Form, worin man einen bei Prüfung chemischer Präparate auf Arsengehalt mittelst Schwefelwasserstoffs gewonnenen nicht ganz unzweifelhaften oder auch nicht vollkommen reinen Schwefelarsenniederschlag behufs weiterer specieller Prüfung und quantitativer Bestimmung überzuführen sucht. Dieses kann auf verschiedene Weise geschehen: man übergiesst das kleine Filter, worin der durch Schwefelwasserstoff bewirkte Niederschlag gesammelt und durch wiederholtes Uebergiessen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser wohl ausgesüsst worden ist, mit etwas erwärmtem verdünntem Salmiakgeist, lässt in ein kleineres Becherglas abfliessen und dunstet darin das Filtrat im Wasserbade bis zur Trockne ab. Man giebt auf den Rückstand etwas offic. reine Salzsäure, erwärmt und fügt unter fortwährendem Erwärmen tropfenweis von einer wässerigen Lösung von chlorsaurem Kali zu, bis der gelbe Körper verschwunden ist. Man übersättigt hierauf die Lösung mit Aetzammoniak, setzt von einer ammoniakalischen Bittersalzlösung hinzu und stellt durch 24 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich, wenn Arsen vorhanden war, ein krystallinischer Niederschlag von arsensaurem Ammon-Magnesia abgeschieden. — Oder man giebt nach Verdunsten der ammoniakalischen Lösung auf den Rückstand im Becherglase etwas concentrirte reine Salpetersäure (spec. Gew. 1,4), lässt in gelinder Wärme abdunsten, nimmt den Rückstand mit Aetzammoniak auf und setzt von einer ammoniakalischen Bittersalzlösung hinzu. — Oder endlich man lässt die ammoniakalische Lösung in einem Porcellanschälchen abfliessen, dann abdunsten, verreibt hierauf den Rückstand mit etwas (mindestens dem fünffachen) von einem Gemische aus 1 Theil wasserleerem kohlen-sauren Natron und 2 Th. salpetersaurem Natron, erhitzt allmählig bis zum Glühen, lässt dann erkalten, nimmt den Rückstand mit etwas Salmiaklösung auf, filtrirt, wenn nöthig, und giebt ammoniakalische Bittersalzlösung hinzu (wenn die Menge der Mischung nicht ganz wenig beträgt, so ist es rathsam, die Verpuffung des Ganzen nicht auf einmal vorzunehmen, sondern die in dem Schälchen scharf getrocknete und noch warme Mischung portionenweise in einen bis zum Glühen erhitzten kleinen Porcellantiegel allmählig einzutragen).

Ueber-
führung von
Schwefel-
arsen in
arsensaure
Ammon-
Magnesia.

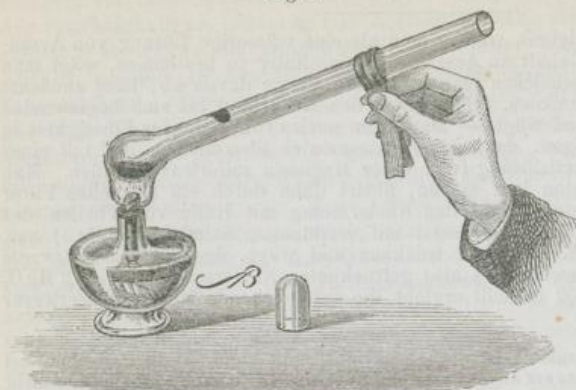
In allen den eben beschriebenen Fällen wird der Magnesianiederschlag nach 24 Stunden in einem tarirten kleinen Filter gesammelt und damit, wie oben angegeben, weiter verfahren. Das Gewicht der bei 105 bis 110° C. getrockneten Verbindung ergibt durch 1,652 getheilt, wie bereits oben angeführt, die entsprechende Menge wasserleerer Arsensäure, durch 1,919 getheilt die arsenige Säure, und durch 2,533 das reine Arsen.

Das Vorhandensein von Arsensäure in dem eben beschriebenen Magnesianiederschlag ergibt sich speciell und unzweifelhaft aus nachstehendem Verhalten: Mit verdünnter Höllesteinlösung benetzt, färbt er sich braunroth durch Bildung von arsensaurem Silberoxyd. — Wird etwas davon in einem dünnen Porcellanschälchen allmählig bis nahe zum Glühen erhitzt, der Rest nach dem Erkalten mit etwas Magnesit und Cyankalium verrieben, die Mischung hierauf nochmals sehr scharf getrocknet und in einem Reductionskölbehen (Fig. 7) geglüht, so giebt es ein Sublimat von metallischem Arsen. — Wenn der Magnesianiederschlag so wenig beträgt, dass er nicht wohl ohne Verlust aus dem Filter unmittelbar herausgenommen werden kann, so übergiesst man das Filter mit erwärmter, stark verdünnter Essigsäure lässt die Flüssigkeit in ein Schälchen abfliessen, darauf darin vollständig abdunsten, und verfährt mit dem Rückstande dann weiter wie im Vorhergehenden. — Auch durch Uebergiessen des

Deren
Erkennung
als solche.

Filters mit erwärmter stark verdünnter Schwefelsäure kann der Niederschlag gelöst werden. Die Lösung giebt beim Eintröpfeln von ammoniakalischer Höllesteinlösung einen rothen

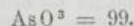
Fig. 7.



destilliren (vgl. S. 3 Fig. 4) und das Destillat mit einem gleichen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers vermischen. Durch solche Behandlung ist die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt und letztere in Chlorarsen übergeführt worden, welches überdestillirt und durch den Schwefelwasserstoff sofort in Schwefelarsen verwandelt wird.

Acidum arseniosum.

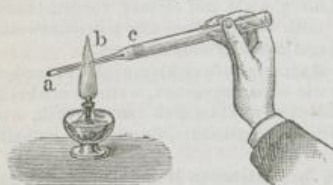
(Acidum arsenicosum, Arsenicum album. Arsenige Säure, weisser Arsenik.)



Charakteristische Kennzeichen.

Weisse, glasige oder porcellanartige dichte Masse, oder ein weisses sandig anzufühendes Pulver, wovon ein Körnchen auf eine glühende Kohle gelegt, unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruchs sich verflüchtigt. Wird ein kleines, wenn nur irgend fassbares Körnchen davon in einer an einem Ende verschlossenen möglichst engen, 2–3 Zoll langen Glasröhre (Fig. 4) mit einigen frisch ausgeglühten Kohlensplitterchen bedeckt, über

Fig. 8.



der Weingeistflamme erhitzt, und zwar in der Weise, dass man zunächst die Kohle zum Glühen bringt und dann schnell das Pröbchen erhitzt, so erscheint alsbald oberhalb der erhitzten Stelle ein grauschwarzer metallischglänzender Ring, welcher nach dem Abschneiden des verschlossenen Röhrenendes mittelst einer kantigen Feile, durch Erhitzen sich verdampfen und heraustreiben lässt unter Verbreitung von Knoblauchgeruch. — Für sich allein in einem schmalen Reagireylinder erhitzt, sublimirt die arsenige Säure vollständig, ohne vorher zu schmelzen; das Sublimat ist krystallinisch und lässt, mit der Lupe betrachtet, deutlich Oktaëder und Tetraëder erkennen. — Vom Wasser wird die arsenige Säure nur schwierig benetzt und auch nur sehr langsam gelöst, besser geht die Lösung in der Wärme vor sich. Die durch längere Digestion von arseniger Säure mit einer zur Lösung des Ganzen unzureichenden Menge Wassers gewonnene

Niederschlag von arsen-saurem Silberoxyd. In einen in Thätigkeit befindlichen Marsh'schen Apparat eingetragen, ruft sie die Entstehung von Arsenwasserstoff hervor, welcher dem Wasserstoffgas die bekannten Eigenschaften ertheilt. — Endlich kann man auch den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure lösen, die Lösung nach vorgängigem Zusatze von etwas wässriger schwefeliger Säure oder schwefeligsaurer Natron abdunsten, den Rückstand mit offic. reiner Salzsäure aufnehmen, ab-

und gänzlich wieder erkaltete Lösung enthält etwa $\frac{1}{40}$ bis $\frac{1}{30}$, nach längerer Zeit aber weit weniger davon. Die klar abgegossene Flüssigkeit ist farb-, geruch- und fast auch geschmacklos. Sie wird durch Schwefelwasserstoffwasser gelb gefärbt, sogleich aber nicht gefällt, letzteres geschieht aber, wenn nachträglich einige Tropfen Salzsäure zugesetzt werden. Färbung und Niederschlag verschwinden schnell beim Zusatze von Salmiakgeist. — Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd veranlasst in der wässerigen Lösung der arsenigen Säure keine Fällung, giebt man aber nachträglich behutsam tropfenweis Salmiakgeist hinzu, so entsteht ein schöner dottergelber Niederschlag (arsenigsaurer Silberoxyd), welcher durch weiteren Zusatz von Salmiakgeist gelöst wird. Kocht man nun die ammoniakalische Mischung, so überkleiden sich die Wandungen des Cylinders mit metallischem Silber (Unterschied von dem unter gleichen Umständen entstehenden ähnlichen phosphorsauren Silberoxydniederschlag).

Die compacte arsenige Säure kann nicht leicht verfälscht sein (kann aber unter Umständen 1—2 Proc. antimonige Säure enthalten, vgl. Chem. Centralblatt. 1860. S. 702), wohl aber die im Handel als Pulver vorkommende (das sogenannte Giftmehl). Dies kann erkannt werden durch Prüfung des Verhaltens beim Erhitzen einer kleinen Probe auf Platinblech über der Weingeistlampe in freier Luft — die Probe muss ohne vorangehende Schmelzung, ohne Rückstand verdampfen — und beim Kochen mit verdünnter Kalilösung — die Auflösung muss vollständig vor sich gehen. Die gewonnene alkalische Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, aber bei nachherigem Zusatz von Salzsäure entsteht ein gelber Niederschlag.

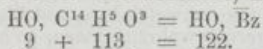
Prüfung.

Man kann diesen gelben Niederschlag (Schwefelarsen) sehr leicht in metallisches Arsen überführen, wenn man denselben in einem Filter sammelt, mit Wasser auswäscht, darauf durch Uebergießen des Filters mit erwärmtem verdünntem Salmiakgeist in ein Schälchen einspült, die Flüssigkeit abdunstet, den Rückstand mit etwas Magnesit abreibt, Cyankalium zumischt, die Mischung sehr scharf trocknet, dann in einem schmalen Reagirzylinder oder Kölblen (vgl. Fig. 7) einträgt und allmählig bis zum Glühen erhitzt — unter Bildung von Rhodankalium wird metallisches Arsen abgeschieden, welches aufsublimirt.

In Betreff der Ermittlung von arseniger Säure, überhaupt von Arsen, in organischen Gemengen vgl. Die Prüfung chemischer Gifte etc. 1867. S. 102 u. ff.

Acidum benzoicum.

(Flores Benzoës. Benzoëssäure, Benzoëblumen.



Voluminöses Haufwerk von schneeweissen oder wenig gelblichen, zarten, schuppigen oder auch nadelförmigen Krystallen von angenehmem Benzoëgeruch, (das officinelle Präparat), zum Husten reizend, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, ebenso in Weingeist, Aether und Aceton reichlich löslich.

Charakteristische Kennzeichen.

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

Für technische Zwecke ist dies übrigens gleichgültig, daher auch für solche Zwecke, weil billiger, wohl ausschliesslich nur aus Harn gewonnen oder mittelst Naphthalins producirt Benzoëssäure benutzt wird.

Verhalten
gegen
Reagentien.

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

c. Wasser: man übergiesst in einem Reagircylinder oder Kochfläschchen etwa 2 Decigramm. mit 10 C. C. destillirtem Wasser und erwärmt bis zum Sieden — die Lösung muss vollständig vor sich gehen, und die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Krystall-Brei erstarren, beim Erhitzen aber wieder klar werden.

d. Kalkwasser: man giesst ein Kelchglas zu $\frac{3}{4}$ mit gutem Kalkwasser voll und fügt etwas von der vorerwähnten heissen Lösung hinzu — es darf keine Trübung (Oxalsäure) eintreten.

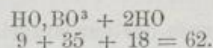
e. Uebermangansaures Kali: man versetzt den übrigen Theil der vorerwähnten heissen Lösung mit einigen Tropfen reiner Salzsäure und darauf allmählig mit einem gleichen Volum einer Lösung von übermangansaurem Kali ($\frac{1}{1000}$ enthaltend) — die Mischung behält von Anfang an die Farbe bei und lässt zuletzt beim Erhitzen keinen Geruch nach Bittermandelöl wahrnehmen. Tritt aber das Gegentheil ein, d. h. verschwindet sogleich alle Farbe und wird beim Kochen der Geruch nach Bittermandelöl wahrgenommen, so weisen beide Erscheinungen, besonders die letztere (denn die erstere könnte auch durch einen Gehalt von empyreumatischem Oele hervorgerufen sein), auf die Anwesenheit von Zimmtsäure hin. Die Prüfung auf Zimmtsäure kann auch auf die Weise ausgeführt werden, dass man zu dem Reste der heissen Lösung der fraglichen Benzoësäure zunächst einige Tropfen Schwefelsäure, darauf ein wenig Bleihyperoxyd zufügt und erwärmt.

Prüfung
des Benzoë-
harzes.

Anm. Die Herren Kolbe und Lautemann haben zuerst auf das gleichzeitige Vorkommen von Benzoësäure und Zimmtsäure in mancher Benzoësorte (besonders in der Sumatra-Benzoë) aufmerksam gemacht. Will man sich rasch vergewissern, ob ein Benzoëharz Zimmtsäure enthält oder nicht, so kocht man eine vorher zerriebene Probe (3—4 Grmm.) davon mit etwas dünner Kalkmilch, filtrirt heiss, versetzt dann mit Salzsäure und schliesslich mit übermangansaurem Kali, oder mit einigen Tropfen Schwefelsäure und Bleihyperoxyd. Ist in letzterer Instanz kein Bittermandelölgeruch wahrzunehmen, so enthält das Harz keine Zimmtsäure, und umgekehrt (Liebig's Ann. d. Ch. u. Ph., Bd. 119, S. 141).

Acidum boricum.

(Acidum boracicum, Sal sedativus Hombergi. Bor-oder Boraxsäure.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Kleine, farblose, blätterige oder schuppige Krystalle, perlmutterglänzend und fettig anzufühlen. Auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzend; wird das Geschmolzene nach dem Erkalten mit etwas Weingeist übergossen und letzterer dann entzündet, so erscheint die Flamme, besonders am Saume und kurz vor dem Ver-

löschen, schön grün gefärbt. Im Wasser ziemlich reichlich löslich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche Lackmuspapier röthet und Curcumpapier bräunlich roth färbt. Auch in Weingeist löslich.

a. Wasser und Weingeist: man übergiesst in einem Reagir-cylinder etwa 1 Grmm. mit der fünffachen Menge Wasser und erwärmt. Die Lösung muss vollständig vor sich gehen und beim Eintröpfeln in höchst rectificirten Weingeist darf weder Trübung noch Fällung stattfinden — gegenfalls sind fremde, in Wasser und Weingeist unlösliche Substanzen beigemischt.

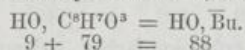
Prüfung.

b. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt (oder Chlorbaryum): man vertheilt etwas von der wässerigen Lösung in zwei Probireylinder, worin vorgängig etwas Wasser gegossen worden, und setzt dann zu der einen Probe einige Tropfen aufgelösten Silbersalzes, zu der andern in gleicher Weise von der Lösung des Baryumsalzes — es darf in beiden Fällen keine Trübung eintreten.

Die im Handel vorkommende rohe Borsäure entspricht natürlicherweise den vorstehenden Anforderungen nicht und ist stets durch fremde mineralische Substanzen, besonders Schwefelsäure-Verbindungen mehr oder weniger verunreinigt. Bei der Behandlung mit der 10fachen Menge höchst rectificirten Weingeistes in der Wärme bleiben diese fremden Einnengungen zurück, und es kann aus deren Betrag die grössere oder geringere Reinheit der betreffenden rohen Säure leicht gefolgert werden.

Rohe
Borsäure.

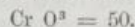
Acidum butyricum. (Buttersäure.)



Farblose wasserhelle Flüssigkeit von durchdringendem sauren Geruche nach Essigsäure und ranziger Butter zugleich; mit Wasser mischbar und diesem eine starke saure Reaction ertheilend. Wird in einem Reagir-cylinder zu einem unmittelbar bereiteten Gemisch aus gleichen Gewichtstheilen starken Weingeists und concentrirter Schwefelsäure dem Volum nach ebensoviel von der Säure zugesetzt und die Mischung durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser erwärmt, so entsteht Buttersäureaether, welcher leicht an dem angenehmen Obstgeruch erkennbar ist und sich beim Zusatze von Wasser zu dem Gemisch auf der Oberfläche abscheidet. — Die concentrirteste Buttersäure, in der Zusammensetzung der obigen Formel entsprechend, besitzt ein spec. Gewicht = 0,976 bei + 15° C. und siedet zwischen 160 und 164° C. Ein grösserer Wassergehalt erhöht das spec. Gewicht und erniedrigt den Siedpunkt. Wird etwas von solcher wasserhaltigen Säure in einen Reagir-cylinder gegossen und werden dann einige erbsengrosse Stücke trockenen (nicht geschmolzenen) reinen Chlorcalciums zugefügt, so zerfließt dieser in dem überschüssigen Wasser und die Säure sammelt sich als eine ölige Flüssigkeit auf der Oberfläche, so dass man aus dem verminderten Volum einigermaßen auf den Säuregehalt der ursprünglichen wässerigen Säure schliessen kann.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Acidum chromicum. (Chromsäure.)



Scharlachrothe krystallinische Masse oder lange biegsame nadelförmige Krystalle von gleicher Farbe, sehr hygroskopisch, daher auch gewöhnlich

Duflos, Handbuch der chemischen Analyse.

2

Wässerige
Chromsäure.

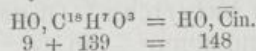
feucht erscheinend. Die Lösung in Wasser hat eine dunkelrothgelbe Farbe; wird dieselbe mit etwas Salzsäure versetzt, dann erwärmt und währenddem Weingeist hinzugeköpft, so geht die Farbe rasch unter Aufkochen und Entwicklung aetherischer Dämpfe in das Grasgrüne über. Die grüne Flüssigkeit giebt beim Hinzufügen von aufgelöstem Chlorbaryum mehrentheils einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt in Folge anhängender Schwefelsäure. In wässerige schwefelige Säure eingetragen, giebt die Chromsäurelösung sogleich eine grüne Flüssigkeit. — Die Ph. Gall. hat eine wässerige Chromsäurelösung (Solution officinale d'acide chromique) aus gleichen Theilen krystallisirter Säure und Wasser bestehend (spec. Gew. 1,47) aufgenommen.

Chrom-
säurehaltige
Malerfarben.

Die Chromsäure wird bei vielen chemischen Operationen als sehr kräftiges Oxydationsmittel benutzt, jedoch mehrentheils in der Form von rothen chromsaurem Kali mit einem entsprechenden Zusatze von Schwefelsäure (auf 3 Th. des Salzes 2 Th. concentrirte Schwefelsäure, welche vorher mit der doppelten Menge Wasser verdünnt worden). Sie macht die wesentlich färbende Grundlage vieler Maler- und Anstrichfarben aus, so des Barytgelbes, des Chrom- und Zinkgelbes, des Chromoranges und Chromrothes und anderer gemischter Farbmaterialien (z. B. gewisser Arten von Chromgrün), über deren Erkennung bei den betreffenden Artikeln das Nähere mitgetheilt ist.

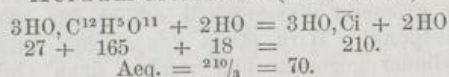
Acidum cinnamomicum.

(Acidum cinnamylicum. Cinnamylsäure, Zimmtsäure.)

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Farblose oder wenig gelblichgefärbte prismatische Krystalle, Nadeln oder perlgänzende Blättchen, geruchlos, in der Wärme schmelzbar und sublimirbar; die Dämpfe reizen stark zum Husten. In kaltem Wasser noch weniger löslich als Benzoësäure, reichlich dagegen in heissem Wasser, Weingeist und Aether. Wird die heissbereitete wässerige Lösung erkalten gelassen, so erstarrt dieselbe zu einem Krystallbreie. Wird zu letzterem, nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure von einer Lösung von übermangansaurem Kali ($\frac{1}{1000}$ enthaltend) zugeflügt, so verschwindet die Farbe und die Mischung lässt beim Erwärmen den Geruch nach Bittermandelöl wahrnehmen.

Acidum citricum. (Citronsäure.)

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Farb- und geruchlose, durchsichtige, gewöhnlich etwas verwittrte Krystalle; auf Platinblech erhitzt, schmelzend, unter Ausstossen entzündlicher Dämpfe verkohlend und bei weiterem stärkeren Erhitzen endlich vollständig verbrennend. In Wasser leicht und reichlich löslich zu einer Flüssigkeit von stark saurem Geschmacke, wovon ein Tropfen mit gutem Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaction versetzt dieses in der Kälte nicht trübt (Unterschied von Klee-, Wein- und Traubensäure), wohl aber beim Erwärmen (Unterschied von Aepfelsäure). — Die concentrirte Lösung wird durch Zusatz von starkem Weingeist nicht getrübt. Beim Eingiessen der weingeistigen Mischung in Aether (worin Citronsäure nur

sehr wenig löslich ist) entsteht eine Trübung und allmählig eine Ausscheidung von Citronensäure.

a. Schwefelwasserstoff: die wässrige Lösung mit gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt, darf keinerlei Trübung oder Fällung erleiden — eine schwärzliche Trübung und allmähliche Abscheidung eines schwarzen Niederschlages würde auf Bleigehalt hinweisen, von der Anwendung bleierner Krystallisirgefäße herrührend.

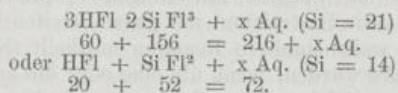
Prüfung.

b. Essigsäures Kali: die wässrige Lösung darf in einer Auflösung von essigsäurem Kali keinen krystallinischen Niederschlag veranlassen, weder nach noch vor dem Zusatze von Weingeist. Das Gegenheil würde auf eine Beimengung von Weinsäure (auch Traubensäure) hinweisen.

Der eben beschriebene Versuch darf jedoch nicht mit Verwendung eines einzelnen Krystalls ausgeführt werden, sondern man nimmt aus dem betreffenden Vorrath der fraglichen Säure so viel, als man ungefähr mit drei Fingern fassen kann, heraus, zerreibt zu Pulver, löst von diesem Pulver 1 Grmm. in der doppelten Quantität Wasser auf und fügt dazu 3 Grmm. offic. essigsäure Kalilösung. Bleibt die Mischung klar, so setzt man noch ein gleiches Volum höchstrectificirten Weingeist hinzu, und auch jetzt darf bei Abwesenheit von Weinsäure, Traubensäure und Kleesäure kein Niederschlag entstehen.

Acidum fluo-silicico-hydricum.

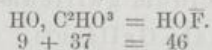
(Fluoridum hydro-silicicum, Acidum hydro-silicico-fluoratum.
Kieselfluorwasserstoffsäure, Fluorkiesel-Fluorwasserstoffsäure.)



Farblose, an der Luft schwach rauchende (wenn nicht allzuverdünnt), sehr saure, ätzende Flüssigkeit, beim Abdampfen in Platin nebst Wasser zunächst Fluorkiesel und dann Fluorwasserstoff abgebend und keinen Rückstand zurücklassend; Glas- und Porcellangefäße dagegen werden davon stark angegriffen, daher auch die in Glas längere Zeit aufbewahrte Säure jener Anforderung, in Platin ohne Rückstand zu verdampfen, nicht mehr völlig entspricht. Calcium-, Strontium-, Blei-, und Silbersalze werden durch die Säure nicht gefällt, wohl aber Baryum-, Kalium- und Natriumsalze. — Die im Handel vorkommende Säure enthält bei einem spec. Gew. = 1,06 (bei 15° C.) sehr nahe 7½ % wasserleere Säure.

Charakteristische Kennzeichen.

Acidum formicum. (Ameisensäure, Formylsäure.)



Klare, farblose Flüssigkeit von mehr oder minder starkem sauren Geruche, je nach der Concentration; zeigt bei stärkster Concentration constant den Siedepunkt des Wassers, liefert, nach vorgängiger Neutralisation mit einem Alkali, beim Zusatze von etwas Eisenchloridlösung eine rothe Mischung (übereinstimmend mit Essigsäure). Wird zu einer Probe von der Säure oder zu einer Portion von der mittelst einer Auflösung von reinem kohlensauren Natron neutralisirten Säure ein wenig von einer Höllesteinlösung zugesetzt und die Mischung dann erwärmt, so wird der zunächst entstehende krystallinische Niederschlag (ameisensaures Silberoxyd) gelöst,

Charakteristische Kennzeichen.

2*

dann färbt sich die Mischung dunkel und metallisches Silber wird abgeschieden (wesentlicher Unterschied von der Essigsäure); eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali ($\frac{1}{1000}$) in eine Probe von der Säure geträpelt, wird bald entfärbt (weiterer Unterschied von Essigsäure, vorausgesetzt, dass diese gänzlich frei von Empyreuma sei, gegenfalls ziemlich ähnliche Erscheinungen eintreten können). Wird endlich etwas von der Säure mit kohlensaurem Natron neutralisirt, die Flüssigkeit dann eingetrocknet, der Rückstand in etwas von einer Mischung aus gleich viel stärkstem Weingeist und concentrirter Schwefelsäure eingetragen und das Ganze gelind erwärmt — so tritt sofort der charakteristische Geruch von Ameisenaether (ameisensaures Anthyloxyd) hervor.

Quantitative
Prüfung.

Die concentrirteste Ameisensäure oder das reine Ameisensäurehydrat ($\text{HO}, \overline{\text{Fo}}$) besitzt bei $+ 20^\circ \text{C.}$ ein spec. Gew. = 1,2211 (Landolt), letzteres nimmt bei Wasserzusatz stetig ab. Der Zusatz von 1 Aeq. Wasser erniedrigt das spec. Gew. auf 1,1897; 2 Aeq. Wasser auf 1,1666; 3 Aeq. auf 1,1363. Letztere Verdünnung entspricht sehr nahe 50%. — Die Ermittlung des Säuregehaltes einer verdünnten Ameisensäure kann ausserdem in ähnlicher Weise wie bei der Essigsäure geschehen, entweder durch Feststellung der neutralisirenden Wirksamkeit (207 von der offic. Lösung des kohlen-sauren Kalis entsprechen 46 Ameisensäurehydrat) oder durch Ueberführung zunächst in ameisensauren, sodann in schwefelsauren Baryt (vgl. S. 9). Das Gewicht dieses letzten durch 2,532 getheilt, ergiebt die entsprechende Menge Ameisensäurehydrats.

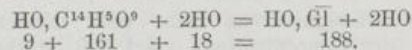
Prüfung
auf fremde
Säuren.

a. Wärme: man giebt etwas von der Säure in ein flaches Porcellanschälchen und lässt im Wasserbade verdunsten — es darf nichts zurückbleiben, so dass das nachträglich mit einigen Tropfen reinen Wassers befeuchtete Schälchen beim Bestreichen mit einem Streifen blauen Lackmuspapiers diesem keine wahrnehmbare Reaction mittheilt (Kleesäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure würden, wenn die eine oder die andere vorhanden, im Allgemeinen in dieser Weise sich erkennen und dann durch weitere specielle Prüfung sich nachweisen lassen).

b. Gebrannte Magnesia: man giebt etwas von der Säure in ein Becherglas, fügt mit etwas Wasser zerrührte gebrannte Magnesia in geringem Ueberschuss hinzu und lässt in gelinder Wärme eintrocknen. Man übergiesst den Rückstand mit höchst rectificirtem Weingeist, digerirt eine Zeit lang unter Umrühren, filtrirt dann und lässt das Filtrat verdunsten — es darf nichts oder doch nur sehr wenig zurückbleiben, gegenfalls ist der Ameisensäure irgend eine fremde flüchtige Säure (z. B. Essigsäure) beigemischt, welche mit Magnesia eine in Weingeist lösliche Verbindung erzeugt, was mit der ameisensauren Magnesia nicht der Fall ist.

Acidum gallicum.

(Sal essentielle Gallarum. Gallussäure.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen

Farblose, seidenglänzende nadelförmige Krystalle oder krystallinisches Pulver, geruchlos, von säuerlich herbem Geschmacke. Auf Platinblech über der Weingeistlampe behutsam erwärmt, geht die Gallussäure ohne vorgängige Schmelzung in Kohlensäuregas und Dämpfe von Pyrogallussäure über, ohne etwas zurückzulassen. Geschieht die Erhitzung rasch und plötzlich, so tritt Schwärzung und Schmelzung ein, die Dämpfe fangen Feuer und endlich verbrennt alles ohne Rückstand. — In kaltem Wasser

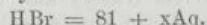
wenig ($\frac{1}{100}$), in heissem sehr löslich (die heiss gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbreie), ebenso in Weingeist, viel weniger in Aether. Wird 1 Decigramm. von dem Präparate in 10 C. C. oder 10 Grmm. heissen Wassers gelöst, so darf beim Erkalten sich nichts abscheiden.

Die eben erwähnte wässrige Lösung röthet Lackmuspapier, trübt nicht Eiweiss- und Leimlösung (wesentlicher Unterschied von der Gerbsäure), färbt verdünnte Eisenoxylösung, wofern diese keine überschüssige Säure enthält, tiefblau, welche Farbe aber allmählig in schwärzlich grün übergeht; eine Lösung von pyrophosphorsaurem Eisenoxyl in pyrophosphorsaurem Natron wird dauernd blausviolett gefärbt. In Kalkwasser getropfelt, entsteht zunächst eine weisse Trübung, welche bald bläulich, dann grünlich wird.

Verhalten
gegen
Reagentien.

Acidum hydrobromatum.

(Acidum bromhydricum. Bromwasserstoffsäure.)



Klare, farblose, zuweilen auch etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit von stark saurer Reaction und mehr oder weniger ätzend saurem Geruche, je nach der Concentration. Auf Platinblech getropfelt und erwärmt ohne Rückstand verdampfend. Beim Eintröpfeln von Chlorwasser sich gelb färbend; wird zu dieser gelben Mischung etwas Chloroform zugefügt und das Ganze geschüttelt, so geht das frei gewordene Brom in das Chloroform über, und letzteres erscheint nun, nachdem es sich am Boden angesammelt, gelb gefärbt. Wird in einem schmalen Reagircylinder zu etwas von der Säure unmittelbar etwas Chloroform gegeben, die Mischung geschüttelt, darauf sich klären gelassen, so bleibt das Chloroform ungefärbt, es sei denn, dass die gelbe Färbung der Säure durch freies Brom oder Jod (wie mehrentheils der Fall) verursacht sei — im ersten Falle erscheint das Chloroform gelblich, im zweiten röthlich gefärbt. Ist das Chloroform ungefärbt geblieben, so füge man der Mischung nachträglich einen Tropfen Eisenchloridlösung zu und schüttelt abermals — auch jetzt muss das Chloroform ungefärbt erscheinen — eine unter diesen Umständen erfolgende röthliche Färbung würde auf Jodwasserstoffsäure hinweisen. — Wird ein Tropfen von der Säure in einem Reagircylinder mit etwas Wasser verdünnt und darauf Höllesteinlösung hinzugetropfelt, so entsteht ein gelblich-weisser Niederschlag (Bromsilber); wird nun die trübe Mischung in zwei Portionen getheilt, zu der einen Portion officinelle reine Salpetersäure, zu der andern Salmiakgeist zugefügt, so bleibt im ersten Falle die Trübung unverändert, im zweiten wird sie gelöst, doch ist hierzu verhältnissmässig viel Salmiakgeist erforderlich.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Das Verhalten des Bromsilbers und Chlorsilbers zu Salmiakgeist ist sonach nur durch die verschiedene quantitative Löslichkeit unterschieden und kann daher nicht zur Unterscheidung beider benutzt werden, wohl aber ist hierzu das verschiedene Verhalten gegen Chlorwasser anwendbar. Wird frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Chlorsilber ungetrocknet mit gutem Chlorwasser geschüttelt, so zeigt weder die Flüssigkeit, noch der Niederschlag eine Veränderung, während Bromsilber unter gleichen Verhältnissen (gut ausgewaschen und ungetrocknet) durch Ueberführung in Chlorsilber sehr bald eine orangegelbe Flüssigkeit liefert, welche, mit etwas Chloroform geschüttelt, das Brom an letzteres abgibt, das nun hierdurch in noch concentrirterem Maasse gefärbt wird. Scharf getrocknetes Bromsilber wird durch Chlorwasser allerdings nur sehr langsam zersetzt, rasch dagegen, wenn in erhitztem Zustande trockenes Chlorgas darüber geleitet wird (vgl. Wittstein in s. Vierteljahresschr. für prakt. Pharm. B. XIII. S. 237).

Unterschei-
dung des
Bromsilbers
vom Chlor-
silber.

Prüfung
auf fremde
Säuren.

Die Abwesenheit fremder Säuren in einer käuflichen Bromwasserstoffsäure ergibt sich aus der vollständigen Flüchtigkeit und dem Verhalten gegen Chlorbaryum (a) und salpetersaures Silberoxyd (b).

a. Chlorbaryum: man giesst etwas von der fraglichen Säure in ein kleines Becher- oder Kelchglas, fügt aufgelöstes reines kohlen-saures Natron unter Umrühren mit einem Glasstabe hinzu, bis die saure Reaction fast, aber nicht völlig beseitigt ist, und dann etwas Chlorbaryumlösung — es darf keine Trübung eintreten. Eine weisse Trübung, welche beim Zutropfen von reiner Salzsäure nicht verschwindet, beweist die Anwesenheit von Schwefelsäure eine weisse Trübung, welche durch Salzsäure verschwindet, weist auf Phosphorsäure oder Kleesäure hin.

b. Salpetersaures Silberoxyd: man löst in einem Kölbchen 17 Decigramm geschmolzenes reines salpetersaures Silberoxyd (salpeterfreien Höllenstein) in destillirtem Wasser auf, erwärmt und fügt unter Umschütteln von der fraglichen Säure tropfenweise hinzu, so lange, als noch dadurch eine Trübung erfolgt. Man sammelt den Niederschlag in einem Doppel-Filter von je gleicher Schwere, süsst so lange mit destillirtem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet bei der Temperatur des kochenden Wassers und wägt, wobei man das äussere Filter als Tara benutzt. War die Bromwasserstoffsäure rein, so muss das Gewicht des Silberniederschlags (Bromsilber) sehr nahe 19 Decigramm betragen. Ein geringeres Gewicht deutet, bei Abwesenheit von Sauerstoffsäuren, auf beigemengte Chlorwasserstoffsäure, ein höheres auf Jodwasserstoffsäure, welche letztere sich übrigens schon durch die unvollständige Lösung der durch Silbersalz hervorgebrachten Trübung in Salmiakgeist ergeben haben würde, und ebenso bei der Prüfung mit Chloroform und Eisenchloridlösung.

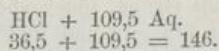
Quantitative
Prüfung

Das spec. Gew. der wässrigen Bromwasserstoffsäure ist verschieden je nach dem Säuregehalt, und zwar um so höher als das des Wassers, je grösser der Säuregehalt. Wird wässrige Bromwasserstoffsäure, deren spec. Gew. erheblich niedriger als 1,49 ist, in einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Thermometer bis zum Sieden erhitzt, so destillirt zunächst Wasser und wenig Säure über, der Siedepunkt steigt allmählig auf 126° C. und bleibt dann ziemlich constant. Das nun Ueberdestillirende zeigt, für sich aufgefangen, ein spec. Gew. = 1,486 bei + 15° C., entspricht in seiner Zusammensetzung den Verhältnissen HBr 10HO = 171 und enthält somit sehr nahe 47½% wasserleere Säure. Den absoluten Säuregehalt einer wässrigen Bromwasserstoffsäure erkennt man übrigens, nachdem die Abwesenheit fremder Säuren wie im Vorhergehenden angegeben festgestellt worden, am schnellsten durch Ermittlung der neutralisirenden Wirksamkeit. Man wägt zu diesem Behufe in einem Becherglase eine beliebige Menge von der Säure ab, verdünnt nöthigenfalls mit Wasser, erwärmt, fügt unter Umrühren mit einem Glasstabe tropfenweise von einer abgewogenen Menge offic. kohlen-saurer Kalilösung (spec. Gew. 1,34 bei 15° C.) hinzu, bis alle saure Reaction auf Lackmuspapier aufgehört, und wägt dann, wieviel von der Kalisalzlösung zur Erreichung dieses Zweckes verbraucht worden. Das Gewicht dieser letzteren durch 2,55 getheilt, ergibt die entsprechende Menge wasserleerer Bromwasserstoffsäure. — Auch aus der Gewichtsmenge Bromsilber, welche durch Ausfällung einer abgewogenen Menge der fraglichen und im Uebrigen als rein erkannten wässrigen Bromwasserstoffsäure durch Höllensteinlösung gewonnen wird, kann sehr leicht deren Gehalt an wasserleerer Bromwasserstoffsäure festgestellt werden, denn

$$\frac{188}{\text{AgBr}} = \frac{81}{\text{HBr}} \quad \text{und} \quad \frac{188}{81} = 2,321 \quad \text{folglich} \quad \frac{x \text{AgBr}}{2,321} = x \text{HBr.}$$

Acidum hydrochloratum purum officinale.

(Acidum chlorhydricum, A. muriaticum. Officinelle reine Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure.)



Klare farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem ätzend sauren Geruche, beim Zusatz von Chlorwasser sich nicht färbend, in einem Reagircylinder mit rothem Bleihyperoxyd (Mennige) zusammengebracht und erwärmt, dessen rothe Farbe in Weiss umwandelnd und dabei Chlor ausgebend, welches durch den Geruch leicht erkennbar, ebenso auch durch das Blauwerden eines in eine verdünnte Lösung von reinem Jodkalium getauchten Streifens gestärkten Papiers, welches man oberhalb der Mündung des Reagircylinders hält.

Characteristische Kennzeichen.

Spec. Gew.: 1,124 bei 15° C. (Ph. Bor., Germ.), somit der obigen Formel entsprechend 25 % reine Säure enthaltend.

Säuregehalt.

Hiermit stimmen nahe überein Ph. Helv., Austr. und Russ. (1,120 = 24 1/2 % wasserleerer Säure). Vielmehr abweichend sind Ph. Gall. (1,17 = 34 % Säure) und Ph. Brit. (1,16 = 32 % Säure). Acidum hydrochl. dilut. pur. Ph. Austr. ist ein Gemisch aus gleichen Gewichtstheilen der obigen reinen Säure derselben Pharmakopöe und Wasser, enthält 12,4 % reine Säure und zeigt ein spec. Gew. = 1,06.

a. Wärme man lässt einige Tropfen auf Platinblech durch gelindes Erwärmen über der Weingeistlampe verdunsten — es darf kein Rückstand sichtbar sein — gegenfalls sind feuerbeständige Einmengungen (Chlornatrium) vorhanden.

Prüfung auf fremde Stoffe.

b. Schwefelwasserstoffwasser: 36—40 Grmm. von der fraglichen Säure werden in einem kleinen Setzkolben oder Arzneiglase mit dem doppelten Volum klaren Schwefelwasserstoffwassers gemischt und das Gefäss gut verkorkt — die Mischung darf alsbald keine weisse, und nach längerer Zeit auch keine farbige Trübung wahrnehmen lassen.

Eine alsbald eintretende weisse Trübung würde auf schwefelige Säure (vgl. unter d.) oder, wenn die fragliche Säure gelblich gefärbt erscheint, auf Eisenchlorid (vgl. unter e.) oder freies Chlor (vgl. unter f.) hinweisen. Die beiden letzteren Verunreinigungen können wohl gleichzeitig, nicht aber zugleich mit schwefeliger Säure vorhanden sein. Eine gelbe Trübung und nach längerer Zeit ein ähnlicher Niederschlag weisen auf das Vorhandensein von arseniger Säure oder auch von seleniger Säure hin. Der gelbe Arsenniederschlag (Schwefelarsen) wird durch Aetzammoniak leicht aufgenommen, nicht aber der röthlichgelbe Selenniederschlag (ein Gemenge von Selen und Schwefel). Selenige Säure kann übrigens nicht gleichzeitig mit schwefeliger Säure vorhanden sein, wohl aber arsenige Säure.

Eine bräunliche oder schwärzliche Trübung und nach längerer Zeit ein ähnlicher Niederschlag machen die Anwesenheit anderweitiger metallischer Verunreinigungen (Blei, Kupfer) wahrscheinlich (vgl. S. 26).

c. Blankes Kupfer: man übergiesst in einem Reagircylinder einen etwa 1 Zoll langen und 1/2 Zoll breiten Streifen blanken dünnen Kupferblechs mit so viel von der fraglichen Säure, dass es ganz darin untertaucht, und senkt den Cylinder in siedendes Wasser — die Metallfläche darf auch nach längerer Zeit keine Veränderung zeigen.

Erscheint aber nach längerem Verweilen des Cylinders in dem heissen Wasser die Oberfläche des Kupfers mehr oder weniger dunkelbraun bis schwarzbraun angelauten, so deutet diese Erscheinung ebenfalls auf eine Verunreinigung der Chlorwasserstoffsäure mit schwefeliger Säure oder arseniger Säure oder seleniger Säure hin, es kann somit blankes Kupfer zunächst auch als Prüfungsmittel der

Salzsäure zur Feststellung der Ab- oder Anwesenheit der genannten Verunreinigungen im Allgemeinen benutzt werden.

Prüfung auf
Schwefel-
säure und
schwefelige
Säure.

d. Chlorbaryum: man verdünnt in einem kleinen Setzkolben oder weissen Arzneiglase 15—30 Grmm. (oder ebensoviel C. C.) von der Säure mit einem gleichen Volum Wassers und fügt zu dieser Mischung zunächst etwas Chlorbaryumlösung zu — es darf keine weisse Trübung eintreten, gegenfalls ist die Chlorwasserstoffsäure schwefelsäurehaltig. In diesem letzteren Falle und wenn die Prüfung mit Schwefelwasserstoff oder blankem Kupfer auf die mögliche Anwesenheit von schwefeliger Säure hingewiesen, giebt man noch ein wenig Chlorbaryumlösung zu, verkorkt das Gefäss und stellt es zur Abklärung bei Seite. Die überstehende Flüssigkeit wird hierauf in ein anderes Gefäss, worin vorgängig etwas schwefelsäurefreies Chlorwasser gegeben worden, klar abgegossen — entsteht nun abermals eine weisse Trübung, so ist neben Schwefelsäure auch schwefelige Säure vorhanden, welche durch das freie Chlor in Schwefelsäure übergeführt von Neuem schwefelsauren Baryt ausfällt.

Das Vorhandensein von schwefeliger Säure schliesst, wie schon erwähnt, das Vorhandensein von freiem Chlor, ebenso auch von freiem Jod und Brom, aus und macht somit die unter f und g beschriebenen Prüfungen überflüssig.

auf Eisen,

e. Schwefelammonium: 4—6 Grmm. von der Säure werden in einem Setzkölbchen zunächst mit einigen Tropfen Weinsäurelösung, darauf mit Aetzammoniakflüssigkeit in Ueberschuss und endlich mit einigen Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt und geschüttelt — es darf keine grünliche Färbung eintreten und auch nach längerer Zeit kein flockiger schwarzer Niederschlag sich bilden. Das Gegentheil würde auf Eisengehalt hinweisen, der flockige schwarze Niederschlag folglich Schwefel-eisen sein, was durch eine weitere Untersuchung leicht constatirt werden kann.

Zu diesem Behufe wird die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen, auf den Bodensatz Schwefelwasserstoffwasser aufgegeben, abermals absetzen gelassen und abgegossen, der Bodensatz endlich mit einigen Tropfen Salzsäure aufgenommen, die Lösung mit etwas Wasser verdünnt und mit rothem Blutlaugensalz geprüft.

auf Chlor
und

f. Jodkalium: man versetzt etwas von einer verdünnten Stärkelösung (Stärkekleister) zunächst mit einigen Tropfen verdünnter reiner Schwefelsäure, darauf mit einigen Tropfen aufgelösten jodsäurefreien Jodkaliums (was sich aus dem Nichterscheinen einer bläulichen Färbung ergibt), und endlich mit etwas von der zu prüfenden Säure, welche man vorgänglich mit nahehin gleichviel Wasser verdünnt hat, — es darf keine blaue oder violette Färbung eintreten. Das Gegentheil würde auf die Anwesenheit von freiem Chlor hinweisen.

Die Prüfung auf freies Chlor kann auch auf die Art geschehen, dass man einen Streifen gestärkten Papiers, welchen man vorher mit einer verdünnten Lösung von reinem Jodkalium benetzt hat, in zweckmässiger Weise eine kurze Weile innerhalb der Mündung des Gefässes, worin die fragliche Säure enthalten, verweilen lässt — bei Abwesenheit von freiem Chlor bleibt das Papier ungefärbt, gegenfalls färbt es sich bald oder allmähig blau oder bläulich.

auf Jod und
Brom.

g. Chloroform: wenn bei Ausführung der so oben (f) angegebenen Prüfungen die beschriebene Reaction eingetreten, so könnte dies wohl auch daher kommen, dass die fragliche Säure die gelbliche Farbe einem Gehalt an freiem Jod verdanke, daher auch in solchem Falle eine Prüfung nach dieser Richtung hin nothwendig ist. Zu diesem Behufe giebt man 15 bis 30 Grmm. von der Säure in einen Reagireylinder oder kleinen Setzkolben,

fügt etwas Chloroform hinzu, schüttelt und lässt dann absetzen — das am Boden sich ansammelnde Chloroform muss farblos erscheinen. Eine röthliche Färbung würde auf Iod, eine gelbe auf Brom hinweisen.

Wenn das Chloroform ungefärbt geblieben, so giebt man nachträglich behutsam Chlorwasser zu, schüttelt nach jedesmaligem Zusatze und lässt absetzen — zeigt jetzt das Chloroform zu irgend einem Zeitpunkte die eine oder die andere Färbung, so weist diese auf die Anwesenheit von Iod oder Brom in der Form von Iodwasserstoff oder Bromwasserstoffsäure hin, welche beide wohl gleichzeitig mit schwefeliger Säure vorhanden sein können.

Die im Handel vorkommende rohe Salzsäure (*Acidum hydrochloratum s. muriaticum crudum*) ist viel stärker, d. h. säurereicher, als die offic. reine Salzsäure. Sie raucht an der Luft, erscheint mehrentheils gelblich gefärbt, giebt in Berührung mit Mennige reichlich Chlor aus, besitzt ein spec. Gew. zwischen 1,17 und 1,18; der Säuregehalt schwankt somit zwischen 34 und 36 %, vorausgesetzt die Abwesenheit grösserer Mengen fremder Einnengungen, welche auf das spec. Gew. einen Einfluss ausüben, so Salze und Schwefelsäure. Die ersteren ergeben sich, wenn etwas von der fraglichen Säure in einem Porcellanschälchen in freier Luft über der Weingeistlampe verdampft wird — die salzigen Theile, wenn vorhanden, bleiben zurück. Schwefelsäure wird erkannt, wenn eine kleine Probe von der Säure nach vorgängiger Verdünnung mit dem doppelten Volum oder mehr reinen Wassers beim Zusatze von Chlorbaryumlösung eine Trübung erleidet — je reichlicher die Trübung, desto grösser der Schwefelsäuregehalt. Soll bei reichlichem Niederschlage der Schwefelsäuregehalt auch quantitativ ermittelt werden, so kann dies auf die Art geschehen, dass man in einem Becherglase, worin vorgängig die 4–5fache Menge von der abzuwägenden Säure an Wasser gegossen worden, eine bestimmte Menge (3–5 Grmm.) von der fraglichen Säure abwägt, die Mischung erwärmt und heiss mit Chlorbaryumlösung ausfällt. Der Niederschlag wird in einem vorher benässten doppelten Filter, von je gleicher Schwere, gesammelt, ausgesüsst, bis das abfliessende Wasser Lackmuspapier nicht mehr röthet, dann scharf und anhaltend getrocknet und endlich gewogen, wobei das äussere Filter als Tara dient. Das Gewicht des schwefelsauren Baryts durch 2,377 getheilt, ergiebt die entsprechende Menge concentrirter Schwefelsäure.

Rohe Salzsäure.

Um bei Abwesenheit von Schwefelsäure, aber Anwesenheit einer nicht ganz unerheblichen Menge salziger Theile auf chemischem Wege den Säuregehalt einer rohen Salzsäure quantitativ zu ermitteln, wägt man in einem Becherglase, worin bereits etwas Wasser enthalten, eine bestimmte Menge von der fraglichen Säure ab und fügt von einer abgewogenen Menge der offic. Lösung von reinem kohlen-sauren Kalk ($\frac{1}{3}$ wasserleeres Salz enthaltend) unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange hinzu, bis Lackmuspapier beim Berühren mit dem Glasstabe kaum noch merklich geröthet wird. Die verbrauchte Menge von der alkalischen Flüssigkeit durch 5,671 getheilt ergiebt die entsprechende Menge wasserleerer Salzsäure, welche in der zum Versuche verwandten Menge wässriger Säure enthalten war.

Die gelbe Farbe der rohen Salzsäure rührt zwar mehrentheils von einem Eisengehalt her, kann aber auch durch organische Stoffe, welche damit in Berührung gekommen, verursacht sein, indem viele von diesen (z. B. Holz- und Korktheilchen, Papier u. dgl.) durch starke Salzsäure, wie durch Schwefelsäure, mehr oder weniger verkohlt und dann gelöst werden. Die specielle Prüfung auf Eisengehalt kann übrigens ganz in derselben Weise, wie bei der offic. reinen Salzsäure angegeben, geschehen, ebenso die Prüfung auf freies Chlor, Brom und Iod.

Verunreinigungen und deren Nachweisung.

Die rohe Salzsäure des Handels unterliegt ausserdem noch manchen anderen Verunreinigungen, welche in vielen Fällen auch deren technische Verwendung beeinträchtigen, so durch schwefelige Säure, arsenige Säure, Blei u. s. w. Diese Verunreinigungen werden folgendermaassen ermittelt.

a. Prüfung auf schwefelige Säure und arsenige Säure: man gießt einen etwas weiten und hohen Reagireylinder zunächst mit Wasser zu $\frac{1}{4}$ voll, giebt darauf ein gleiches Volum von der fraglichen rauchenden Säure hinzu, senket einen Streifen blanken Kupferblechs in diese Mischung ein, sodass der Streifen nicht aus der Flüssigkeit herausragt, taucht den Cylinder bis zur Ober-

fläche dieser letzteren oder etwas darüber in heisses Wasser und lässt ihn längere Zeit darin verharren. — Bei Vorhandensein der einen oder der anderen Verunreinigung läuft das Kupfer allmählig schwarzgrau an, gegenfalls bleibt die Oberfläche blank und unverändert, und es ist somit in diesem Falle eine weitere Prüfung nicht erforderlich. Ist aber die Reaction eingetreten, so schreitet man behufs weiterer Entscheidung zu nachstehenden speciellen Prüfungen.

Nachweisung von schwefeliger und arseniger Säure.

α) Prüfung auf schwefelige Säure: man verdünnt in einem kleinen Setzkolben oder Arzneiglase 20—30 Grmm. von der Säure mit gleichviel Wasser, setzt Chlorbaryumlösung hinzu, und zwar jedenfalls mehr, als zur Ausfällung der etwa vorhandenen Schwefelsäure erforderlich, verkorkt das Gefäss luftdicht, lässt das Gemisch sich klären und giesst dann die überstehende klare Flüssigkeit in ein anderes Gefäss ab, worin bereits gutes schwefelsäurefreies Chlorwasser enthalten ist — bei Anwesenheit von schwefeliger Säure entsteht sofort von Neuem eine weisse Trübung und Fällung von schwefelsaurem Baryt.

β) Prüfung auf arsenige Säure: man giebt 30—50 Grmm. von der fraglichen Säure in einen Setzkolben von angemessener Grösse, fügt dazu dem Volum nach nahehin doppelt soviel gutes Schwefelwasserstoffwasser, schüttelt, verschliesst dann, nachdem man sich durch den Geruch von dem Vorwalten des Schwefelwasserstoffs überzeugt hat (gegenfalls müsste noch mehr davon hinzugesetzt werden), mit einem Korke und stellt das Gefäss durch 12 Stunden und länger bei Seite. Hat sich nach Verlauf dieser Zeit, ungeachtet des noch wahrnehmbaren Vorwaltens von Schwefelwasserstoff, nur ein rein weisser Niederschlag (Schwefel) am Boden abgesetzt, so war Arsen nicht vorhanden. Erscheint aber dieser Absatz mehr oder weniger gefärbt (blassgelb oder auch missfarbig schwärzlich), so giesst man die überstehende Flüssigkeit klar ab, giebt von Neuem Schwefelwasserstoffwasser auf, lässt wiederum absetzen, giesst ab, sammelt den Bodensatz in einem kleinen Filter, süsst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser nochmals aus und nimmt endlich mit etwas erwärmtem verdünnten Salmiakgeist auf. Das letztere ammoniakalische Filtrat wird in ein Schälchen abfliessen gelassen und damit behufs näherer Prüfung wie S. 13 angegeben verfahren (vgl. ausserdem w. u. S. 27).

Prüfung auf Blei und Kupfer.

b. Prüfung auf Blei u. s. w. In eine tubulirte Retorte, deren langer, oder nöthigenfalls durch eine Allonge verlängerter, Hals bis in die Wölbung einer geräumigen Vorlage reicht, worin doppelt soviel reines Wasser vorgeschlagen wird, als man von der rohen Salzsäure zur Prüfung verwendet, werden durch den Tubus 300—500 Grmm. von der fraglichen Säure eingebracht und hiervon nahehin $\frac{3}{4}$ oder darüber abdestillirt (α). Die Vorlage selbst wird während der ganzen Dauer der Destillation durch Umschlagen von nassen Tüchern abgekühlt. Nach beendeter Destillation wird der Rückstand in der Retorte in einen Setzkolben von passender Grösse abgossen und die Retorte selbst zu wiederholten Malen mit Wasser ausgespült, dass das gesammte Volum der Flüssigkeit nahehin dem Doppelten von dem ursprünglichen Volum der verwendeten Salzsäure gleichkommt. In diese Flüssigkeit nun wird Schwefelwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung eingeleitet und der Kolben darauf verschlossen durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Hat sich nach Verlauf dieser Zeit am Boden des Kolbens kein schwarzer Niederschlag angesammelt, so ist auch in der Salzsäure kein Blei enthalten gewesen. Gegenfalls enthält der schwarze Bodensatz höchst wahrscheinlich Schwefelblei oder besteht wohl auch nur daraus. Man giesst die überstehende Flüssigkeit behutsam ab, was aus einem bauchigen Setzkolben leicht ausführbar ist, giebt von Neuem Wasser auf, dem vorgängig etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt worden, lässt wiederum absetzen, giesst ab, wiederholt mit dem Bodensatz dieselbe Operation noch einmal und stellt die vereinigte saure Flüssigkeit (β) bei Seite. Auf den also ausgesüsst Niederschlag werden nun etwas gutes Schwefelwasserstoffwasser und einige Tropfen Aetznatronflüssigkeit (oder auch unmittelbar etwas von einer verdünnten Lösung von Natriumsulphydrat) gegeben, der Niederschlag hiermit in ein kleines Filter eingespült, durch Übergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser von Neuem ausgesüsst und das alkalische Filtrat (γ) verschlossen ebenfalls bei Seite gestellt. Man durchsticht hierauf das Filter, worin der Niederschlag verblieben, mit einem Glasstabe, spült ersteren mittelst der Spritzflasche in ein Porcellanschälchen ein, lässt absetzen, giesst alles Wasser so weit wie thunlich ab, giebt offic. reine Salpetersäure (1,18) auf und lässt im Wasserbade

eintrocknen. Man nimmt den Rückstand mit heissem Wasser, dem man 1—2 Tropfen reiner Salpetersäure zugesetzt, auf, filtrirt, wenn nöthig, und prüft das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure — ein weisser Niederschlag ist schwefel-saures Bleioxyd. Nimmt das Gemisch, gleichviel ob trüb oder klar, beim Ueber-sättigen mit Aetzammoniak eine bläuliche Farbe an, so weist diese auf Kupfer hin.

In neuerer Zeit hat auch Crookes auf das Vorkommen von Thallium in der rohen Salzsäure (aus der bei deren Bereitung angewandten rohen Schwefelsäure abstammend, be-sonders wenn diese letztere unter Benutzung von Kiesen oder Pyriten gewonnen worden) auf-merksam gemacht (vgl. Fresenius's Zeitschr. für anal. Chemie. II. S. 198). Soll daher auch nach dieser Richtung hin eine Prüfung vorgenommen werden, so kann man hierzu die im vorhergehenden Versuche von dem durch Schwefelwasserstoff bewirkten Niederschlage abgeessene saure Flüssigkeit (β) benutzen. Man lässt diese letztere bis auf etwa den vierten Theil verdampfen, wobei man, sobald aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, ein wenig chloresaures Kali zufügt, um hierdurch alles vorhandene Eisen in Eisenchlorid überzuführen, giesst darauf in einen Setzkolben, übersättigt mit Aetzammoniak und setzt zur Ablagerung des Eisenoxyds bei Seite. Man giesst oder filtrirt in einen andern Setzkolben ab, giebt zu dem Filtrate ein wenig Schwefelammonium und lässt das Gemisch eine Zeit lang in gelinder Wärme stehen. Hat sich während dessen ein schwarzer oder tiefbrauner Nieder-schlag gebildet, so kann darin Schwefelthallium enthalten sein. Man trennt diesen Nieder-schlag, süsst aus und prüft denselben mittelst des Spectroscops — ist Thallium zugegen, so wird sich die für dieses Metall charakteristische grüne Linie zeigen. Oder man behandelt den Niederschlag heiss mit offic. reiner Salzsäure, setzt dann Salmiakgeist behutsam hinzu, bis nur noch eine schwache saure Reaction sich wahrnehmen lässt, filtrirt, wenn nöthig, und giebt zu dem Filtrate einen Tropfen von einer verdünnten Iodkaliumlösung — bei Anwesen-heit von Thallium entsteht bald oder nach kurzer Zeit ein hellgelber Niederschlag von Thalliumiodür, welcher noch weiter spectroscopisch geprüft werden kann.

Prüfung auf
Thallium.

In dem abdestillirten Antheile (α) von der zur Prüfung auf Blei u. s. w. ver-wandten rohen Salzsäure ist alle arsenige Säure, welche erstere bei Abwesenheit freien Chlors möglicher Weise enthielt, enthalten, und es kann daher dieser An-theil auch zur Nachweisung und eventuell zur quantitativen Bestimmung dieser schädlichen Verunreinigung benutzt werden. Zu diesem Behufe wird der gesammte Inhalt der Vorlage mit einem gleichen Volum guten und klaren Schwefelwasser-stoffwassers vermischt, nöthigenfalls nachträglich noch Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen und das Gefäss verschlossen durch 24 Stunden bei Seite ge-stellt; war arsenige Säure vorhanden, so ist diese durch den Schwefelwasserstoff in Schwefelarsen übergeführt, und letzteres hat sich am Boden in Gestalt eines flockigen gelben Niederschlages angesammelt. Man giesst die überstehende saure Flüssigkeit ab, giebt auf den Bodensatz von Neuem schwefelwasserstoffhaltiges Wasser auf, lässt wiederum absetzen, giesst ab und sammelt endlich den Nieder-schlag in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte. Man süsst aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Zehn Gewichtstheile Schwefelarsen sind gleich 8 Ge-wichtstheilen arseniger Säure, oder man dividirt das Gewicht des ersteren durch 1,242 und erhält zum Quotienten die entsprechende Menge arseniger Säure. In Betreff der Ueberführung dieses Schwefelarsens oder eines Theils desselben in metallisches Arsen, um dessen Identität zu constatiren, vergl. S. 15. — Wenn das Destillat, woraus die arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen ausgefällt worden, gleichzeitig schweflige Säure enthielt (vergl. S. 26), so ist dem Schwefelarsen auch freier Schwefel beigemischt und hierdurch dessen quantitative Bestimmung aus dem Gewichte und wohl auch die Reduction durch Cyankalium beeinträchtigt. In solchem Falle ist es zweckmässig, den feuchten Niederschlag durch Behandlung mit einer wässerigen Lösung von kohlen-saurem Ammon zu-nächst von dem eingemengten Schwefel zu trennen, die abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit dann abzudunsten und mit dem Rückstande, behufs der Ueberführung in arsensaure Ammon-Magnesia, wie S. 13 angegeben zu verfahren.

Prüfung auf
arsenige
Säure und

Wenn in dem Destillate α in der soeben beschriebenen Weise arsenige Säure nicht nachgewiesen werden konnte, die fragliche rohe Salzsäure aber doch schweflige Säure enthielt, so ist dieselbe jedenfalls arsenfrei. Nicht so aber, wenn die Säure bei der speciellen Prüfung auf schwefelige Säure (S. 26 α .) als frei von letzterer

Arsensäure. sich erwiesen. In solchem Falle kann Arsen als Arsensäure vorhanden sein, welche bei der Destillation sich nicht in Chlorarsen umsetzt, folglich nicht überdestillirt, sondern in dem Destillationsrückstande verbleibt. Bei der Behandlung dieses Rückstandes mit Schwefelwasserstoff (S. 26 b.) wird aber die Arsensäure, wenn sie vorhanden, gleichzeitig mit Schwefelblei als Schwefelarsen ausgefällt und geht als solches in die alkalische Aussüßflüssigkeit (γ) über. Beim Ausäuern dieser letzteren mit reiner Salzsäure wird das Schwefelarsen, wenn es vorhanden war, mit Schwefel gemengt abgeschieden. Der Niederschlag kann nur in der soeben beschriebenen Weise einer weiteren Prüfung unterworfen werden.

Acidum hydrocyanatum officinale.

(A. cyanhydricum, A. borussicum. Officinelle Cyanwasserstoffsäure, medicinische Blausäure.)

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose, sehr giftige Flüssigkeit von eigenthümlichem, erstickenden Geruche, welche beim Zusatze von offic. Eisenchlortrlösung keine Veränderung erfährt, wohl aber wenn die Mischung sodann zunächst mit etwas Wasser verdünnt, darauf mit Aetzkalklösung alkalisch gemacht und mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction vermischt und geschüttelt wird — die Flüssigkeit erscheint blau gefärbt, und allmählig lagert sich ein ähnlicher Niederschlag (Berlinerblau) ab. — Beim Eintröpfeln von salpetersaurer Quecksilberoxydulösung in officinelle Blausäure entsteht sofort ein grauer Niederschlag (metallisches Quecksilber).

Die eben erwähnte Berlinerblaubildung ist jedenfalls das charakteristischste Kennzeichen der Blausäure. Andere Kennzeichen sind ausserdem noch die Ueberführung in Eisenrhodanid und in Jodeyan (vergl. Chemisches Apothekerbuch. 1867. S. 392). Eine weitere äusserst empfindliche Reaction beruht auf Ueberführung der Blausäure in Isopurpursäure oder Pikrocyaninsäure (a. a. O. S. 227). Um diese Reaction hervorzubringen, versetzt man ein wenig von der fraglichen Flüssigkeit mit wenig Aetzkalklösung, giebt dann ein Körnchen Pikrinsäure oder von der als Reagens auf Kali vorrätzig vorhandenen Lösung von pikrinsaurem Natron etwas hinzu und erwärmt die gelbe Mischung in dem Reagirzylinder über der Weingeistflamme bis zum Sieden — bei Anwesenheit von Blausäure geht die Farbe allmählig in blutroth über (C. D. Braun in Zeitschr. für analyt. Chemie. III. p. 464).

Prüfung auf fremde Stoffe.

a. **Wärme:** einige Tropfen auf Platinblech gebracht und erwärmt verdampfen, ohne irgend einen wahrnehmbaren Rückstand zurückzulassen.

b. **Ammoniak:** man versetzt in einem Porzellanschälchen einige Gramme von der Säure mit nahehin halb soviel reinem Salmiakgeist oder reiner kohlenaurer Ammonflüssigkeit, stellt das Schälchen auf ein Gefäss, worin Wasser siedet, lässt vollständig verdunsten, spült dann das leere Schälchen mit etwas destillirtem Wasser in ein Reagirglas ein, fügt einige Tropfen reiner Salpetersäure hinzu und darauf einen Tropfen Höllesteinlösung — es darf weder Trübung noch Niederschlag (Chlorsilber) entstehen.

Ermittelung des Blausäuregehalts.

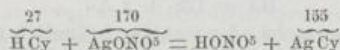
c. **Quantitative Prüfung.** Die medicinische Blausäure der deutschen Pharmakopöen (ebenso der Ph. Brit. und Russ.), eine Auflösung von Cyanwasserstoff in Wasser oder, was gleichgültig ist, in wässrigem Weingeiste, soll, der obigen Gleichung entsprechend, 2% ($\frac{1}{50}$) wasserleerer Blausäure enthalten (Ph. Gall. schreibt einen Gehalt von 10% wasserleerer Blausäure vor; dieses Präparat ist somit 5mal stärker, als das obige. Der Syrupus Acidi hydrocyanici derselben Pharmakopöe wird durch Vermischen von 1 Th. dieser 10procentigen Säure mit 199 Th. Syrupus simpl. bereitet; 20 Grmm. davon, nahehin 1 Esslöffel, enthalten

somit 1 Centigramm. wasserleerer oder 50 Centigramm. 2procentiger Säure). — Die genaue Feststellung des Blausäuregehalts einer zur medicinischen Anwendung bestimmten Blausäure ist sehr wichtig und kann auf verschiedene Weise (α , β , γ , δ) vorgenommen werden.

α) Man wägt in einem passenden Kölbchen mit flachem Boden, dessen Öffnung sich leicht durch Aufdrücken des Daumens verschliessen lässt und worin bereits etwas destillirtes Wasser gegeben ist, eine beliebige Menge (25 oder 50 Decigramm.) von der fraglichen Blausäure ab, setzt dazu aus einer tarirten oder in Zehntel-C. C. graduirten Burette (Fig. 1 S. 1) unter starkem Schütteln tropfenweise von einer abgewogenen oder abgemessenen Menge von einer Lösung salpeterfreien Höllensteins (in 100 Grmm. oder 100 C. C. 6,3 Grmm. von dem Silbersalz enthaltend) so lange als dadurch noch eine Trübung verursacht wird und wägt dann oder liest ab, wieviel hiervon verbraucht worden. Die verbrauchte Gewichtsmenge in Decigrammen (oder die verbrauchte Volummenge in Zehntel-C. C. ausgedrückt), mit 100 dividirt, ergibt in Decigramm. die entsprechende Menge vorhanden gewesener Blausäure. Hatte man z. B. auf 50 Decigramm. von der verdünnten Säure 100 Decigramm. oder 100 Zehntel-C. C. von der Silberlösung verbraucht, so war in jenen 50 Decigramm. $\frac{100}{100} = 1$ Decigramm. wasserleerer Blausäure enthalten, und das fragliche Präparat ist somit 2procentig und entspricht den Anforderungen der oben genannten Pharmakopöen.

β) Man kann auch die in vorhergehender Weise abgewogene verdünnte Blausäure mit einer beliebigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ausfällen, ohne ängstlich ein Uebermaass der letzteren vermeiden zu müssen, das erzeugte Cyansilber in einem doppelten Filter, von je gleichem Gewichte, sammeln, auslüssen, bis das abfliessende Wasser Lackmuspapier nicht mehr röthet, scharf trocknen und dann wägen, das äussere Filter als Tara benutzend. Dessen Gewicht durch 5 getheilt, ergibt die entsprechende Menge wasserleerer Blausäure.

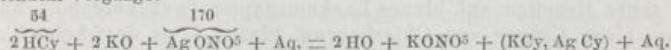
Beide soben unter α und β beschriebenen Prüfungen beruhen auf nachstehendem Vorgange:



d. h. 170 Silbersalz absorbiren 27 Blausäure, somit = 6,3:1, und liefern 135 Cyansilber = 5:1. Bei beiden Prüfungen ist es jedoch, um zu einem richtigen Resultate zu gelangen, durchaus erforderlich, dass das Prüfungsobject keinerlei Substanz enthalte, welche auf das Silbersalz in ähnlicher Weise wie Blausäure wirkt. Von derartigen Substanzen kann aber hier wohl nur Chlorwasserstoffsäure in Betracht kommen, deren Abwesenheit sehr leicht auf die unter β beschriebene Weise festgestellt werden kann.

γ) Man wägt in einem passenden Kölbchen, worin bereits etwas Wasser und einige Tropfen offic. Aetzkalklösung gegeben worden sind, eine beliebige Menge (25 oder 50 Decigramm.) von der zu prüfenden Säure ab und giebt von der oben (α) erwähnten titrirten Silberlösung tropfenweise hinzu, bis die sofort entstehende Trübung beim Umschütteln nicht mehr vollständig verschwindet. Das Gewicht der verbrauchten Silberlösung (wovon man einen Ueberschuss möglichst vermeidet), in Decigrammen ausgedrückt, ergibt mit 50 getheilt die entsprechende Menge wasserleerer Blausäure.

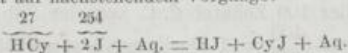
Bei dieser von v. Liebig angegebenen Prüfung wird durch die Anwesenheit von Spuren von Salzsäure die Richtigkeit des Resultates nicht beeinträchtigt. Es beruht dieselbe auf nachstehendem Vorgange:



d. h. bei Gegenwart von Kali und Wasser geben 54 wasserleere Blausäure und 170 salpetersaures Silberoxyd (oder 1 Blausäure und 3,15 von dem Silbersalze) eine klare Mischung; jeder weitere Zusatz von letzterem Salze ruft aber auf Kosten des Cyankaliumgehaltes des in Wasser löslichen Kalium-Silbercyanids eine weitere Bildung von Cyansilber hervor, welches nun wegen unzureichender Menge Cyankaliums nicht mehr gelöst werden kann, daher eine dauernde Trübung der Mischung veranlasst.

δ) Man wägt in einem Setzkölbchen, worin bereits etwas von einer kalt bereiteten Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron enthalten ist, eine beliebige Menge (100 bis höchstens 200 Centigramme) von der fraglichen Blausäure ab, tröpfelt unter Umschütteln von einer abgewogenen oder mittelst einer in Zehntel-C. C. getheilten Bürette (Fig. 1) abgemessenen titrirten Jodlösung (in 1000 Grmm. oder 1000 C. C. 6,35 Grammen reines Jod und 10—12 Gramme Jodkalium enthaltend, letzteres um die Auflösung des Jodes zu vermitteln) hinzu, bis die gelbe Farbe nicht mehr verschwindet oder, mit anderen Worten, eine nach dem Schütteln andauernde gelbliche oder bläuliche Färbung eintritt (letzteres nämlich, wenn die alkalische Blausäuremischung mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt worden) und bestimmt nun, wieviel davon zur Erreichung dieses Zweckes verbraucht worden. Die verbrauchte Anzahl von Grammen oder C. C. mit 0,0675 multiplicirt, ergibt in Centigrammen ausgedrückt die vorhanden gewesene Menge wasserleerer Blausäure. — 100 Centigramm. officineller Blausäure, vorschriftsmässig 2 Centigramm. reine Blausäure enthaltend, würden demnach nahezu 29,7 C. C. von der Jodlösung absorbiren, denn $0,0675 \times 29,7 = 2$.

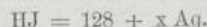
Diese Prüfung beruht auf nachstehendem Vorgange:



d. h. 27 wasserleere Blausäure und 254 Jod (oder 0,675 Blausäure und 6,35 Jod) veranlassen die Entstehung von zwei farblos sich lösenden Verbindungen, Jodwasserstoff und Jodyan, welche beide auch nicht auf Stärkelösung reagiren. Der geringste Ueberschuss an Jod ruft aber sogleich diese Reaction hervor. Das kohlensaure Natron hat zum Zwecke, den Jodwasserstoff zu binden. — Auch bei dieser Prüfung ist die Anwesenheit von Salzsäure ohne störenden Einfluss, und anderweitige die Jodlösung ebenfalls entfärbende Substanzen (z. B. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unterschwefligsaures Natron) dürfen natürlicher Weise nicht vorhanden sein.

Acidum hydroiodatum.

(Acidum iodhydricum. Jodwasserstoffsäure.)



Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose oder mehr oder weniger bräunlich gefärbte saure Flüssigkeit. Die Färbung wird durch einen Gehalt an freiem Jod veranlasst in Folge Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoff. In solchem Falle riecht die Flüssigkeit nach Jod und ertheilt damit geschütteltem Chloroform eine rothe Färbung.*) Ist aber die Säure noch vollständig unzersetzt, somit farblos, so ertheilt die geringste Menge Chlorwasser, welche man einer Probe davon in einem Reagirglase hinzufügt, derselben sogleich eine bräunliche Färbung und die Eigenschaft, Chloroform zu röthen. — Die anderweitige Reinheit, d. h. die Abwesenheit feuerbeständiger Beimengungen und fremder Säuren ermittelt man durch

Prüfung

a. Wärme: man giebt einige Tropfen auf Platinblech und erwärmt über der Weingeistlampe allmählig stärker — es darf kein Rückstand verbleiben.

b. Chlorbaryum: man versetzt eine Probe von der Säure in einem Reagirkelche mit einer Auflösung von reinem kohlensauren Natron, bis die saure Reaction auf blaues Lackmuspapier fast aufgehört und fügt dann von einer Lösung von Chlorbaryum hinzu — es darf keine Trübung eintreten. Eine weisse Trübung, welche beim Zutropfen von mehr von der fraglichen Säure verschwindet, weist auf Phosphorsäure oder auch Kleesäure, gegenfalls auf Schwefelsäure**) hin.

c. Salpetersaures Silberoxyd: man verdünnt in einem Reagircylinder ein wenig von der Säure mit Wasser, versetzt mit einer Auf-

lösung des genannten Reagens bis zur vollständigen Ausfällung, darauf mit Salmiakgeist in einigem Ueberschuss, schüttelt, filtrirt und übersättigt das klare Filtrat mit officineller reiner Salpetersäure — es darf nur eine schwache Opalisirung eintreten, eine reichliche weisse Trübung würde auf Chlor- oder Bromwasserstoff hinweisen.

Das spec. Gewicht einer wässerigen Jodwasserstoffsäure ist vom Gehalt an reiner Säure abhängig und um so höher als das des Wassers, je grösser der Säuregehalt. Bei einem spec. Gew. = 1,70 beträgt der Säuregehalt etwas über 56%. Die genaue Ermittlung kann, wie bei A. hydrobromatum angegeben, mittelst der officinellen Lösung (spec. Gew. = 1,34 bei 15° C.) von reinem kohlen-sauren Kali geschehen. Die zur Neutralisation einer abgewogenen Menge der als frei von fremden Säuren erkannten fraglichen Jodwasserstoffsäure verbrauchte Gewichtsmenge von der alkalischen Flüssigkeit durch 1,617 getheilt, ergibt die entsprechende Menge wasserleerer Jodwasserstoffsäure. — Oder man fällt ein bestimmtes Gewicht (etwa 100 Centigramm.) von der Säure, nach vorgängigem Verdünnen mit Wasser, mit Höllesteinlösung aus, sammelt das Jodsilber in einem doppelten Filter, von je gleichem Gewichte, süsst vollständig aus, bis das Abfließende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet scharf und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Das Gewicht des Jodsilbers durch 1,836 getheilt, ergibt die entsprechende Menge wasserleeren Jodwasserstoffs. — Das Resultat der letztern Prüfung wird durch die Anwesenheit fremder Säuren, welche Silberlösung nicht fällen, nicht beeinträchtigt, wohl aber durch Chlor- und Bromwasserstoffsäure und ebenso durch das Vorhandensein von Jod-, Brom- und Chloralkalimetallen. Die ersteren werden wie unter c., die letzteren wie unter b. angegeben, erkannt.

Quantitative
Prüfung.

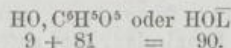
*) Durch Einströmenlassen von Schwefelwasserstoffgas in die gefärbte Säure nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser, wenn dieselbe sehr concentrirt war, kann das freie Jod in Jodwasserstoff übergeführt und dann durch Abdestillation das zugesetzte Wasser und gleichzeitig mit diesem der überschüssige Schwefelwasserstoff entfernt werden.

**) Wenn die wässerige Jodwasserstoffsäure durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Wasser vertheiltes Jod gewonnen worden, so ist dieselbe stets durch etwas Schwefelsäure verunreinigt, welche erforderlichen Falls durch behutsames Zutropfen einer verdünnten Lösung von Jodbaryum beseitigt werden kann.

(In Betreff des von Cl. Winkler angegebenen Verfahrens zur Bereitung von wässriger Jodwasserstoffsäure unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel des Iods vergl. Erdmann's Journ. f. prakt. Chemie. 1867. III. S. 33, und der von A. Neumann auf Grund wiederholter Versuche dagegen gemachten Einwendungen vergl. Bericht der deutschen chem. Gesellsch. zu Berlin. 1869. S. 177.)

Acidum lacticum.

(Milchsäure, gemeine Milchsäure, Oxypropionsäure, Alaninsäure.)



Klare, farblose, zuweilen aber etwas gelblich gefärbte, syrupige Flüssigkeit, ohne Geruch, von stark saurem Geschmacke, deren spezifisches Gewicht bei höchster Concentration = 1,248 bei + 15° C. nach Mendel-jef (eine Säure von 1,212 spec. Gewicht, enthält nahehin 75% reines Säurehydrat), ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich (die sehr ähnliche Glycerylsäure = HO, C⁶H⁵O⁷ ist in Aether nicht löslich), mit concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung mischbar. Auf Platinblech getropfelt und erhitzt, entzündliche Dämpfe ausgebend und mit hell leuchtender Flamme verbrennend, unter Zurücklassung eines geringen kohligen Ueberzugs, welcher bei weiterem Glühen völlig verschwindet.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Prüfung
auf fremde
Säuren,

a. Weingeist: man giebt etwas höchst rectificirten Weingeist in einen Reagircylinder, darauf einige Tropfen von der syrupigen Säure und schüttelt — es darf keine Trübung eintreten (Abwesenheit von Gummi, saurem phosphorsaurem Kalk) und ebenfalls nicht, oder wenigstens nur in sehr geringem Grade, bei nachträglichem Zusatze von Aether.

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

c. Bleiessig: man verdünnt in einem Reagircylinder einige Tropfen von dem sauren Syrup mit etwas reinem Wasser und fügt dann einige Tropfen Bleiessig hinzu — es darf weder bald (Schwefelsäure, Aepfelsäure), noch bei nachherigem Zusatze von kohlenstofffreiem Salmiakgeist eine Trübung eintreten (die sehr ähnliche Glycolsäure oder Oxyessigsäure = $\text{HO}, \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^5$ veranlasst unter gleichen Verhältnissen eine Fällung).

auf Glycose.

d. Alkalische Kupfervitriollösung: man verdünnt in einem Reagircylinder einige Tropfen von dem sauren Syrup mit wenig reinem Wasser, giebt von einer Lösung von reinem kohlenstoffsauren Natron bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu (wobei keine Trübung stattfinden darf), darauf einige Tropfen von der Fehling'schen alkalischen Kupferlösung*) und erwärmt durch Eintauchen des Cylinders in siedendes Wasser — ein blaues Coagulum vor dem Erwärmen würde auf Gummi, eine Abscheidung von rothem Kupferoxydul beim Erwärmen würde auf Zucker (Glycose) hinweisen.

*) Wenn das genannte Reagens (vgl. Chemisches Apothekerbuch. 1867. S. 183) in guter Beschaffenheit nicht vorhanden, so kann die Prüfung auch auf die Art ausgeführt werden, dass man zur wässerigen Lösung von 6–8 Tropfen von dem sauren Syrup zunächst einen Tropfen von der als Reagens vorrätigen Kupfervitriollösung (1:8), dann Aetzkali- oder Aetznatronflüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction unter Umschütteln zufügt und die Mischung nun erwärmt.

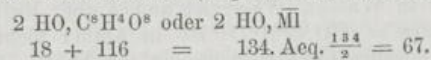
auf Glycerin.

e. Zinkoxyd: man wägt in einem Becherglase etwa 1 Grmm. von dem sauren Syrup ab, fügt dann halb soviel Zinkoxyd, welches man vorher mit etwas Wasser zu einer Milch zerrieben, hinzu und lässt im Wasserbade verdampfen. Man nimmt den fast trockenen Rückstand mit höchst rectificirtem Weingeist auf, filtrirt und lässt das spirituöse Filtrat abdunsten — es darf kein neutraler syrupiger Rückstand (Glycerin) verbleiben.

auf Metalle.

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

Acidum malicum. (Aepfelsäure, Spiersäure.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

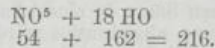
Farblose, krystallinische Krusten oder blumenkohlartige krystallinische Massen, sehr hygroskopisch, daher gewöhnlich feucht erscheinend, geruchlos, von stark saurem Geschmack. Auf Platinblech, über der Weingeist-

lampe erhitzt, schmelzend, dann sich zersetzend unter Ausgabe stechender saurer Dämpfe, welche leicht Feuer fangen, unter Zurücklassung von nur wenig Kohle, welche bei weiterem Erhitzen endlich auch vollständig verbrennt. In Wasser und Weingeist sehr löslich; die wässrige Lösung, in überschüssiges Kalkwasser getropfelt, ruft darin keine Trübung hervor (Unterschied von Wein-, Trauben- und Kleesäure), auch bleibt die alkalische Mischung beim Erhitzen klar (Unterschied von Citronensäure). Dieselbe wässrige Lösung erzeugt in Bleizuckerlösung einen weissen flockigen Niederschlag, der nach längerer Zeit krystallinisch wird; wird die trübe Mischung jedoch sofort erhitzt, so schmilzt der Niederschlag zu einer terpenthinartigen Masse, ein Theil löst sich aber dabei auf und scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadeln wieder ab (charakteristische Eigenschaften der Aepfelsäure).

Verhalten
der Aepfel-
säure gegen
Reagentien.

Acidum nitricum purum officinale.

(Officinelle reine Salpetersäure.)



Klare, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, ätzend saurem Geruch, Kupferspäne bei gelindem Erwärmen zu einer blauen Flüssigkeit lösend unter Auftreten eines an der Luft sich röthlichgelb färbenden Gases, eingetropfelte neutrale und saure Indigolösung schnell entfärbend.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Specifisches Gewicht: 1,180 bei + 15° C. nach Ph. Bor., somit 25 % Säure enthaltend.

Ph. Germ., Helv. und Russ. stimmen hierin mit Ph. Bor. ziemlich überein. Die Ph. Gall. und Brit. dagegen schreiben ein spec. Gew. = 1,42 vor (= 60 % Säuregehalt); das Acidum nitric. dilut. der Ph. Brit. hat ein spec. Gew. = 1,101 (= 14 1/2 % Säuregehalt). Acidum nitricum dilutum Ph. Helv. und Russ. (gleiche Theile Säure von 1,2 und Wasser) und Ph. Germ. (gleiche Theile Säure von 1,18 und Wasser) stimmen nahehin überein (Säuregehalt 13 1/2 und 12 1/2 %). Acidum nitricum purum concentratum der Ph. austr. enthält 41,13 wasserleere Säure oder 48 % Hydrat, spec. Gew. somit = 1,304 bei 15° C. Acidum nitric. purum dilutum derselben Pharmakopöe, eine Mischung aus 200 Gewichtsth. der vorgenannten Säure und 240 Gewichtsth. Wasser, enthält 18,36 % wasserleere Säure = 21,42 % Säurehydrat; spec. Gew. = 1,13.

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

Prüfung
auf Reinheit.

b. Salpetersaures Silberoxyd: 4—5 Grmm. werden mit gleich viel destillirtem Wasser verdünnt und darauf einige Tropfen aufgelösten Silbersalzes zugefügt — die Mischung muss vollkommen klar bleiben. Eine weisse Trübung würde das Vorhandensein von Chlorwasserstoffsäure zu erkennen geben.

c. Salpetersaurer Baryt oder Chlorbaryum: Der Versuch wird wie im Vorhergehenden ausgeführt mit Anwendung aufgelösten Baryumsalzes — es darf auch hier keine Trübung eintreten, welche auf vorhandene Schwefelsäure hinweisen würde.

d. Chloroform: man giebt in einen Reagireylinder 5—10 Grmm. von der betreffenden Säure, darauf ein wenig Chloroform und schüttelt. — Wenn hierbei keine Färbung eingetreten, so setzt man tropfenweise Schwefelwasserstoffwasser zu und schüttelt nach jedem Tropfen um —

auch unter diesen Umständen muss das Chloroform ungefärbt bleiben. Eine Röthung im erstern Falle würde auf freies Jod (die Säure erscheint auch in solchem Falle nicht ganz farblos), eine Röthung im letztern Falle auf Jodsäure hinweisen.

e. Uebermangansaures Kali: man giesst etwas von der Säure in ein Kelchglas und fügt tropfenweise von einer verdünnten Lösung ($\frac{1}{1000}$) des Reagens hinzu — es muss sofort eine Färbung der Säure eintreten, gegenfalls enthält dieselbe Stickoxyd oder salpeterige Säure, welche auf die Uebermangansäure desoxydierend, somit entfärbend einwirken.

Rohe Salpetersäure.

Die rohe Salpetersäure des Handels, auch Scheidewasser genannt (Acidum nitricum crudum, Aqua fortis) ist stärker, d. h. säurereicher, als die officinelle reine Salpetersäure, raucht an der Luft, riecht und wirkt viel ätzender, zeigt ein spec. Gewicht = 1,338 oder 37° Bé (einfaches Scheidewasser) bis 1,42 oder 43° Bé (doppeltes Scheidewasser) und enthält im ersten Falle 46, im zweiten 60 % wasserleerer Säure, vorausgesetzt, dass darin keine Substanzen in erheblicher Menge enthalten seien, welche in letzterem Falle auf das spec. Gewicht einwirken, z. B. gewisse Salze und Schwefelsäure. Die ersteren werden erkannt, wenn etwas von der fraglichen Säure in einem flachen Porzellanschälchen in freier Luft über der Weingeistflamme abgedunstet wird — es hinterbleibt in solchem Falle ein Rückstand. — Schwefelsäure wird erkannt an der reichlichen Trübung, welche eintritt, wenn in einem Kelchglase etwas von der Säure zunächst mit reinem Wasser verdünnt und dann von einer Auflösung von salpetersaurem Baryt hinzugefügt wird. Um erforderlichen Falles, wenn die Reaction sehr bedeutend ist, die Menge der beigemischten Schwefelsäure zu bestimmen, verfährt man ganz in derselben Weise wie S. 25 behufs Prüfung der rohen Salzsäure nach derselben Richtung hin angegeben.

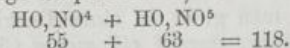
Ermittlung des Säuregehalts.

Will man bei Abwesenheit von Schwefelsäure, aber Anwesenheit salziger Beimischungen (z. B. salpetersaures Natron) auf chemischem Wege den Säuregehalt einer wässerigen Salpetersäure bestimmen, so wägt man in einem Becherglase, worin vorgängig etwas Wasser gegeben worden, eine beliebige Menge (5—10 Grmm.) von der fraglichen Säure ab und fügt dann unter Umrühren mit einem Glasstabe von einer abgewogenen Menge der offic. Auflösung von reinem kohleensauren Kali, deren spec. Gew. = 1,34 bei 15° C., hinzu, bis Lackmuspapier beim Betupfen mit dem Rührstabe kaum noch geröthet wird und bestimmt dann, wieviel von der alkalischen Flüssigkeit zur Erreichung dieses Zweckes erforderlich gewesen. Diese Gewichtsmenge durch 3,833 getheilt, ergiebt die entsprechende Menge wasserleerer Salpetersäure, welche in der zum Versuche verwendeten Menge roher Salpetersäure enthalten gewesen.

Die rohe Salpetersäure ist ausserdem mehrentheils auch durch salpeterige Säure und Salzsäure verunreinigt, entfärbt somit, nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser, eingetropfelte Lösung von übermangansaurem Kali und bringt in verdünnter Höllesteinlösung eine weisse Trübung (Chlorsilber) hervor. Auch Spuren von Iod und Iodsäure lassen sich zuweilen mittelst Chloroform darin nachweisen, von einem Gehalte des zur Bereitung verwandten rohen salpetersauren Natrons (Chilisalpeter, Südseesalpeter) an Iodnatrium herrührend. Behufs der Prüfung mit Chloroform allein und mit Chloroform und Schwefelwasserstoffwasser muss die Säure vorher mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und die Mischung dann durch Eintauchen des Reagireylinders in kaltes Wasser abgekühlt werden.

Acidum nitroso-nitricum.

(Acidum hyponitrico-nitricum, A. nitricum fumans rubrum. Untersalpetersäurehaltige Salpetersäure, rothe rauchende Salpetersäure.)

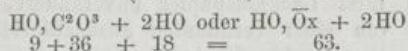


Klare, orangerothe, schwere (spec. Gewicht 1,500—1,525 = 49 bis 50° Bé) Flüssigkeit, welche an der Luft dicke, ähnlich gefärbte höchst

ätzende Dämpfe ausstösst und wovon etwas in ein Kelchglas gegossen bei allmählichem Zusatze von Wasser unter Entwicklung von Stickoxydgas zunächst olivengrün, dann blassblau und endlich farblos wird.

Die wie im Vorhergehenden angegebene durch allmählichen Zusatz von Wasser gewonnene farblose Säure muss gegen Reagentien wie Acidum nitric. purum offic. sich verhalten, mit Ausnahme jedoch der Lösung von übermangansaurem Kali, deren Farbe dadurch sofort verschwindet, wegen des Gehalts auch der farblosen Mischung an salpeteriger Säure und Stickoxyd.

Acidum oxalicum. (Oxalsäure, Kleesäure, Carboxylsäure.)



Wasserklare, farb- und geruchlose, nadel- oder säulenförmige Krystalle von sehr saurem Geschmacke; auf Platinblech erwärmt zuerst schmelzend, dann unter Umherspritzen entzündliche Dämpfe ausstossend und endlich verschwindend, ohne Kohle oder irgend einen andern Rückstand zurückzulassen. In einem Reagireylinder mit viel reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, letztere nicht schwärend (Abwesenheit von Wein-, Trauben- und Citronsäure), aber ein farbloses Gasgemeng (Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas) ausgehend, welches bei Annäherung eines flammenden Spans sich entzündet und mit blauer Flamme brennt. Mit ungefähr der 10fachen Menge Wasser übergossen und gelind erwärmt, werden die Krystalle leicht gelöst zu einer Flüssigkeit von stark saurer Reaction, welche beim Erkalten nichts absetzt, in Weingeist getropfelt keine Fällung erleidet, in Kalkwasser sogleich einen reichlichen weissen Niederschlag veranlasst, welcher bei nachherigem Zusatze sowohl von Essigsäure als auch von Salmiaklösung nicht verschwindet, wohl aber durch Salz- und Salpetersäure. Auch in einer Lösung von schwefelsaurem Kalk (Gyps) entsteht beim Zusatze von wässriger Oxalsäurelösung zwar nicht sogleich, wie in Kalkwasser, aber doch nach kurzer Weile ein Niederschlag von oxalsaurem Kalke.

Charakteristische Kennzeichen.

Wärme: man erhitzt in einem blanken Platinschälchen einige Grmm. von der Säure allmählig bis zum Erglühen des Schälchens — es darf in letzterem nichts verbleiben. Ein weisser Rückstand würde auf einen Gehalt an Kali oder Kalk hinweisen.

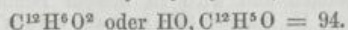
Nachweis der Reinheit.

Die rohe Kleesäure des Handels (Acidum oxalicum crudum) entspricht letzterer Anforderung nicht, sondern hinterlässt bei Ausführung des Versuchs immer eine geringe Menge feuerbeständigen Rückstandes, was jedoch der technischen Verwendung nicht entgegensteht. Ein erheblicher Rückstand würde jedoch auf eine absichtliche Beimengung hinweisen.

Rohe Kleesäure.

Acidum phenylicum.

(Acidum carbolicum. Phenylsäure, Carbonsäure, Phenol, Phenylalkohol, Phenylxydhydrat.)



Starres, öliges Aggregat von farblosen oder etwas röthlich gefärbten, nadelförmigen Krystallen oder, wenn wasserhaltig, farblose oder schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit von ganz eigenthümlichem, höchst durch-

Verhalten
der Phenyl-
säure zu
Lösungs-
mitteln.

dringendem Geruche, brennendem Geschmacke, in Wasser untersinkend (spec. Gew. 1,060—1,066). Das krystallinische Präparat schmilzt zwischen 34 und 37° C., siedet zwischen 183 und 186° C. (ein höherer Siedepunkt weist auf einen Gehalt an höheren Phenolen hin); es nimmt gegen $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Wasser auf und bleibt dann weit unter seinem Schmelzpunkte noch flüssig. Es ist in Weingeist, Aether und Oelen, auch in concentrirter Essigsäure sehr löslich, von Wasser dagegen bedarf es bei 10—15° C. gegen 40 Theile zur Lösung (ein erheblicher ungelöster Rückstand weist auf einen Gehalt an neutralen Brandölen oder auch auf einen bedeutenden Gehalt an höheren Phenolen hin); die wässrige Lösung ist klar und farblos, lässt Lackmuspapier unverändert, coagulirt Eiweiss, wird durch wenig von einer verdünnten Eisenchloridlösung schön blau gefärbt. Wird etwas von der flüssigen oder durch gelindes Erwärmen verflüssigten Säure mit dem doppelten Gewichte verdünnter Aetznatronlauge von 1,14 spec. Gew. (durch Vermischen der officinellen Aetznatronlösung mit nahehin dem anderthalbfachen Gewichte Wasser bereitet) unter gelindem Erwärmen, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, geschüttelt, so muss die Mischung klar und homogen erscheinen und auch bei nachherigem Verdünnen mit Wasser nichts Oeliges sich daraus abcheiden (Abwesenheit von neutralen Oelen).

Rohe Phenyl-
säure.

Die rohe Phenyl- oder Carbonsäure des Handels (Acidum carbolicum crudum) entspricht natürlicher Weise den vorstehenden Anforderungen nicht. Sie ist ein Gemenge in wechselnden Verhältnissen von brandöligem Producten sehr verschiedener Art, dessen Gehalt an echter Carbonsäure zuweilen kaum 15% beträgt. Die fremden Gemengtheile sind theils neutrale Brandöle, darunter auch Naphthalin, theils höhere Phenole, so Kresol oder Kresylsäure ($C^{14}H^8O^2$), Phlorol oder Phlorylsäure ($C^{16}H^{10}O^2$). Die erstern bleiben ungelöst zurück, wenn die rohe Carbonsäure in der oben angegebenen Weise mit verdünnter Natronlauge behandelt wird; die letztern werden erkannt, wenn die vom ungelösten Oele getrennte alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und das hierbei abgeschiedene Oel mit der 30fachen Menge Wasser geschüttelt wird. Die Carbonsäure wird gelöst, Kresol und Phlorol bleiben zum grössten Theile ungelöst zurück und können auch durch Abkühlung bis unter 0° nicht zum Erstarren gebracht werden. Auch in Betreff des Siedepunktes unterscheiden sich diese drei homologen Phenole wesentlich von einander. Das Phenol im engeren Sinne oder die Carbonsäure siedet zwischen 183 und 186° C., das Kresol zwischen 200 und 204° C., das Phlorol erst bei 220° C. und darüber. Aber auch die oben beschriebene Carbonsäure ist keineswegs als absolut rein zu betrachten und enthält stets noch geringe Einnengungen der oben genannten höheren Phenole. Erst in letzter Zeit ist es O. Calvert zu Manchester gelungen, den vollständig reinen Körper herzustellen, welcher erst bei + 41° C. schmilzt, bei 182° C. siedet und schon in 20 Theilen Wasser löslich ist.

Phenyl-
saurer Kalk
und Natron.

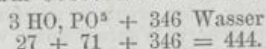
Das im Handel behufs Verwendung als Desinfectionsmittel unter dem Namen roher phenyl- oder carbonsaurer Kalk vorkommende Präparat ist ein Gemisch von sehr wechselnder Zusammensetzung und rücksichtlich seines Werths schwierig zu controliren, daher als Desinfectionsmittel auch der rohen Carbonsäure weit nachstehend, da die Prüfung dieser letzteren auf ihren Gehalt keiner besonderen Schwierigkeit unterliegt. — Auch phenyl- oder carbonsaures Natron (Natrium phenylatum s. phenylicum, Phénol sodique) ist als antiseptisches Mittel in ärztliche Anwendung gekommen und wird zu diesem Behufe am zweckmässigsten nach dem Verfahren von H. Hager (Pharmac. Centralhalle. 1869. S. 369) bereitet. — Endlich wird als antiseptisches Verbandmittel bei bösartigen Wunden in neuerer Zeit auch das phenylschwefelsaure Zinkoxyd (Zincum phenylsulfuricum) = $ZnO, C^{12}H^5O_2SO_3 + 7HO$ mit gutem Erfolg benutzt. Behufs der Darstellung dieses Präparats wägt man in einem Setzkolben von angemessenem,

räumlichen Inhalt 4 Gewichtstheile krystallisirte Carbonsäure, welche man vorher durch Erwärmung flüssig gemacht, ab, giebt allmählig unter Umschütteln 5 Gewichtstheile concentrirte Schwefelsäure hinzu, verschliesst den Kolben und stellt durch einige Tage an einem mässig warmen Orte bei Seite. Man verdünnt hierauf mit dem mehrfachen Gewicht Wasser und giebt kohlen-sauren Baryt, welchen man mit Wasser zu einer durchaus homogenen Milch gerührt hat, allmählig unter Umschütteln hinzu, bis alle saure Reaction verschwunden. Man giebt die trübe Mischung auf ein vorher genässtes Filter, süsst nach dem Abfließen der Flüssigkeit den zurückgebliebenen schwefelsauren Baryt einige Male mit Wasser aus und füllt die Lösung nun mit einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, wovon man einen grösseren Ueberschuss vermeidet. Man trennt die Lösung des phenylschwefelsauren Zinkoxyds durch Filtration von gefälltem schwefelsaurem Baryt, welchen man nach Abfluss der Flüssigkeit einige Male mit Wasser aussüsst, lässt das Filtrat in einer Porzellanschale bis zur Trockne verdunsten, zerreibt den Rückstand zu Pulver und bewahrt letzteres in einem wohl verschlossenen Gefässe auf. Es ist ein weisses Pulver, zuweilen mit einem Stich in das Röhliche, riecht nur schwach nach Carbonsäure und ist in Wasser und Weingeist löslich. Die wässrige Lösung darf daher beim Eintröpfeln in starken Weingeist nur eine unbedeutende Trübung erleiden, gegenfalls ist der Rückhalt an schwefelsaurem Zinkoxyd grösser als zulässig. Letzteres würde sich auch schon bei der Prüfung mit aufgelöstem Chlorbaryum durch eine eintretende bedeutende Trübung zu erkennen geben. Das Präparat kann auch in farblosen Krystallen (rhombische Prismen), welche die obige Zusammensetzung haben und das Krystallwasser erst bei 125° C. verlieren, erhalten werden (vgl. *E. Mensner* in *Ann. d. Chem. u. Pharmac.* Bd. 143. S. 179 und *H. Hager* in *Pharmac. Centralhalle.* 1870. S. 1).

Phenylschwefelsaures Zinkoxyd.

Acidum phosphoricum.

(Acidum phosphoricum officinale. Officinelle reine Phosphorsäure.)



Klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von stark saurem Geschmacke, beim Eintröpfeln von aufgelöstem, reinen kohlen-sauren Natron aufbrausend und nach geschehener Neutralisation in Höllesteinlösung einen reichlichen blassgelben Niederschlag veranlassend, welcher in freier Salpetersäure und in Salmiakgeist löslich ist. Die ammoniakalische Lösung giebt beim Erwärmen kein reducirtes Silber aus (vgl. S. 15). — Werden einige Tropfen von der Säure zunächst mit etwas Wasser verdünnt, darauf Salmiakgeist bis zum Vorwalten des Geruchs und endlich von einer ammoniakalischen Bittersalzlösung (vgl. unter *Magnesia sulfurica*) zugefügt, so entsteht alsbald ein weisser Niederschlag. Wird der Niederschlag nach einiger Zeit in einem kleinen Filter gesammelt, mit etwas Wasser ausgesüsst, darauf mit verdünnter Höllesteinlösung übergossen, so färbt sich derselbe gelb.

Charakteristische Kennzeichen.

Specifisches Gewicht: 1,130 bei + 15° C., 16 % wasserleerer Säure (PO⁵) entsprechend (Ph. Bor.) Säuregehalt.

Ph. Helv. und Russ. stimmen hiermit überein. Ph. Germ. fordert als spec. Gew. 1,122 (= 15 % wasserleerer Säure), Ph. Brit. fordert für Acidum phosphoricum dilutum als spec. Gew. 1,08 (= 10 %), Ph. Gall. 1,45 (= 45 %). Acidum phosphoricum dilutum Ph. Russ. ist eine Mischung aus gleichviel Säure von 16 % und Wasser. — Ph. Austr. verlangt für die offic. Phosphorsäure ein spec. Gew. = 1,117, was nach den neuesten Versuchen von J. Watts einen Gehalt von nahezu 14 1/2 % wasserleerer Säure entsprechen würde, womit jedoch die Angabe derselben Pharmakopöe nicht übereinstimmt, dass die betreffende Säure in 100 Th. 16,6 Th. Orthophosphorsäure (ein neuer Name für die ohnehin schon namentliche Phosphorsäure oder Phosphorsäuretrihydrat = 3HO, PO⁵) enthalten soll, was nur wenig mehr als 12 % wasserleerer Phosphorsäure entspricht. Eine Säure von solchem Gewichte hat aber ein spec. Gew. = 1,100.

Prüfung der
Phosphor-
säure auf
Reinheit.

a. Wärme: mehrere Tropfen auf Platinblech gebracht und über der Weingeistlampe erhitzt, verdampfen ohne Rückstand, zuletzt unter Auftreten von dicken weissen Dämpfen, aber ohne dabei ein phosphorisches Leuchten wahrnehmen zu lassen, welches auf einen Gehalt an phosphoriger Säure hinweisen würde.

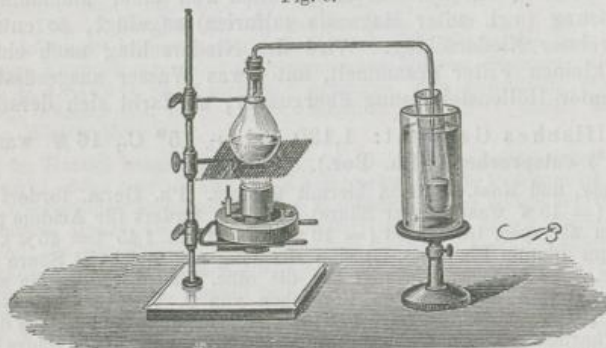
Wenn eine käufliche Phosphorsäure beim Eindampfen in Platin oder Porzellan eine Schwärzung erleidet, so weist dies auf eine Knochensäure hin, welche durch Weingeist gereinigt worden und worin in Folge dessen Aetherphosphorsäure enthalten ist. Solche Säure ist auch mehrentheils kalk- und magnesiahaltig und wird durch kohlen-saures Natron in der Siedehitze gefällt, auch beim Eintröpfeln in Weingeist getrübt; auch Arsen und Blei, aus der benutzten Schwefelsäure abstammend, können darin vorkommen. — Erleidet die Säure zwar keine Schwärzung, hinterlässt aber doch einen auf Platin nicht verflüchtigen sauren Rückstand, so deutet dieses auf einen Gehalt an phosphorsaurem Alkali hin.

b. Schwefelwasserstoff: man vermischt in einem Glase 15 bis 30 Grmm. von der Säure mit dem doppelten Volum klaren guten Schwefelwasserstoffwassers, verkorkt das Glas gut und stellt es an einem mässig warmen Orte durch 12 Stunden und darüber bei Seite — es darf weder bald noch auch nach Verlauf dieser Zeit eine gelbe Trübung und ähnliche (noch auch sonst eine anders farbige) Fällung sich zeigen. Eine gelbe Fällung würde auf Arsen (als arsenige oder Arsensäure in der Phosphorsäure enthalten) hinweisen, was durch eine nachträgliche weitere Prüfung des Niederschlags (vgl. S. 13) leicht ausser allen Zweifel gestellt werden kann.

Prüfung
auf Arsen.

Schneller und unzweifelhafter (besonders wenn der durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag in Folge der Anwesenheit kleiner Spuren anderer fällbarer Metalle, z. B. Blei, mehr oder weniger missfarbig erscheint) gelangt man zu gleichem Ziele, d. h. zur sichern Wahrnehmung vorhandenen Arsens, wenn man folgendermaassen verfährt. Man giebt 15–30 Grmm. von der fraglichen Säure in eine Platin- oder Porzellanschale, fügt ein bohnen-grosses Stückchen schwefligsaures Natron hinzu und lässt in mässiger Wärme bis zur Syrupsdicke verdunsten. Nach dem Erkalten nimmt man den Rückstand mit ebensoviel officieller reiner Salzsäure (spec. Gew. 1,124), als man von der fraglichen Phosphorsäure angewandt, auf, giesst die Mischung in einen kleinen Destillirkolben und verbindet letztern mittelst eines durchbohrten Korkstöpsels und eines dreiseitigen Dampf-abführungsrohrs mit einem als Recipienten dienenden weiten Reagir-cylinder, worin etwas Wasser enthalten, doch so, dass das Rohr etwa $\frac{1}{2}$ Zoll

Fig. 9.



oberhalb der Wasserfläche ausmündet (Fig. 9). Der Recipient selbst ist behufs der Abkühlung mit kaltem Wasser umgeben. Man erwärmt nun den Inhalt des Kolbens über der Weingeistlampe mit untergelegtem Drathnetze bis zum Sieden und fährt damit fort, bis nahehin die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist.

Man entfernt das Feuer, nimmt den Recipienten behutsam hinweg und giesst den Inhalt in ein anderes Gefäss über, worin vorher ein gleiches Volum klaren guten Schwefelwasserstoffwassers gegeben worden — bei Abwesenheit von Arsen bleibt die Mischung klar und farblos, gegenfalls färbt sich die Mischung gelblich, und allmählig entsteht ein gelber flockiger Niederschlag (Schwefelarsen). Die Anwesenheit anderweitiger Metalle wird erkannt, wenn der saure Destillationsrückstand mit dem mehrfachen Volum klaren guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt und hierdurch bald oder nach kurzer Weile ein schwarzer Niederschlag veranlasst wird.

Noch eine andere Prüfung auf Arsen besteht darin, dass man etwa 6—10 Grmm. von der fraglichen Phosphorsäure mit gleichviel officineller reiner Salzsäure in einem Reagircyylinder vermischt, dann einen Streifen blanken Kupferblechs von solcher Länge, dass derselbe nicht aus der Flüssigkeit hervorragt, hinein bringt und den Cylinder dann eine halbe bis ganze Stunde in heissem Wasser tauchen lässt. Bei Abwesenheit von Arsen bleibt das Kupferblech unverändert blank, gegenfalls läuft es mehr oder weniger dunkel an durch Bildung eines Ueberzugs von Arsenkupfer. Ein Gehalt an phosphoriger Säure (vgl. u. e.) ruft eine solche Erscheinung nicht hervor, wohl aber schwefelige und antimonige Säure, welche jedoch in der Phosphorsäure nicht wohl vorhanden sein können (vergl. *Natrum phosphoric.*).

c. Schwefelsaures Eisenoxydul: man vermischt in einem Kelchglase etwas von der Säure mit gleichviel von einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und lässt dann behutsam, indem man das Glas etwas geneigt hält, ein gleiches Volum reiner concentrirter Schwefelsäure einfließen — es darf an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine farbige Zone sich zeigen, gegenfalls ist Salpetersäure vorhanden.

Die Prüfung auf Salpetersäure kann auch mittelst Indigo geschehen. Zu diesem Ende giesst man 6—8 Grmm. von der fraglichen Säure in einen Reagircyylinder, fügt mittelst eines Glasstabes von einer Auflösung von Indigocarmin in Wasser nur gerade so viel hinzu, als hinreicht, um der Flüssigkeit eine bläuliche Farbe zu ertheilen, und erwärmt die Mischung gelinde durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser — bei Abwesenheit von Salpetersäure bleibt die Färbung unverändert, gegenfalls verschwindet dieselbe.

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

Wenn die Phosphorsäure frisch bereitet ist, so kann sie möglicher Weise noch eine nicht unerhebliche Menge aPhosphorsäure (Metaphosphorsäure, Einbasisch-Phosphorsäure) enthalten und giebt in solchem Falle, wenn keine Salpetersäure vor der Prüfung zugesetzt worden, eine weisse Trübung in Folge entstehenden metaphosphorsauren Baryts (BaO aPO^5).

e. Salpetersaures Silberoxyd: man verfährt wie im Vorhergehenden — die Mischung muss auch nach längerer Zeit vollkommen klar bleiben, und es folgt dann hieraus die Abwesenheit von Chlorwasserstoffsäure und von phosphoriger Säure, von denen die erstere sogleich eine weisse, die letztere allmählig eine bräunliche Trübung veranlassen würde.

Die Anwesenheit von phosphoriger Säure kann ausserdem auch mittelst einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) erkannt werden. Dieses Reagens lässt Phosphorsäure, welche frei von phosphoriger Säure, auch beim Erwärmen der Mischung durch Eintauchen des Cylinders in siedendes Wasser, ungetrübt, veranlasst aber im umgekehrten Falle eine weisse Trübung durch Aus-

Prüfung
auf Salpeter-
säure,

auf Schwefel-
säure,

Salzsäure
und
phosphorige
Säure.

scheidung von Quecksilberchlorür. — Phosphorige Säure haltige Phosphorsäure giebt auch im Marsh'schen Apparate phosphorwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas aus, welches verdünnte Höllesteinlösung schwärzt und entzündet mit grünlicher Flamme brennt; reine Phosphorsäure zeigt solche Erscheinungen nicht (vgl. unter Phosphorus).

Prüfung
auf Salze.

f. Weingeist. Mit dem mehrfachen Volum höchstrectificirten Weingeistes vermischt, darf Phosphorsäure keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung erleiden. Das Gegentheil würde auf einen Gehalt an Salzen (z. B. phosphorsaurer Kalk, phosphorsaures Natron) hinweisen. Eine geringe Trübung kann von aus den Gefässen aufgenommenen Mineralsubstanzen herrühren, besonders wenn das Eindampfen behufs der Austreibung der Salpetersäure in Porcellan geschehen, und ist für die arzneiliche Verwendung ohne Nachtheil.

Acidum phosphoricum fusum s. glaciale.

(Geschmolzene oder glasige Phosphorsäure, Metaphosphorsäure.)

$\text{HO, aPO}^{\text{a}} = 80.$

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Wasserklare, farblose, harte, glasige Stücke, ohne Geruch, oberflächlich feucht anzufühlen und den Fingern einen sehr sauren Geschmack ertheilend. In Wasser gebracht unter Knistern allmählig sich lösend. Die Auflösung schmeckt und reagirt stark sauer, fällt gelöstes Eiweiß, bringt in verdünnten Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Chlorbaryum weisse Niederschläge hervor. Wird die Lösung eine Zeit lang gekocht, und werden dann die genannten Prüfungen wiederholt, so treten die eben erwähnten Niederschläge nicht mehr ein, und wird zu der silberhaltigen Mischung tropfenweis Aetzammoniakflüssigkeit zugefügt, so entsteht nun ein gelber Niederschlag.

a. Wasser: man übergießt in einem etwas weiten Reagircylinder ein Stück von der glasigen Säure mit etwas destillirtem Wasser und stellt unter öfterem behutsamen Umschütteln in warmes Wasser — die Lösung muss ziemlich leicht und vollständig vor sich gehen, gegenfalls hat man unlösliche erdhaltige Metaphosphorsäure vor sich, wie sie leicht entsteht, wenn zur Bereitung der glasigen Phosphorsäure irdene Gefässe oder Knochensäure angewandt wird. Dieselbe Lösung darf auch beim Ueber-sättigen mit Aetzammoniak nur unbedeutend getrübt werden.

b. Schwefelwasserstoff: man versetzt die wässrige Lösung mit einem Uebermaasse von Schwefelwasserstoffwasser und lässt die Mischung längere Zeit an einem warmen Orte stehen — es darf weder bald, noch nach längerer Zeit irgend ein farbiger Niederschlag entstehen (vgl. S. 38).

Acidum
phosphori-
cum in
bacillis.

In neuerer Zeit wird auch geschmolzene Phosphorsäure in Stängelform (Acidum phosphoricum fusum in bacillis s. natronatum) in den Handel gebracht. Diese Stängel sind weniger durchsichtig, auch weniger hygroskopisch als die geschmolzene Phosphorsäure in Platten. Sie sind aber auch in der That, wie zuerst von E. Brescius nachgewiesen worden (Fresenius's Zeitschr. f. an. Chemie. VI. S. 187), keine reine Phosphorsäure, verhalten sich vielmehr als übersaures metaphosphorsaures Natron. Wird etwas davon auf Platinblech über der Gas- oder Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt und dabei längere Zeit erhalten, so schmilzt das Präparat, giebt dabei kaum wahrnehmbare Dämpfe aus und hinterlässt auch nach lang unterhaltenem Glühen einen glasigen Rückstand, welcher nach dem Erkalten befeuchtetes Lackmuspapier röthet. Mit Wasser übergossen

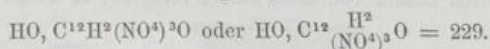
gehen die Stängelchen bald in Lösung über; diese Lösung coagulirt Eiweiss, fällt Baryt- und Silberlösung weiss, wird durch Aetzammoniakflüssigkeit im Ueberschuss nur sehr unbedeutend getrübt, sehr stark aber beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum starken Weingeistes. Nach 24 Stunden hatte sich die trübe Mischung geklärt und ein krystallinischer Absatz am Boden des Gefässes gebildet, von welchem die überstehende Flüssigkeit sich vollständig abgiessen liess. Das krystallinische Aggregat wurde noch einige Male mit Weingeist ausgesüsst, dann in wenig Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali bis zum Verschwinden aller sauren Reaction versetzt, dann aufgelöstes metantimonsaures Kali hinzugefügt — es entstand sehr bald eine Trübung und nach kurzer Zeit ein körniger Niederschlag.

Die quantitative Ermittlung des Natrongehalts der stängelförmigen glasigen Phosphorsäure geschieht folgendermaassen: eine beliebige gewogene Menge (etwa 3 Grmm.) von der Säure wird in der dreissigfachen Menge reinen Wassers gelöst, dann bei gelinder Siedehitze bis auf den dritten Theil abgedampft und nun geprüft, ob dadurch Eiweisslösung noch getrübt wird. Ist dies der Fall, so wird die Lösung nochmals mit Wasser verdünnt und eingedampft, und dies wiederholt, bis mit Eiweisslösung eine Trübung nicht mehr erfolgt, was gewöhnlich schon nach dem ersten Eindampfen der Fall ist. Die abermals verdünnte saure Flüssigkeit wird mit Bleiessig vollständig ausgefällt; der weisse Niederschlag, phosphorsaures Bleioxyd, wird in einem Filter gesammelt, ausgesüsst; das gesammte Filtrat wird durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt, das Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat abgedampft und der Rückstand zuletzt gegläht. Der schwarze Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und die Lösung filtrirt. Das Filtrat, in einem tarirten Schälchen verdunstet, hinterlässt kohlensaures Natron mit einem nur sehr geringen Rückhalte an Phosphorsäure. 3 Grmm. von der stängeligen Säure hinterliessen bei solcher Behandlung 0,65 Grmm. wasserleeres kohlensaures Natron, also sehr nahe 22% von der Säure. Brescius erhielt 26%.

Quantitative
Prüfung.

Acidum picricum.

(Acidum picronitricum s. nitropicricum. Bittersäure, Pikrinsäure, Pikrinsalpetersäure, Nitropikrinsäure, Nitrophenissäure, Trinitrocarbolsäure, Trinitrophenylsäure.)



Kleine prismatische, auch blätterige oder schuppige Krystalle von blassgelber Farbe, geruchlos, aber von sehr bitterem Geschmack. Auf Platinblech behutsam erwärmt, schmelzend und gelbe Dämpfe ausgebend, bei raschem Erwärmen schwach verpuffend, feuerfangend und mit stark russender Flamme unter Zurücklassung von Kohle verbrennend, welche letztere bei fortgesetztem starken Erhitzen endlich ohne Rückstand vollständig verbrennt (ein alkalisch reagirender Rückstand würde auf ein beigemengtes pikrinsaures Alkali hinweisen). In kaltem Wasser wenig (1:80 bei mittlerer Temperatur; Mineralsäuren vermindern die Löslichkeit in Wasser bedeutend, daher auch die gesättigte wässerige Lösung durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, Salpeter- und Salzsäure getrübt wird), in heissem Wasser, ebenso in Weingeist, Aether (1:20) und Benzin oder Phenylhydr reichlich und vollständig (Abwesenheit von salzigen Beimengungen) löslich. Die wässerige Lösung erscheint goldgelb gefärbt, reagirt sauer, färbt die Oberhaut, Wolle und Seidenfasern schön gelb, bringt in Kalkwasser getrüpfelt weder Trübung noch Niederschlag hervor — das Gegentheil würde auf beigemengte Kleesäure hinweisen; veranlasst in höchstrectificirten Weingeist getrüpfelt keine Fällung und diese tritt auch bei nachherigem Zusatze von Aether nicht ein. Wird die weingeistige

Nachweis
der Identität
und Reinheit.

Lösung entzündet, so zeigt sich keine grüne Färbung des Flammensaumes (Abwesenheit von Borsäure). Wird eine kleine Probe davon in einem Reagircylinder mit höchstconcentrirter Schwefelsäure übergossen und der Cylinder dann durch Eintauchen in heisses Wasser erwärmt, so tritt keine dunkle Färbung ein (Abwesenheit von Zucker).

Rohe Pikrin-
säure.

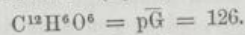
Die zu technischer Verwendung bestimmte Pikrinsäure des Handels ist nicht selten sehr unrein und mit fremden Stoffen (Salpeter, Glaubersalz, Kochsalz, Kleesäure, Borsäure u. dgl.) verfälscht*). Die einfachste und sicherste Prüfung geschieht mit Aether oder Benzin, worin reine Pikrinsäure, wie schon erwähnt, vollständig löslich ist, nicht aber jene salzigen Substanzen. Bei Ausführung der Prüfung nimmt man eine möglichst gleichmässige Durchschnittsprobe des fraglichen Präparats, mengt sie wohl untereinander, zerreibt zu feinem Pulver, bringt $\frac{1}{2}$ Grmm davon in ein Kölbchen, giesst 10 Grmm. Aether oder 20 Grmm. Benzin darauf und erwärmt gelind durch Eintauchen des Kölbchens in warmes Wasser — die Beimengungen bleiben ungelöst zurück und es ist nun leicht deren Betrag dem Gewichte nach zu bestimmen.

*) Es ist in neuerer Zeit auch vorgekommen, dass anstatt der reinen, nicht explodirenden Pikrinsäure das Natronsalz derselben unter dem Namen Pikrinsäure und Anilingelb in den Handel gebracht worden ist, welches durch seine stärkere explodirende Eigenschaft zu Unglücksfällen Veranlassung gegeben hat. Das pikrinsaure Natron wird von Benzin nicht aufgenommen und hinterlässt nach dem Verpuffen und weiteren Glühen einen alkalisch reagirenden kohligen Rückstand.

Nachweis
von Pikrin-
säure in
Likören und
in Bier.

Die Pikrinsäure wirkt giftig, deren Anwendung sowohl für sich, als auch in Verbindung mit Indigocarmin zum Färben von bitteren Likören ist daher unstatthaft. Noch verwerflicher ist die empfohlene Anwendung in der Bierfabrikation, um Hopfen zu sparen. Die Pikrinsäure ist übrigens hier überall leicht nachzuweisen, was eben auf ihrer Eigenschaft, thierisches Gewebe stark und dauernd gelb zu färben, beruht. Man lässt das verdächtige Bier oder den mit Wasser verdünnten gelben Likör 6—10 Minuten lang mit weissem ungebeizten Wollgarn oder Wollzeug kochen und wäscht dann mit Wasser aus. Ist Pikrinsäure vorhanden, so erscheint die Wollfaser blass- bis dunkelcanariengelb, während sonst keine Färbung eintritt. Durch Pikrinsäure und Indigocarmin grün gefärbte Flüssigkeiten werden durch Zusatz von Chlorwasser reingelb, in Folge der Zerstörung des Indigoblaues.

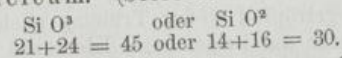
Acidum pyrogallicum. (Pyrogallussäure, Brenzgallussäure.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Weisse, perlglänzende zarte Blättchen und Nadeln, fast geruchlos, von bitterm Geschmack. Auf Platinblech behutsam erwärmt, zu einem farblosen Liquidum schmelzend und in farblosen Dämpfen verdunstend mit Hinterlassung eines geringen kohligen Ueberzugs, welcher bei weiterem stärkern Erhitzen leicht und ohne Rückstand verbrennt. In Wasser und Aether reichlich löslich (abweichend von Gallussäure). Die wässrige Lösung röthet schwach Lackmuspapier, färbt Kalkwasser beim Eintröpfeln vorübergehend violett, purpurn und zuletzt dunkelbraun, verdünnte Eisenoxydlösung zunächst tiefblau, schnell in Braunroth übergehend, dann braun und trübe. Eine Lösung von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd in pyrophosphorsaurem Natron wird bleibend tiefblau gefärbt.

Acidum silicicum. (Silicia. Kieselsäure, Kieselerde.)

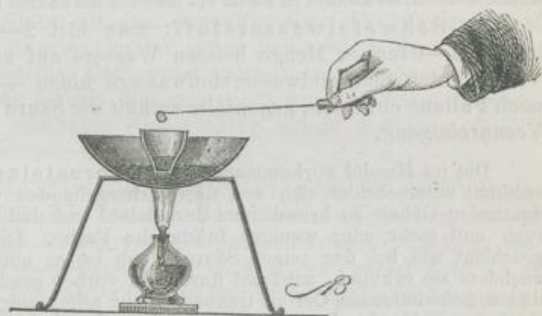


Weisses, geruch- und geschmackloses rau anzuführendes Pulver, beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung erleidend,

im Feuer unveränderlich, in Wasser und Säure (Flusssäure ausgenommen) unlöslich, in erwärmter Kali- und Natronlauge reichlich löslich, wenn auf nassem Wege bereitet, bei weitem weniger, aber wenn es durch mechanisches Pulverisiren von natürlicher krystallisirter oder krystallinischer Kieselsäure (Quarz) gewonnen worden. Noch leichter geht bei beiden Arten von Kieselsäure die Lösung in dem Alkali vor sich, wenn etwas von dem Pulver in einem Silbertiegel mit Kali- oder Natronhydrat geschmolzen und die Masse nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen wird. Die alkalische Flüssigkeit wird, wenn concentrirt, durch Salzsäure in Ueberschuss gallertartig gefällt, wenn sehr verdünnt aber nicht getrübt, ebenso auch nicht, wenn zu einer Probe von der salzsauren Mischung einige Tropfen aufgelösten Chlorbaryums zugegeben werden. Wird aber die salzsaure Flüssigkeit im Wasserbade eintrocknen gelassen und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, so bleibt die aufgenommen gewesene Kieselsäure von Neuem ungelöst zurück. Schmilzt man Kieselsäure mit kohlenstoffsaurem Natron auf dem Oehre des Platindraths mittelst der Löthrohrflamme, so wird erstere zu einer klaren Perle gelöst, welche nach dem Erkalten klar bleibt oder auch undurchsichtig ist, je nach dem Verhältnisse der Soda. Wird die Perle mit etwas reinem Wasser in der Siedehitze behandelt, die Flüssigkeit, wenn nöthig, filtrirt, mit Salzsäure übersättigt und die Mischung hierauf mit Chlorbaryumlösung geprüft, so darf keine weisse Trübung entstehen (Abwesenheit von Schwefelsäure, somit von schwefelsauren alkalischen Erden). — Mengt man etwa 1 Decigramm. von dem Pulver mit dem doppelten

Eigen-
schaften und
Erkennung
der Kiesel-
säure.

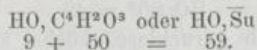
Fig. 10.



Gewichte sehr fein zerriebenen kieselensäurefreien Flusspaths oder Kryoliths, übergießt das Gemenge in einem kleinen Platintiegel mit 4—6 Th. reiner concentrirter Schwefelsäure, erwärmt im Sandbade gelind und hält einen starken Platindrath, an dessen rundem frisch ausgeglühtem Oehre ein Wassertropfen hängt, nahe über die Oberfläche (Fig. 10), so überzieht sich dieser in Folge der Zersetzung des entweichenden Fluorkiesels bald mit einem weissen Häutchen von Kieselsäurehydrat.

Acidum succinicum.

(Sal volatile succini. Bernsteinsäure, flüchtiges Bernsteinsalz.)



Weisse oder fast weisse Krystalle oder krystallinische Aggregate, geruchlos oder von schwachem Geruche nach Bernsteinöl, von erwärmendem sauren Geschmack; beim Erhitzen auf Platinblech zunächst schmelzend, dann in weissen, zum Husten reizenden Dämpfen verdampfend mit Hinterlassung eines geringen kohligen Ueberzugs, welcher bei weiterem Erhitzen

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Prüfung
auf Reinheit.

vollständig verbrennt (Abwesenheit anorganischer Beimengungen). In einem Reagircylinder mit der 20—25fachen Menge reinen Wassers erwärmt sich vollständig lösend zu einer Flüssigkeit, woraus beim Erkalten sich nichts abscheidet (Benzoësäure), welche auch in Weingeist getropft keine Trübung veranlasst (fremde Salze), ebenso auch nicht in Kalkwasser, mit der Vorsicht, dass die Mischung stark alkalisch bleibt, weder vor (Kleesäure, Wein- und Traubensäure), noch bei nachträglichem Erwärmen (Citronensäure). Auch beim Eintröpfeln in verdünnte Lösungen von salpetersaurem Baryt (Schwefelsäuresalze) und von salpetersaurem Silberoxyd (Chlorammonium) darf keine Trübung eintreten. Wird das übrige von der wässrigen Lösung mit verdünntem Salmiakgeist bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und darauf verdünnte Eisenchloridlösung hinzugefügt, so entsteht ein voluminöser braunrother Niederschlag (bernsteinsaures Eisenoxyd).

Nach Feststellung aller dieser Verhältnisse erübrigt es nur noch, die betreffende Säure zu prüfen mit

a. Aetzkalklösung: man übergießt in einem Reagircylinder eine kleine Menge von der Säure mit etwas schwach verdünnter Kalilauge und erwärmt, indem man gleichzeitig einen genässten Streifen rothen Lackmuspapiers oberhalb der Mündung des Reagensglases hält — das Papier darf nicht blau werden und eben so wenig ein ammoniakalischer Geruch sich wahrnehmen lassen — gegenfalls ist der Säure irgend ein Ammoniumsalz beigemischt.

Von welcher Art in solchem Falle das Ammoniumsalz ist, würde sich aus den vorhergehenden Prüfungen ergeben, und wäre dabei keine fremde Säure erkannt worden, so könnte es kaum ein anderes als saures bernsteinsaures Ammon sein.

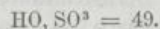
b. Schwefelwasserstoff: man löst 2—3 Grmm. von der Säure in der 4—6fachen Menge heißen Wassers auf und mischt das mehrfache Volum guten Schwefelwasserstoffwassers hinzu — es darf weder Trübung noch Fällung eintreten, gegenfalls enthält die Säure irgend welche metallische Verunreinigung.

Rohe Bern-
steinsäure.

Die im Handel vorkommende rohe Bernsteinsäure (*Acidum succinicum crudum*) unterscheidet sich von der vorhergehenden wesentlich durch einen bedeutenden Gehalt an brenzlichem Bernsteinöl und dadurch bedingten starken Geruch und mehr oder weniger bräunliche Farbe. Die Erkennung und Prüfung geschieht wie bei der reinen Säure, doch ist es nöthig, die wässrige Lösung, nachdem sie erkaltet, zunächst durch ein vorher genässtes Filter zu filtriren, um das aufschwimmende Oel zu trennen. Nicht selten zeigt Schwefelwasserstoffwasser Spuren von Kupfer in derselben an, von den bei der Gewinnung zuweilen angewandten kupfernen Geräthschaften herrührend.

Acidum sulfuricum.

(*Acidum sulfuricum concentratum purum s. rectificatum*. Reine concentrirte Schwefelsäure.)



Characteri-
stische Kenn-
zeichen.

Klare, farblose, auch geruchlose, höchst ätzende specifisch schwere Flüssigkeit (bei gleichem Volum fast noch einmal so schwer als Wasser), wovon etwas in einem Reagircylinder mit wenig Zucker in Berührung gebracht und durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser erwärmt, sich sehr bald schwärzt und Dämpfe vom Geruche nach brennendem Schwefel (schwefeliger Säure) ausstösst, welche letztere auch daran zu erkennen, dass

ein in einer Auflösung von iodsäurem Kali getauchter Streifen gestärkten Papiers oberhalb der Mündung des Cylinders gehalten, sich blau färbt. Durch Zusatz einiger Tropfen schwefelsaurer Indiglösung sich blau färbend und auch beim Eintauchen des Cylinders, worin der Versuch vorgenommen wird, in heisses Wasser diese Farbe bewahrend (vorausgesetzt die Abwesenheit von Salpetersäure). Mit Wasser ohne alle Trübung, aber unter starker Erwärmung mischbar, daher solche Mischung mit Vorsicht durch allmähliges Eintragen der Säure in das Wasser, aber nicht umgekehrt, auszuführen.

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

Eine Säure von 1,840 spec. Gew. bei + 15° C. enthält 20% Wasser, also gegen 1 $\frac{2}{3}$ % mehr als eine Säure von 1,845 spec. Gew., deren Zusammensetzung bei der gegebenen Temperatur genau der obigen Formel (HOSO³) entspricht und welche demnach nur 18,36% Wasser enthält. Bei der grossen Hygroskopität der concentrirten Schwefelsäure ist aber solche Schwankung nicht zu vermeiden, übrigens auch in den meisten Fällen der Anwendung ohne Belang.

a. Weingeist: man vermischt in einem Setzkolben vorsichtig 30 Grmm. von der Säure mit dem dreifachen Gewichte höchstrectificirten Weingeistes — die Mischung muss vollkommen klar sein und auch nach längerer Zeit nichts absetzen — gegenfalls enthält die Säure feuerbeständige Substanzen (mehrentheils schwefelsaures Bleioxyd) und war demnach nicht rectificirt.

Nachweis
der Reinheit.

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

b. Schwefelwasserstoff: man verdünnt in einem Setzkolben 30—50 Grmm. von der Säure mit dem doppelten Gewichte Wassers, lässt erkalten, giebt dann ein gleiches Volum guten Schwefelwasserstoffwassers hinzu, schüttelt, verschliesst das Gefäss und stellt es durch mehrere Stunden bei Seite — es darf keine farbige Trübung noch auch Fällung eintreten. Eine gelbe Trübung und ähnlicher Niederschlag würde auf einen Gehalt an arseniger Säure hinweisen.

c. Schwefelsaures Eisenoxydul: man giebt in ein Kelchglas etwas von einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und lässt dann ein gleiches Volum von der fraglichen Säure langsam einfließen, indem man zu diesem Behufe das Glas etwas geneigt hält — es darf auch nach längerer Zeit zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine farbige Zone sich zeigen. Gegenfalls ist die Schwefelsäure salpetersäurehaltig.

Prüfung
auf Salpeter-
säure.

Eine einigermassen ähnliche Reaction tritt auch ein, wenn die Schwefelsäure Spuren von seleniger Säure enthält. Die Reaction rührt in letzterem Falle von abgeschiedenem fein zertheiltem Selen her, welches sich nach längerer Zeit, schneller nach dem Verdünnen mit Wasser, zu Boden setzt, während bei der von Salpetersäure herrührenden Reaction in keinem Falle ein Niederschlag entsteht.

Eine andere nicht minder charakteristische Prüfung auf Salpetersäure besteht in Folgendem: man giebt in ein etwas weites Kelchglas etwa ein C. C. von der fraglichen Säure, darauf behutsam dem Volum nach halbsoviel schwefelsaure Anilinlösung (durch Eintragen von 5 Tropfen Anilin in 25 C. C. officineller verdünnter reiner Schwefelsäure und Schütteln bis zur vollständigen Lösung des anfangs sich bildenden festen Salzes bereitet) und rührt mit einem Glasstabe einige Minuten ganz behutsam um — bei Vorhandensein von auch nur sehr kleinen Spuren von Salpetersäure zeigen sich roseuroth gefärbte Zonen innerhalb des Gemisches (C. D. Braun).

*Verdünnte
Schwefel-
säure.*

Eine Mischung von reiner concentrirter Schwefelsäure mit dem fünf-fachen Gewichte reinen Wassers ist unter dem Namen verdünnte reine Schwefelsäure (*Acidum sulfuricum dilutum*) officinell. Es ist eine klare farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche Lackmuspapier stark röthet, in eine Lösung von kohlenurem Alkali getropft ein starkes Aufbrausen veranlasst, und wovon einige Tropfen auf einer weissen Untertasse mit einem Körnchen Zucker zusammengebracht und bei der Temperatur des kochenden Wassers eintrocknen gelassen (durch Aufsetzen der Tasse auf einen Topf, worin Wasser im Sieden erhalten wird) einen schwarzen Flecken zurücklassen.

Das spec. Gewicht solcher verdünnter Säure soll 1,113 bis 1,117 bei 15° C. sein (Ph. Bor., Germ., Helv., Russ., Austr.), der Gehalt an wasserleerer Säure ist somit sehr nahe $13\frac{1}{2}\%$ (= $16\frac{1}{2}\%$ Säurehydrat) und das Aequiv. folglich = 294, oder 30 Grmm. davon erfordern zur Neutralisation 21 Grmm. kohlenure Kalilösung von 1,34 spec. Gew. *Acid. sulfur. dilut.* Ph. Gall. (1:9) und Ph. Brit. (1:7) ist schwächer. — Die nähere Prüfung auf Reinheit geschieht folgendermaassen:

a. Weingeist: in einen Reagircylinder mit dem 4—5fachen Volum höchst rectificirten Weingeistes gemischt, muss die Mischung auch nach längerer Zeit vollkommen ungetrübt erscheinen.

b. Schwefelwasserstoff: mit einem gleichen Volum oder mehr guten Schwefelwasserstoffs vermischt und nach Verschluss des Mischgefässes hingestellt, darf auch nach längerer Zeit weder farbige Trübung noch Fällung eintreten.

c. Schwefelsaures Eisenoxydul: man giebt etwa 20 Grmm. oder 20 C. C. von der fraglichen Säure in ein Kelchglas, löst darin durch Einrühren mit einem Glasstabe 1—2 Grmm. reines schwefelsaures Eisenoxydul auf und lässt dann ein gleiches Volum reiner concentrirter Schwefelsäure behutsam einfließen — es darf keine farbige Zone zwischen beiden Flüssigkeitsschichten sich zeigen.

*Englische
Schwefel-
säure.*

Die rohe concentrirte Schwefelsäure des Handels (*Acidum sulfuricum concentratum crudum*), gewöhnlich schlechthin englische Schwefelsäure (*Acidum sulfuricum anglicum*) genannt, verhält sich in Betreff des äusseren Ansehens, der spec. Schwere, des Verhaltens gegen Zucker, Indiglösung und Wasser im Allgemeinen der reinen Schwefelsäure gleich, bietet aber in Folge nicht völliger chemischer Reinheit gewissen Reagentien gegenüber manche Abweichungen von dem eben beschriebenen Verhalten der reinen Schwefelsäure dar. Solche absolute Reinheit ist aber bei der Fabrikation in solchem grossen Maassstabe, wie die grossartige technische Verwendung der Schwefelsäure sie erfordert, nicht zu erreichen, für solche Verwendung mehrentheils auch unerheblich, wofern die fremden Beimengungen, welche diese Abweichungen veranlassen, eben gewisse Grenzen nicht übersteigen.

Die rohe concentrirte Schwefelsäure ist nicht immer vollständig farblos, sondern zuweilen in Folge damit in Berührung gekommener organischer Stoffe (Holz, Kork, Papier, Staubtheile) etwas bräunlich gefärbt. Das spec. Gew. derselben erreicht selten 1,845 (66° Baumé) bei 15° C., einem Wassergehalt von 20% entsprechend, erreicht aber zuweilen auch nur 1,835 = 24% Wassergehalt. Mittelst des Aräometers kann dieses sehr leicht und schnell festgestellt werden. Die englische Schwefelsäure giebt auch beim Vermischen mit gleichviel Wasser und noch mehr mit gleichviel Weingeist stets eine etwas trübe Mischung in Folge eines nie fehlenden Gehalts an schwefelsaurem Kalk (von dem Kalkgehalt des bei der Fabrikation verwendeten Wassers herrührend) und an schwefelsaurem Bleioxyd (durch die bei der Fabrikation benutzten Bleigeräthe bedingt). Sie ist ausserdem selten vollkommen frei von Arsen, Selen und Salpetersäure, und zuweilen sogar so bedeutend damit verunreinigt, dass dadurch deren unmittelbare Verwendung zu manchem pharmaceutischen und auch technischen Zwecken wesentlich beeinträchtigt wird, daher eine specielle Prüfung nach diesen Richtungen hin nicht unterlassen werden darf.

a. Prüfung auf Arsen: man verdünnt in einem Setzkolben 50—100 Grmm. oder auch mehr von der Säure mit der doppelten Gewichtsmenge reinen Wassers

durch langsames Eintragen der Säure in das Wasser unter Umschütteln, lässt erkalten, absetzen, giesst nach längerer Zeit von dem abgelagerten schwefelsauren Bleioxyd in einen andern Kolben klar ab, giebt ein gleiches Volum guten klaren Schwefelwasserstoffwassers hinzu, schüttelt und stellt den Kolben verschlossen durch 24 Stunden und länger bei Seite. Bei Anwesenheit von Arsen (arsenige und Arsensäure) stellt sich mehr oder weniger schnell eine gelbe Trübung und ein ähnlicher Niederschlag ein. Man giesst die überstehende Flüssigkeit (welche nun als arsenfreie verdünnte Schwefelsäure benutzt werden kann) ab, sammelt den Niederschlag in einem kleinen Filter und süsst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, bis das Abfließende Lackmuspapier nicht mehr rüthet. Man übergiesst hierauf das kleine Filter mit erwärmtem verdünnten (1:3) Salmiakgeist — besteht der Niederschlag aus Schwefelarsen oder enthält solches, so geht es in das ammoniakalische Filtrat über und bleibt zurück, wenn dieses in einem Schälchen auf dem Wasserbade abgedunstet wird. Das trockene Schälchen wird mit etwas Magnesit abgerieben, etwas Cyankalium hinzu gemischt, das Gemisch sehr scharf getrocknet, in ein Reduktionskölbchen gebracht und bis zum Glühen erhitzt — metallisches Arsen sublimirt auf. Oder man übergiesst den Rückstand mit etwas concentrirter Salpetersäure, lässt diese darüber abdunsten, nimmt mit verdünntem Salmiakgeist auf, giebt ammoniakalische Bittersalzlösung zu u. s. w., wie S. 3 angegeben.

Prüfung
auf Arsen

Eine andere, nicht minder zuversichtliche Methode, die rohe concentrirte Schwefelsäure auf Arsengehalt zu prüfen, ist noch folgende. Man verdünnt in einer Porzellanschale 100 Grmm. von der Säure behutsam mit gleichviel Wasser, giebt zu der noch heissen Mischung ein bohnergrosses Stückchen schwefligsaures Natron, rührt mit dem Glasstabe um, bis es gelöst ist und stellt die Schale zum Abklären und Abdunsten aller schwefligen Säure durch 24 Stunden an einem warmen Orte bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit von dem abgelagerten schwefelsauren Bleioxyd in einem Destillirkolben mit flachem Boden und von angemessener Grösse, welcher aber schliesslich höchstens nur zur Hälfte von der Mischung angefüllt sein darf, abgegossen, dann noch 20 Grmm. officinell reine Chlorwasserstoffsäure hinzugegeben, geschüttelt, der Kolben selbst mittelst eines durchbohrten Korkpfropfens und Dampfabführungsrohrs mit einem Recipienten, worin ein wenig Wasser enthalten, verbunden und dessen Inhalt über der Weingeistlampe innerhalb eines Drathkorbes (Fig. 4 S. 3) zum schwachen Sieden gebracht. Dieses wird solange unterhalten, bis alle Salzsäure überdestillirt ist, was man leicht daran erkennt, dass die anfangs durch Eisenchloridgehalt (von einem Eisengehalt der rohen Schwefelsäure herrührend) gelb gefärbte heisse Flüssigkeit fast farblos geworden. Man schiebt nun die Lampe bei Seite, nimmt den Recipienten behutsam und mit der Vorsicht hinweg, dass das Ausflussrohr nicht in das Destillat eintauche, und giesst letzteres in ein anderes Gefäss über, worin ein gleiches Volum oder mehr klares gutes Schwefelwasserstoffwasser enthalten ist. Bei Anwesenheit von Arsen entsteht sofort eine gelbe Färbung und allmählig ein ähnlicher flockiger Niederschlag von Schwefelarsen. Gegenfalls wird das Gemisch allmählig nur rein weisslichtrüb durch Ausscheidung von Schwefel aus dem Reagens (eine bald erfolgende reichliche weisse Trübung würde darauf hinweisen, dass nicht alle schweflige Säure ausgetrieben war). Soll, wenn die Reaction auf arsenige Säure eingetreten, deren Menge quantitativ bestimmt werden, so giebt man von Neuem reine Salzsäure in den Kolben, schüttelt und wiederholt die Destillation und die Prüfung des Destillats mit Schwefelwasserstoffwasser. Die letztere wird nun mehrentheils negativ ausfallen, wofern die fragliche Säure nicht besonders reich an arseniger Säure ist. Die quantitative Bestimmung geschieht in letzter Instanz durch Ueberführung des Schwefelarsens in arsensaure Ammon-Magnesia (vgl. S. 13).

Um erforderlichen Falls arsenhaltige Schwefelsäure ohne alle Destillation von allem Arsen zu befreien und zu gewissen Anwendungen (z. B. zur Wasserstoffgasentwicklung, zur Beschickung von Platinzündmaschinen, zur Bereitung von Chlorwasserstoffsäure in pharmaceutischen Laboratorien u. s. w.) tauglich zu machen, verdünnt man eine beliebige Menge davon zunächst mit dem gleichen Gewicht Wasser (durch behutsames Eintragen der Säure in Wasser, aber nicht umgekehrt), lässt die Mischung erkalten, giesst in einen Setzkolben, welcher etwas stark im Glase ist, oder auch in eine Flasche, doch so, dass das Gefäss nur zu $\frac{2}{3}$ von der Flüssigkeit angefüllt wird, fügt dann unter Umschütteln etwas von einer klaren

Reinigung.

wässrigen Lösung von Schwefelbaryum hinzu, bis nach starkem Schütteln der Geruch nach Schwefelwasserstoff noch sehr wahrnehmbar bleibt und stellt dann das Gefäss unverschlossen durch mehrere Tage an einem passenden freien Orte bei Seite, damit der entstandene Niederschlag (Schwefelarsen, Schwefelblei, schwefelsaurer Baryt) sich ablagere und der überschüssige Schwefelwasserstoff entweiche. Sobald dies geschehen, giesst man die klare Säure in ein anderes Gefäss ab, bestimmt mittelst des Ariometers das spec. Gewicht und somit den Säuregehalt und bewahrt zum vorkommenden Gebrauche auf.

Erkennung
von Salpeter-
säure,

b. Prüfung auf Salpetersäure: man giesst ein niederes Kelchglas zu $\frac{1}{3}$ mit einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul voll und lässt dann von der zu prüfenden Säure ein gleiches Volum langsam einfließen. Die Anwesenheit von Salpetersäure giebt sich sofort durch Bildung einer röthlichen oder bräunlichen Zone zwischen beiden Flüssigkeitsschichten zu erkennen.

Eine schwache Reaction auf Salpetersäure ist zwar bei den meisten Verwendungen der englischen Schwefelsäure ohne Belang, kann aber doch in gewissen Fällen auch anderweitige Verunreinigungen der zu erzielenden Producte nach sich ziehen, so z. B. eine Verunreinigung der mit Anwendung solcher Säure bereiteten Chlorwasserstoffsäure mit Chlor. Auch ist eine salpetersäurehaltige Schwefelsäure zur Auflösung von Indigo nur mit Nachtheil verbunden.

von Selen

c. Prüfung auf Selen. Eine der Salpetersäure etwas ähnliche Reaction bringt bei gleicher Behandlung selenige Säure hervor, wenn die englische Schwefelsäure solche enthält (durch Abscheidung von Selen, vgl. S. 45). Zur speciellen Erkennung der selenigen Säure kann übrigens Zinnchlorürlösung benutzt werden. Man giebt einige Tropfen davon in ein Kelchglas, lässt dann langsam von der zu prüfenden Säure einfließen und rührt mit einem Glasstabe behutsam um — die Anwesenheit von Salpetersäure veranlasst keine Färbung, bei Anwesenheit von seleniger Säure dagegen färbt sich das Gemisch gelblich, gelblichröthlich oder auch röthlich durch Ausscheidung von Selen.

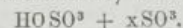
Bei der unter a. beschriebenen Behandlung mit Schwefelwasserstoff wird gleichzeitig mit Schwefelarsen auch Selen, wenn es vorhanden ist, abgeschieden, und der Niederschlag hat in solchem Falle eine mehr röthliche Farbe. Der Herstellung von metallischem Arsen aus dem Schwefelarsen thut aber das Vorhandensein von Selen in dem Niederschlage keinen Eintrag, denn Aetzammoniakflüssigkeit, womit das Filter ausgesüsst wird, löst nur Schwefelarsen auf.

und
Thallium.

Es ist auch in neuerer Zeit auf das mögliche Vorkommen von Thallium in englischer Schwefelsäure, welche unter Anwendung von Kieseln fabricirt ist, hingewiesen worden (vergl. Böttger in Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 126. S. 278). Da hier aber nur von äusserst geringen Spuren des genannten Metalls die Rede sein kann, so kommt solche Verunreinigung bei der Verwendung englischer Schwefelsäure zu pharmaceutischen und technischen Zwecken kaum in Betracht, auch ist eine Prüfung im Kleinen kaum möglich. Wird aber eine grössere Menge (mehrere Pfunde) englischer Schwefelsäure zur Auflösung von Zink, sei es nun behufs der Gewinnung von schwefelsaurem Zinkoxyd oder von Wasserstoffgas verwendet, so bleibt alles möglicher Weise darin enthaltene Thallium in dem verbleibenden Metallschlamm zurück. Wird dieser letztere nun mit officineller reiner Salpetersäure behandelt, durch Schwefelsäure dann die Salpetersäure ausgetrieben, der schwefelsaure Rückstand mit Wasser ausgekocht, die Lösung filtrirt, mit Schwefelstoffgas gefällt und abermals filtrirt, so ist das Thallium als schwefelsaures Salz in dem Filtrate enthalten und kann durch das Spectroskop oder durch verdünnte Jodkaliumlösung darin nachgewiesen werden (vgl. S. 27).

Acidum sulfuricum fumans.

(Oleum vitrioli fumans. Rauchende Schwefelsäure, Nordhäuser Schwefelsäure, Vitriolöl.)



Selten ganz farblose, mehrentheils mehr oder weniger bräunlich gefärbte, dickflüssige, schwere, höchst ätzende Flüssigkeit, welche an der Luft weisse Nebel ausstösst, beim Eintröpfeln in Wasser zischt und damit eine Flüssigkeit liefert, welche gegen Lackmuspapier, kohlenensaures Alkali und Zucker wie S. 46 von der verdünnten Schwefelsäure angegeben sich verhält.

Specificisches Gewicht: zwischen 1,850 und 1,880 schwankend, jedoch selten mehr als 1,860 betragend.

Die mehrentheils bräunliche Farbe der rauchenden Schwefelsäure ist eine zufällige und rührt von damit in Berührung gekommener geringer Menge verkohlbarer organischer Substanzen her. Naturgemäss kann aber das Präparat durch schwefelige Säure, Selen und selenige Säure verunreinigt sein.

Schwefelige Säure wird erkannt, indem man in ein Kölbchen, worin bereits etwa 60 Grmm. reines Wasser enthalten sind, mittelst einer Trichterröhre, welche bis nahe an die Oberfläche des Wassers reicht, und nachdem man zwischen der Trichterröhre und dem Halse des Kölbchens einen in eine Lösung von jodsaurem Kali getauchten Streifen gestärkten Papiers eingeklemmt hat, allmählig ebensoviel von der fraglichen Säure einträgt. — Bei Anwesenheit von schwefeliger Säure nimmt der innerhalb befindliche Theil des Papierstreifens eine bläuliche Farbe an, welche, wenn viel schwefelige Säure vorhanden, allmählig wieder verschwindet.

Prüfung auf
Reinheit.

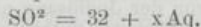
Selen ergibt sich, wenn, wie im Vorhergehenden, mindestens 60—100 Grmm. von der Säure mit gleichviel Wasser verdünnt und nach geschehener Abkühlung zu dem Gemisch ein gleiches Volum höchstrectificirten Weingeistes zugesetzt wird. Bei Vorhandensein von Selen entsteht allmählig ein röthlicher Absatz.

Selenige Säure. Wenn in soeben angegebener Weise weder schwefelige Säure noch Selen sich ergeben, so fügt man zu der einen oder der andern Mischung ein wenig Zinnchlorürlösung zu und lässt eine Zeit lang stehen — bei Anwesenheit von seleniger Säure wird aus letzterer Selen in Gestalt eines rothen Niederschlags abgeschieden.

Die rauchende Schwefelsäure kann nicht wohl durch Blei, Arsen und Salpetersäure verunreinigt sein, doch geschieht es zuweilen, dass in Fabriken, wo diese Säure im Grossen aus calcinirtem Eisenvitriol oder mehr oder weniger wasserleerem sauren schwefelsauren Natron gewonnen wird, in den Vorstössen englische Schwefelsäure vorgeschlagen wird, behufs leichter Verdichtung der Dämpfe. Es können daher auch alle Verunreinigungen dieser letzteren in solcher rauchenden Schwefelsäure vorkommen, welche in solchem Falle ja als ein Gemisch von wirklichem Vitriolöl und englischer Schwefelsäure zu betrachten ist. Die Prüfung kann erforderlichen Falles ganz wie bei dieser letztern geschehen.

Acidum sulfurosum.

(Acidum sulfurosum aquosum. Wässrige schwefelige Säure.)



Farblose, wasserklare Flüssigkeit von erstickendem Geruche nach brennendem Schwefel. Wird ein Streifen gestärkten Papiers, welcher vorher in eine Lösung von jodsaurem Kali getaucht worden, oberhalb der Mündung des Gefässes, worin die fragliche Flüssigkeit enthalten ist, gehalten, so färbt sich das Papier blau.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Der Gehalt der im Handel vorkommenden wässrigen schwefeligen Säure an wasserleerer Säure kann, bei Abwesenheit anderweitiger Stoffe, wohl zunächst aus dem specifischen Gewichte erkannt werden, indem nach den Versuchen von Anthon das spec. Gewicht (A) wässriger schwefeliger Säure bei 15° C. dem darunter stehenden Procentgehalte (B) an wasserfreier Säure entspricht:

Ermittelung
des Säure-
gehalts.

A. 1,046; 1,036; 1,031; 1,027; 1,023; 1,020; 1,016; 1,013; 1,009; 1,005.

B. 9,54; 8,59; 7,63; 6,68; 5,72; 4,77; 3,82; 2,86; 1,90; 0,95.

Die wässrige schwefelige Säure des Handels ist aber stets schwefelsäurehaltig in Folge oxydirender Einwirkung der Luft, wie man sich leicht mittelst

einer wässrigen Lösung von Chlorbaryum überzeugen kann, indem diese schwefelsäurefreie schwefelige Säure ungetrübt lässt, schwefelsäurehaltige aber mehr oder weniger stark fällt. Unter solchen Verhältnissen ist aber die Bestimmung des Säuregehalts aus dem specifischen Gewichte unzuverlässig. Die quantitative Bestimmung des Gehalts wässriger schwefeliger Säure sowohl an letzterer Säure, als auch an Schwefelsäure kann aber folgendermaassen geschehen.

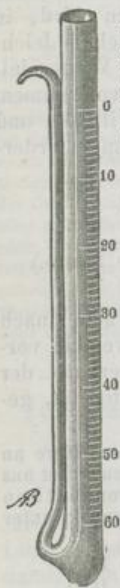
Ermittlung
des Gehalts
an Schwefel-
säure.

Man wägt in einem Setzkolben eine beliebige Menge (etwa 10 Grmm. von der fraglichen Säure ab, fügt dazu ein gleiches Volum gesättigter Chlorbaryumlösung, füllt den Kolben fast voll mit frisch ausgekochtem und beim Abschluss der Luft wieder erkalteten reinen Wasser, verschliesst luftdicht, schüttelt und stellt dann bis zur vollständigen Klärung bei Seite. Sobald dieses geschehen, giesst man die klare Flüssigkeit vorsichtig und so vollständig als möglich von dem abgelagerten schwefelsauren Baryt (von der ursprünglich vorhandenen Schwefelsäure abstammend) in ein anderes Gefäss ab, spült den Bodensatz mit reinem Wasser in ein vorher genässtes Filter ein, sässt aus, bis das Abfließende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet scharf und wägt. Das Gewicht durch 2,912 getheilt ergibt die entsprechende Menge vorhanden gewesener wasserleerer Schwefelsäure. Zu dem gesammten schwefeligen Säure haltigen Filtrate wird hierauf unter Umschütteln schwefelsäurefreies Chlorwasser bis zum Vorwalten des Geruchs gegeben, das Ganze bis zum Sieden erhitzt und nun mit der trüben Mischung wie im Vorhergehenden verfahren. Das Gewicht dieser zweiten Portion gewonnenen schwefelsauren Baryts (dessen Schwefelsäure von der schwefeligen Säure abstammt) ergibt durch 3,64 getheilt die entsprechende Menge wasserleerer schwefeliger Säure. — Die quantitative Bestimmung der schwefeligen Säure kann, wenn auf die gleichzeitig vorhandene Schwefelsäure keine Rücksicht zu nehmen ist, auch sehr leicht und schnell auf maassanalytischem Wege geschehen, und man benutzt hierzu am zweckmässigsten eine titrirte Jodlösung. Schwefelige Säure und Jod gehen bei Gegenwart von Wasser über in Schwefelsäure und Jodwasserstoff, nämlich:



Fig. 11.

Maass-
analytische
Bestimmung
der schwefeligen
Säure.

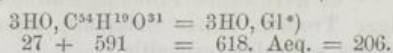


Ist die Jodlösung in dem Verhältnisse von 635 Centigrammen Jod auf 1000 C. C. Flüssigkeit (vgl. unter Jodum) bereitet, so entspricht jedes C. C. von dieser Lösung 0,16 Centigramm schwefeliger Säure. Bei Ausführung des Versuchs wird selbstverständlich nur eine geringe Menge von der wässrigen schwefeligen Säure (50—100 Centigramm, je nach der Concentration) in einen Setzkolben, worin bereits frisch ausgekochtes und bei Abschluss der Luft wieder erkaltetes Wasser mit einem kleinen Zusatze von filtrirter verdünnter Stärkelösung (100 C. C. Wasser werden in einem Becherglase bis zum Sieden erhitzt, darauf 1 Grmm. Stärke, welche man mit etwas Wasser zerührt hat, eingetragen, das Sieden unter Umrühren mit einem Glasstabe noch eine kurze Weile unterhalten, darauf erkalten gelassen und filtrirt) enthalten ist, abgewogen und aus einer in C. C. getheilten Bürette (Fig. 11) von der Jodlösung unter Umschütteln zugefügt, bis eine dauernde blaue Färbung eintritt. Die Anzahl der zur Erreichung dieses Zweckes verbrauchten C. C. von der Jodlösung mit 0,16 multiplicirt ergibt die Gewichtsmenge vorhanden gewesener schwefeliger Säure in Centigrammen ausgedrückt. (Nur die Ph. Brit. hat Acidum sulfurosum aufgenommen und schreibt dafür ein spec. Gew. = 1,04 vor, entsprechend einem Gehalt von 9,2%. 100 Centigramm. von dieser Säure werden also nahehin 58 C. C. von der erwähnten Jodlösung absorbiren, denn $58 \times 0,16 = 9,28$.)

Von Schwefelsäuresalzen ist in Ph. Gall. der schwefeligsaurer Kalk (Calcaria sulfurosa, Sulfis calcicus) = $\text{CaOSO}_2\text{2HO}$, in Ph. Russ. die schwefeligsaurer Magnesia (Magnesia sulfurosa, Sulfis magnesicus, s. Magnesia, vgl. Chem. Apothekerbuch. 1867. S. 834) = $\text{MgOSO}_2\text{6HO}$ aufgenommen. Das erstere Salz, der schwefeligsaurer Kalk, wird auch gegenwärtig nach dem Vorschlage von E. F. Anthon im Grossen in ähnlicher Weise wie Chloralkali bereitet und dient zur schnellen Erzeugung von schwefeliger Säure ex tempore (vgl. Polytechn. Centralbl. 1860. S. 1113, ferner Chem. Centralbl. 1860. S. 744).

Acidum tannicum.

(Acidum gallotannicum. Gerbsäure, Gallusgerbsäure.)



Blassgelblichweisses Pulver, geruchlos, zuweilen indess schwach nach Aether riechend, in höchst rectificirtem Weingeiste bei gelinder Erwärmung, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, reichlich und vollständig löslich (Abwesenheit von Zucker und Gummi); die Lösung wird durch Eintröpfeln in Aether nicht gefällt, ebenso auch nicht durch Eintröpfeln in Wasser (Abwesenheit von harzigen Einmengungen)**), trübt Kalkwasser zunächst weiss, dann blau, coagulirt Leim- und Eiweisslösung, färbt verdünnte Eisenchloridlösung dunkelblauschwarz. Wird ein wenig von dem Präparate auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt, so schmilzt es, bläht sich auf, fängt leicht Feuer und verbrennt ohne allen Rückstand (Abwesenheit von feuerbeständigen Einmengungen).

Charakteristische Kennzeichen.

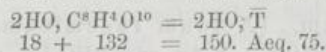
*) Insofern als die durch Fällung einer Gallusgerbsäurelösung durch Bleizucker in der Siedehitze gewonnene Bleioxydverbindung, nach dem Vorgange von Strecker, als zweifach-basisch-gerbsaures Bleioxyd, d. h. als gerbsaures Bleioxyd, worin zweimal mehr Bleioxyd enthalten ist, als in der als normal angenommenen Verbindung, betrachtet wird, gemäss also der Formel $3\text{PbO}, \text{C}^{54}\text{H}^{10}\text{O}^{31} + 6\text{PbO}$.

**) Um das käufliche Tannin von dem ihm eigenthümlichen Geruche, der seinen Sitz in einem grünen harzigen Farbstoffe hat, zu befreien, empfiehlt H. J. Heinz, 6 Th. solcher Waare in einem Porzellanmörser in 12 Th. warmen Wassers zu lösen, die Lösung in eine Flasche zu giessen, $\frac{1}{2}$ bis 1 Theil Aether zuzusetzen und tüchtig zu schütteln. Die Mischung erscheint nun schmutzig grün und sehr trübe, klärt sich aber nach einigen Stunden ruhigen Stehens, indem der Farbstoff flockenartig, gleichsam coagulirt, zu Boden sinkt. Nun wird filtrirt und das Filtrat eingetrocknet. Das also behandelte Tannin ist nun geruchlos und giebt mit Wasser eine klare Lösung. (Wittstein's Vierteljahrsschr. XIX. S. 98.)

Reinigung.

Acidum tartaricum.

(Sal essentielle Tartari. Wein- oder Weinsteinsäure.)



Wasserklare, farb- und geruchlose, nicht verwitternde Krystalle oder Aggregate von solchen, auf Platinblech erhitzt schmelzend, unter Ausstossen entzündlicher Dämpfe von eigenthümlichem Geruche verkohlend und endlich bei fortgesetztem Glühen ohne Rückstand verbrennend. In Wasser sehr löslich zu einer Flüssigkeit, welche stark sauer reagirt, durch Weingeist nicht getrübt wird (Abwesenheit von Salzen), und ebenso auch nicht durch nachherigen Zusatz von Aether zu der weingeistigen Mischung, dagegen in der offic. Lösung von essigsauerm Kali bald, in einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsauerm Kali nach kurzer Weile einen krystallinischen Niederschlag veranlasst. In Kalkwasser geträpelt, so dass die alkalische Reaction stark vorherrschend bleibt, ruft die Weinsäurelösung sogleich eine Trübung hervor, welche durch Zusatz einer Lösung von Salmiak sofort verschwindet und auch nach längerer Zeit nicht wieder erscheint (wesentlicher Unterschied von Traubensäure). Gypslösung wird auch nach längerer Zeit durch Weinsäurelösung nicht getrübt (weiterer Unterschied von Traubensäure und ebenso von Kleesäure).

Charakteristische Kennzeichen.

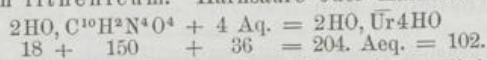
Prüfung. a. Chlorbaryum: man löst 5—10 Grmm. von der Säure in doppelt soviel reinem Wasser und tröpfelt etwas von dieser Lösung in verdünnte Chlorbaryumlösung — es darf keine Trübung eintreten, oder solche muss beim Zusatze weniger Tropfen reiner Salzsäure sofort verschwinden — gegenfalls ist die Säure schwefelsäurehaltig.

b. Schwefelwasserstoff: man vermischt den übrigen Theil der Lösung mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf keinerlei Reaction eintreten (Abwesenheit von Kupfer oder Blei.)

Die minder reinen Sorten der im Handel unter den Bezeichnungen Acidum tartaricum Nr. II. und III. vorkommenden Weinsäure entsprechen den vorstehenden Anforderungen natürlicher Weise nicht in allen Punkten. Je stärker die Reactionen der genannten Reagentien (Weingeist, Chlorbaryum, Schwefelwasserstoffwasser), desto unreiner das Produkt. Neuerdings ist von Bodenstab (Archiv der Pharm. CXXXI. p. 198) das Vorkommen von Blei in einer Weinsäure des Handels, welche als purissimum bezeichnet worden war, Erwähnung geschehen. Das Blei war darin sowohl im oxydirten als auch im metallischen Zustande enthalten, was auf die Anwendung von bleiern Krystallisationsgefässen hinweist.

Acidum uricum.

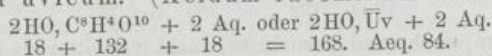
(Acidum lithenicum. Harnsäure oder Harnsteinsäure.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Weisses, geruch- und fast geschmackloses krystallinisches Pulver, auf Platinblech erhitzt, nicht schmelzend, aber unter Auftreten stechender ammoniakalischer Dämpfe verkohlend und bei fortgesetztem Erhitzen ohne Rückstand verbrennend. Wird ein Minimum davon auf Platinblech oder in einem flachen Porzellanschälchen mit wenigen Tropfen officineller reiner Salpetersäure zusammengebracht und erwärmt, so wird es unter Aufbrausen gelöst, und bei weiterem vorsichtigen Erwärmen bleibt eine gelbrothe Masse zurück, welche beim Betupfen mit Aetzammoniak purpurroth, mit Kalilösung violett wird.

Acidum uvicum. (Acidum racemicum. Traubensäure.)

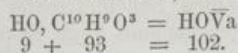


Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Farblose, durchsichtige, mehrentheils jedoch oberflächlich etwas verwiterte (was bei der krystallwasserleeren Weinsäure niemals der Fall ist) Krystalle, geruchlos, von stark saurem Geschmack; auf Platinblech erhitzt, schmelzend, dann unter Aufblähen verkohlend (Unterschied von Kleesäure); bei fortgesetztem Erhitzen verbrennt die Kohle ohne allen Rückstand. In einem Reagircyllinder mit naehin der 6fachen Menge Wasser übergossen und gelind erwärmt, wird die Probe gelöst; die Lösung setzt beim Erkalten nichts ab, veranlasst in essigsaurer Kaliflüssigkeit sehr bald einen krystallinischen Niederschlag (saurer traubensaures Kali), wird etwas von der Lösung in Kalkwasser getröpfelt, so entsteht eine weisse Trübung, welche beim Zusatze von Salmiaklösung nicht verschwindet oder, wenn es geschieht, doch sehr bald wieder zum Vorschein kommt (Unterschied von Weinsäure), wohl aber durch viel Essigsäure. In Gypslösung getröpfelt, bewirkt sie nach einiger Zeit ebenfalls eine weisse Trübung (weiterer Unterschied von Weinsäure).

Acidum valerianicum.

(Acidum valerianicum. Baldriansäure, Valeriansäure, Valerylsäure.)



Klare, farblose oder fast farblose, dünnflüssige Flüssigkeit von starkem Geruche nach Baldrian und gleichzeitig etwas nach ranziger Butter, auf Wasser ölähnlich aufschwimmend, beim Schütteln darin löslich, wenn das Wasser in hinreichender Menge vorhanden, und demselben die Eigenschaft, Lackmus zu röthen, ertheilend; mischbar mit wässrigem Salmiakgeist, mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen.

Charakteristische Kennzeichen.

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

Siedepunkt: 175° C. constant.

Die im Handel vorkommende Säure ist gewöhnlich dreifach-gewässerte, d. h. $3\text{HO}\bar{\text{V}}\text{a}$, deren Aequiv. folglich = 120, das spec. Gew. = 0,95, der Siedepunkt = 165° C. und steigend, weil bei der Destillation zunächst Wasser und wenig Säure übergeht, daher auch das Destillat anfangs milchtrüb erscheint, bis endlich nur einfaches Hydrat übrig ist, dessen Siedepunkt constant 175° C. zeigt.

a. Wasser: man wägt in einem tarirten passenden Gefässe genau 1 Grmm. von der Säure ab und giebt dazu unter Umschütteln tropfenweise Wasser, bis alle Säure gelöst, und wägt wieder. Bei einer Temperatur zwischen 12 und 15° C. darf die erforderliche Wassermenge nicht weniger als das 26fache von der Säure betragen — gegenfalls sind fremde die Löslichkeit in Wasser vermehrende Substanzen (Weingeist, Essigsäure, Buttersäure) vorhanden. Die zur Lösung erforderliche Menge darf aber auch nicht mehr als das 30fache betragen — gegenfalls enthält die Säure Beimengungen entweder höherer homologer Säuren (z. B. Capronsäure = $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^4$) oder von in Wasser unlöslichen Substanzen (z. B. Valeral, Valeraldehyd u. s. w.), welche letzteren, ausser durch Unlöslichkeit in reinem Wasser, speciell noch durch Unlöslichkeit bei nachträglichem Zusatze kohlen-sauren Alkali's charakterisirt sind.

Prüfung.

b. Kohlensaures Kali: wenn der Erfolg der vorhergehenden Prüfung irgend einen Verdacht hervorgerufen, und eine nähere Ermittlung wünschenswerth ist, so wägt man in einem passenden Becherglase eine beliebige Menge (etwa 5 Grmm.) von der fraglichen Säure ab, fügt dann die doppelte Menge heisses destillirtes Wasser zu und hierauf aus einer tarirten Tropfbürette (s. Fig. 1) von einer abgewogenen Menge von der officinellen Lösung kohlensauren Kali's (Kali carbonicum solutum Ph. Bor.), bis alle, mittelst eines Streifen blauen Lackmuspapiers erkennbare, saure Reaction verschwunden und eine schwache alkalische an deren Stelle getreten. Die zur Erreichung dieses Zweckes erforderliche Menge von der alkalischen Lösung darf das Doppelte von der zum Versuche verwandten Säuremenge nicht oder doch nur sehr wenig übertreffen und die schwach alkalische Mischung auch keine aufschwimmenden Oeltropfen wahrnehmen lassen. Das Gegentheil würde im erstern Falle auf die Gegenwart einer niederen homologen Säure (Buttersäure, Butteressigsäure, Essigsäure), im zweiten Falle auf neutrale ölige Beimengungen schliessen lassen.

c. Eisenchloridlösung: um speciell beigemischte Essigsäure zu erkennen, fügt man zu der im Vorhergehenden gewonnenen schwach alkalischen Flüssigkeit dem Gewichte nach halb soviel officinelle reine

Salzsäure zu, als kohlensaure Kalilösung zur Abstumpfung der Säure verwandt worden, schüttelt, giesst das Ganze in einen am untern Ende mit einem Hahn versehenen kleinen Scheidetrichter und lässt eine Zeit lang ruhig stehen, damit die abgeschiedene ölige Säure auf der Oberfläche sich ansammele. Man lässt die untere wässrige Flüssigkeit in ein Reagensglas abfließen, neutralisirt behutsam durch Zutropfen von verdünntem Salmiakgeist und fügt dann Eisenchloridlösung tropfenweise hinzu — es entsteht ein braunrother, beim Umschütteln harzartig zusammenbackender Niederschlag, und die überstehende Flüssigkeit erscheint bei Anwesenheit von Essigsäure röthlich gefärbt.

Aconitium. (Aconitinum, Aconitina. Aconitin.)

$C^{60}H^{47}NO^{14}$ oder $\text{Ac} = 533$ (bei 100° C. getrocknet).

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses, kaum krystallinisches Pulver, geruchlos; auf Platinblech behutsam erwärmt, schmilzt es zunächst, verdampft dann theilweise unzer setzt, wird aber zum grössten Theile zersetzt, verkohlt und verbrennt endlich ohne allen Rückstand. In einem trockenen Reagircylinder mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, bäckt es zunächst zusammen und löst sich dann beim Schütteln unter nur geringer bräunlichgelber Färbung auf, welche allmählig in Violett übergeht, ein kleiner Zusatz von Salpetersäure zu dieser Mischung ist ohne wahrnehmbaren Einfluss. Von offic. reiner Salpetersäure wird es ohne Färbung gelöst. — In Weingeist, Aether, Chloroform ($1:2\frac{1}{2}$), Benzin (Phenylhydrür) ist Aconitin sehr reichlich löslich, viel weniger in kaltem Wasser ($1:150$ nach Ph. Brit.). Wird ein Decigrmm. davon in einem Reagircylinder mit 12 C. C. Wasser übergossen und gelind erwärmt, so bäckt es zunächst harzartig zusammen, löst sich aber allmählig auf. Diese wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch, schmeckt bitter, hintennach etwas scharf und kratzend, wirkt nicht erweiternd auf die Pupille (*Pelikan*), färbt sich beim Hinzugiessen von reiner concentrirter Schwefelsäure nur sehr wenig, nimmt aber bei nachträglicher künstlicher Erwärmung der Mischung, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, eine violette Farbe an, welche beim Zusatze von wenig aufgelöstem chromsauren Kali in grün übergeht durch Bildung von Chromoxyd. Von Wasser, wozu wenig Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure zugefügt worden, wird Aconitin sehr leicht aufgenommen. Diese Lösung wird durch Lösungen von Gerbsäure, Kalium-Quecksilberjodid weiss, durch eine Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung kermesbraun gefärbt; eine Lösung von Goldchlorid bringt darin einen voluminösen blassgelben Niederschlag hervor, welcher dem gleichartigen Veratrinniederschlag sehr ähnlich ist. Aetzende und einfach-kohlensaure Alkalien fällen die saure Aconitinlösung weiss. Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Alkali bringt keine Fällung hervor, ebenso auch nicht Platinchloridlösung.

Anderweitige Aconitum-Alkaloide.

Das vorstehende Verhalten charakterisirt wesentlich das echte (deutsche), vom blaublüthigen Eisenhut abstammende Aconitin, welches ausschliesslich das arzneilich angewandte ist. Im Handel kommen aber Präparate vor, welche in in Betreff sowohl des chemischen, als auch des pharmakodynamischen Verhaltens manche Abweichungen darbieten, daher jedenfalls von anderen Aconitarten abstammen. In der That hat man auch schon bereits ausser dem obigen Aconitin noch einige andere Arten von Aconitum-Alkaloiden unterschieden. Dahin gehören das Acolectin und das Lycoctoniu. Das Acolectin, von Hübschmann

zuerst neben gewöhnlichem Aconitin in *Aconitum Napellus* (daher auch zuerst Napellin genannt), später in grösserer Menge im Rhizom von *Aconitum Lycoctonum* (worin Aconitin fehlt) aufgefunden, ist ein weisses Pulver, geruchlos, von rein bitterem Geschmack, in Aether und Benzin unlöslich, in Wasser, Weingeist und Chloroform reichlich löslich. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht gefärbt, durch Lösungen von Gerbsäure, Goldchlorid u. s. w. gefällt. — Das Lycoctonin, von gleichem Ursprunge wie das Vorhergehende, ist, wie Aconitin, in Aether und Benzin löslich, nur weit weniger reichlich, in Weingeist und säurehaltigem Wasser sehr reichlich, in reinem Wasser dagegen nur wenig löslich. Es schmeckt sehr bitter.

Das englische Aconitin*) von *Morson* (von diesem auch Napellin genannt, mit dem obigen Napellin von Hübschmann aber nicht zu verwechseln) soll von *Aconitum ferox*, in Nepal im Himalaya einheimisch, abstammen. Vom ächten oder deutschen Aconitin ist es zunächst durch die weit geringere Löslichkeit in Chloroform (1:230) unterschieden, auch ist der Geschmack mehr brennend als bitter und die Wirkung eine viel giftigere, daher auch dessen arzneiliche Verwendung an Stelle des echten Aconitins auf das sorgfältigste zu vermeiden.

*) Das Aconitin der British Pharmacop. ist mit dem deutschen identisch, denn sie schreibt zur Darstellung desselben das Rhizom von *Aconitum Napellus* vor (ebenso Ph. Gall.) und legt demselben auch die obige *Planta'sche* Formel bei. Das Darstellungsverfahren der Ph. Brit. besteht in Folgendem:

Die gröblich gepulverten Aconitknollen werden mit der doppelten Menge höchstrectificirtem Weingeist übergossen, das Gemisch wird zunächst bis zum Sieden erhitzt, dann erkalten gelassen und durch vier Tage macerirt. Darauf wird es in ein Verdrängungsgefäss gebracht und wiederholt Weingeist aufgegeben, bis das Pulver vollständig erschöpft ist. Der Weingeist wird dann zum grössten Theile abdestillirt und der Rest im Wasserbade vollständig abgedunstet. Der extractförmige Rückstand wird mit der doppelten Menge siedenden Wassers aufgenommen, nach dem Erkalten filtrirt, das Filtrat mit Aetzammoniakflüssigkeit tropfenweise in geringem Ueberschuss versetzt und das Gemisch im Wasserbade erwärmt. Der entstandene Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, getrocknet, darauf fein zerrieben und mit Aether erschöpft. Die vermischten aetherischen Auszüge werden zunächst abdestillirt, der Rückstand darauf zur Trockene abgedunstet und die trockene Masse schliesslich mit warmem Wasser, welches durch etwas verdünnte Schwefelsäure angesäuert worden, aufgenommen. Die erkaltete Lösung wird mit verdünntem Salmiakgeist ausgefällt. Der Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, mit etwas kaltem reinem Wasser ausgesüsst und durch Pressen zwischen Fließpapier (ohne Anwendung von Wärme Ph. Gall.) getrocknet. — Das also gewonnene Präparat ist wasserhaltig.

Englisches
Aconitin.

Darstellung
des echten
Aconitins.

Aether. (Aethylo-Aether. Aether, Aethylaether, Aethyloxyd.)

C^4H^6O oder $AeO = 37$.

Klare, farblose, sehr leichte, sehr flüchtige und leicht entzündliche Flüssigkeit von bekantem eigenthümlichen Geruche, auf Wasser aufschwimmend; damit nicht mischbar, es sei denn, dass das Wasser dem Gewichte nach mindestens das 12fache betrage. Die Lösung ist neutral.

a. Specif. Gew.: nicht über 0,728 bei $15^{\circ} C.$, möglicher Weise aber etwas darunter, so Ph. austr., welche für Aether depuratus ein spec. Gew. = 0,725 fordert.

Der Aether alcoholisatus Ph. Gall. soll in 1000 Th. 712 Th. Aether von 0,720 spec. Gew. und 288 Th. höchstrectificirten Weingeist enthalten, dessen spec. Gew. ist 0,76. Er dient zur Bereitung der aetherischen Tincturen. — Vollkommen wasser- und weingeistfreier Aether zeigt bei $15^{\circ} C.$ ein spec. Gew. = 0,720 (0,7185 bei $17\frac{1}{2}^{\circ} C.$ nach Hager). Derselbe löst nahehin 1% Wasser auf und erhöht hierdurch sein spec. Gew. auf 0,723. Trocknes kohlen-saures Kali entzieht diesem Aether alles Wasser und blickt darin zusammen; dagegen wird Aether, welcher gleichzeitig Wasser und Weingeist enthält, durch kohlen-saures Kali nur unvollständig entwässert, vollständig aber durch krystallwasserleeren Kupfervitriol

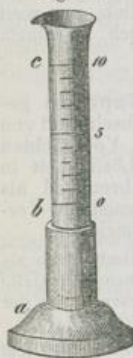
Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Vollkommen wasser- und weingeistfreier Aether lässt trockene pulverige Gerbsäure, wenn etwas von letzterer damit geschüttelt wird, ganz unverändert; gegenfalls wird diese letztere feucht und klümprig.

Prüfung.

b. Wasser: man giebt in einen zu diesem Zwecke graduirten Messcylinder (Fig. 12) gleiche Volume destillirten Wassers und des zu prüfenden Aethers, drückt den Daumen auf, schüttelt und lässt wieder absetzen — es darf vom Aether kaum der zehnte Theil verschwunden sein, gegentheils ist derselbe weingeistreicher als zulässig, worauf auch bereits ein höheres spec. Gewicht hingewiesen haben würde.

Fig. 12.



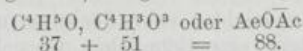
c. Lackmuspapier: die im vorhergehenden gewonnene Mischung muss in beiden Theilen neutral reagiren. Sie wird in eine kleine flache Porcellanschale abgegossen, auf dem Wasserbade der Aether verdunsten gelassen, und der Rückstand durch Eintauchen eines Streifens blauen Lackmuspapiers nochmals geprüft — es darf auch jetzt keine Röthung sich zeigen. Das Gegentheil würde im ersten Falle möglicherweise auf schwefelige Säure, in letzterem entweder auf Schwefelsäureaether (AeOSO^2) oder auf schweres Weinöl ($\text{C}^4\text{H}^4, \text{AeO}2\text{SO}^3$) deuten, in welchem letzteren Falle auf der rückständigen wässrigen Flüssigkeit auch eine ölige Haut (Weinöl, Aetherol = C^4H^4) bemerklich sein würde. Wenn letzteres zwar der Fall ist, die wässrige Flüssigkeit aber doch keine saure Reaction zeigt, so war der Aether entweder weinöl- oder fuselölhaltig.

Aether crudus.

Im Handel kommt für technische Verwendungen auch Aether von geringerer Reinheit vor, der den vorstehenden Anforderungen unter a, b und c, welchen ein zur arzneilichen Anwendung bestimmter Aether entsprechen muss, nicht nachkommt. Bei einem spec. Gew. = 0,730 bei 15° C. (Aether crudus Ph. austr.) ist der Aethergehalt höchstens 89%, bei 0,756 = 72%. Gerbsäure zerfließt in beiden zu einem dicken Syrup, auch reagirt dieser Aether häufig sauer und hinterlässt beim Verdunsten auf Wasser eine Öelhaut.

Aether aceticus.

(Aether aethylo-aceticus, Acetas aethylicus. Essigaether, Aethyl-essigaether, essigsäures Aethyloxyd.)



Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose sehr bewegliche Flüssigkeit von bekanntem eigen-thümlichen angenehmen Geruche bei Annäherung eines flammenden Körpers entzündlich, auf Wasser aufschwimmend, damit nicht in allen Verhältnissen mischbar.

Specif. Gewicht: zwischen 0,900 und 0,904 bei 15° C. schwankend (Ph. Bor., Austr., Germ., Russ.). — Siedpunkt zwischen 74 und 76° C.

a. Geruch: der Geruch muss rein und dem bekannten angenehmen Geruche eines reinen Essigaethers vollkommen entsprechend sein.

Prüfung.

b. Wasser: man gießt in ein zu diesem Zwecke bestimmtes graduirtes Messrohr (vgl. Fig. 12) gleiche Volumtheile destillirten Wassers und von dem zu prüfenden Essigaether, verschliesst das Rohr mit einem weichen gut passenden Korke, schüttelt und lässt dann das Gemisch sich ruhig

absondern — es darf nicht mehr und auch nicht viel weniger als der zehnte Theil vom Volum des Aethers in das Wasser übergegangen sein, gegenfalls ist derselbe mehr als zulässig weingeisthaltig oder, in letzterem Falle, weinaetherhaltig, welcher letztere ausserdem auch eine erhebliche Verminderung des spec. Gewichtes veranlassen würde. Letzteres würde übrigens auch bei Weingeistgehalt zutreffen, gleichzeitig aber auch mit einer vermehrten Löslichkeit in Wasser.

Bei der Prüfung des Essigaethers bezüglich seines Gehaltes an reinem Essigäther können überhaupt die Feststellung des spec. Gew. und der Verminderung beim Schütteln mit einem gleichen Volum Wasser nicht von einander getrennt werden, denn nur aus der Vergleichung beider Ergebnisse ergeben sich für die Praxis ausreichend genaue und brauchbare Resultate. Ein vollkommen genaues Resultat kann nur auf quantitativ-analytischem Wege gewonnen werden, und zwar am einfachsten nach der hierzu von Feldhaus angegebenen Methode, welche im Wesentlichen in Folgendem besteht. Man bringt etwa 3 Grmm. reinen krystallisirten Aetzbaryt in ein mit einem gutschliessenden Stöpsel versehenes Glas, welches etwa 60 C. C. Wasser fasst, füllt dieses dann soweit mit reinem Wasser an, dass noch für den Essigaether Raum bleibt, setzt den Stöpsel auf und tarirt. Nach wiederabgenommenem Stöpsel giebt man nun etwa 1 Grmm. von dem zu prüfenden Essigaether hinzu, verschliesst gut, wägt wieder genau und erfährt so aus der Gewichtszunahme die angewandte Quantität vom Essigaether. Dann wird der Stöpsel fest gebunden, das Glas unter öfterem Durchschütteln an einen warmen Ort gestellt oder in warmes Wasser getaucht und noch mehrere Stunden vollständig erkalten gelassen. Beim Oeffnen des Gefässes muss der Geruch nach Aether vollständig verschwunden sein, gegenfalls müsste die Digestion noch eine Zeit lang fortgesetzt werden. Der Inhalt des Gefässes wird hierauf in ein Becherglas entleert, das erstere gut nachgespült, dann Kohlensäuregas einströmen gelassen, bis alle alkalische Reaction verschwunden, das trübe Gemisch erwärmt, filtrirt, das Filter wohl ausgesüsst und das gesammte Filtrat noch warm durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Der schwefelsaure Baryt wird in einem vorher genässen Filter gesammelt, ausgesüsst, bis das abfliessende Wasser Lackmuspapier nicht mehr röthet, scharf getrocknet, gewogen und durch Division des Gewichts mit 1,32 die entsprechende Menge reinen Essigaethers erkannt. — Wenn bei der Ausfällung durch Schwefelsäure der Geruch nach ranziger Butter (Buttersäure) bemerkbar wird, so weist dieses auf einen Gehalt des betreffenden Essigaethers an Buttersäureäther hin.

Quantitative
Prüfung.

c. Lackmuspapier: ein Streifen blauen Lackmuspapiers in das unter b erwähnte wässrige Gemenge gebracht, darf nicht sogleich geröthet werden, gegenfalls ist freie Säure vorhanden.

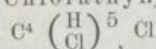
Essigaether, welcher ursprünglich vollkommen neutral, aber nicht vollkommen entwässert war, erlangt bei längerer Aufbewahrung eine saure Reaction in Folge Auftretens von Essigsäurehydrat. Den Wassergehalt im Essigaether erkennt man am besten durch Schütteln desselben mit etwas staubig trockenem kohlen-sauren Kali und nachheriges ruhiges Hinstellen des verschlossenen Gefässes. Das am Boden abgelagerte Salz erscheint feucht und wohl gar theilweise zerflossen. Letzteres findet besonders bei den geringern Sorten Essigaethers des Handels statt.

Eine andere Art von Essigaether ist der Amylessigaether (essigsäures Amyloxyd, Aether amylo-aceticus), welcher zwar nicht als Arzneimittel, wohl aber wegen seines penetrauten Obstgeruchs als Ingrediens zu den sogenannten Fruchtessenzen benutzt wird. — Es ist eine farblose dünne Flüssigkeit von höchst durchdringendem aromatischen birnenähnlichen Geruche, in Wasser nur sehr wenig löslich, mit Weingeist in allen Verhältnissen mischbar; das spec. Gew. ist 0,87 bei 15° C., der Siedpunkt sehr nahe bei 131° C. Wird etwas davon in einem verschlossenen Gefässe eine Zeit lang mit einer weingeistigen Kalilösung digerirt, so verschwindet der Wohlgeruch und an dessen Stelle tritt der Geruch nach Amylalkohol (Fuselöl) hervor.

Aether
amylo-aceti-
cus.

Aether anaestheticus Aranii.

(Aether chlorhydricus chloratus. Aran'scher Aether, gechlortes Chloräthyl.)



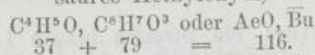
Charakteristische Kennzeichen.

Klare farblose Flüssigkeit von eigenthümlichen, aetherisch-aromatischem, entfernt campherähnlichem (besonders die schweren Sorten) Geruche, schwierig oder gar nicht entzündlich, im Wasser untersinkend, damit nicht mischbar und demselben keine saure Reaction ertheilend, mit Weingeist, Aether und Oelen mischbar.

Der Aran'sche Aether ist keine gleichartige Verbindung, sondern ein Gemisch aus den verschiedenen gechlorten Substituten des Aethylchlorürs (Aether chlorhydricus s. Chloretum aethylicum = C^4H^5Cl oder $AeCl$), daher dessen spec. Gew. zwischen 1,2 und 1,6 bei 17° C., der Siedpunkt zwischen 64 und 130° C. schwankend. Die niedern Producte werden durch eine weingeistige Kalilösung nur schwierig zersetzt, die höhern geben aber sogleich Chlorkalium; Gasentwicklung findet aber dabei nicht statt. Nach der Holstein'schen Pharmakopöe, welche allein das Präparat aufgenommen, kann in dem officinellen Präparate der Siedpunkt sogar zwischen 110° und 145° C. variiren. Ersteres würde somit mehrentheils aus $C^4 \frac{H^2}{Cl^3} Cl$ (bei 120° C. siedend, spec. Gew. = 1,530), letzteres mehrentheils aus $C^4 \frac{H}{Cl^4} Cl$ (bei 146° siedend, spec. Gew. = 1,644) bestehen. Der Liquor anaestheticus Wiggers des Handels hat ein spec. Gew. = 1,50 und besteht wesentlich aus der erstern der oben erwähnten Verbindungen, das von Professor Wiggers empfohlene Mittel dagegen, dessen spec. Gew. von ihm zu 1,6 angegeben ist, enthält vorwaltend die letztere Verbindung, und ausserdem auch eine geringe Menge fünf-fach-gechlortes Chloräthyl oder sogenannten Dreifach-Chlorkohlenstoff, wodurch wesentlich der campherartige Geruch bedingt wird. — Durch Ermittlung und Nebeneinanderstellung des spec. Gew. und des Siedpunkts ist es übrigens leicht, den Aran'schen Aether jeglicher Modification von ähnlichen Präparaten (z. B. Chloroform, holländische Flüssigkeit) zu unterscheiden.

Aether butyricus.

(Aether aethylo-butyricus. Butteraether, Weinbutteraether, Buttersaures Aethyloxyd.)



Charakteristische Kennzeichen.

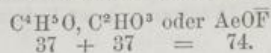
Klare, farblose, sehr bewegliche, entzündliche Flüssigkeit von angenehmem, obst- und gleichzeitig auch rumartigem Geruche, besitzt ein spec. Gew. = 0,90, siedet bei 112° C., ist im Wasser nur sehr wenig löslich, mit Weingeist aber in jedem Verhältnisse mischbar. — Wird etwas davon in einem verschlossenen Gefässe mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali eine Zeit lang digerirt, so verschwindet allmählig der aetherische Geruch, und wird das Gemisch nun im Wasserbade erwärmt, um den Weingeist auszutreiben, der Rückstand darauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so tritt sofort der Geruch nach Buttersäure hervor.

Aether amylo-butyricus.

Dem Aethylbutteraether entspricht ein Amylbutteraether (buttersaures Amyloxyd, Aether amylo-butyricus). Derselbe ist eine klare, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Obstgeruche, im Wasser nur in äusserst geringer Menge löslich, mit Weingeist in allen Verhältnissen mischbar. Das spec. Gew. ist 0,86 bei 15° C., der Siedpunkt sehr nahe 170° C. — Wird etwas davon in einem verschlossenen Gefässe mit einer weingeistigen Kalilösung eine Zeit lang digerirt, so verschwindet allmählig der aetherische Geruch und der Geruch nach Amylalkohol (Fuselöl) tritt hervor. Wird nun die Mischung eingetrocknet und der Rückstand darauf mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, so wird sofort der Geruch nach Buttersäure wahrnehmbar.

Aether formicus.

(Aether aethylo-formicus. Ameisenaether, Weinameisenaether, ameisensaures Aethyloxyd.)



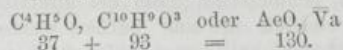
Klare, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, aetherischen arakähnlichen Geruche, leicht entzündlich, mit Weingeist in jedem Verhältnisse mischbar, nicht mit Wasser, wird aber von letzterem in grösserer Menge aufgenommen als Essigaether, und ebenso noch schneller zersetzt, unter Auftreten von freier Ameisensäure, daher auch der Ameisenaether bei nicht völliger Abwesenheit von Wasser sehr bald eine saure Reaction erlangt. Das spec. Gew. des reinen Aethers ist 0,918 bei 17° C., der Siedpunkt 56° C. — Wird in einem verschlossenen Gefässe eine Mischung aus 1 Gewth. Ameisenaether und 10 Gewth. Wasser in gelinder Wärme bis zum Verschwinden des Aethergeruchs digerirt, die saure Flüssigkeit dann mit einer Auflösung von reinem kohlen-sauren Natron fast neutralisirt und die Flüssigkeit zur Trockene verdunstet, so bleibt ameisen-saures Natron zurück, dessen Lösung im Wasser durch Eisenchloridlösung geröthet wird und in Höllesteinlösung einen weissen krystallinischen Niederschlag veranlasst, welcher beim Erwärmen des Gemisches, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, rasch eine grauschwarze Farbe annimmt in Folge Abscheidung von metallischem Silber.

Charakteristische Kennzeichen.

Der Ameisenäther des Handels ist mehrentheils ein Gemisch aus Ameisenäther, sogenanntem Sauerstoffäther (Acetal) und Weingeist, reagirt gewöhnlich sauer und scheidet mit Wasser selten Aether ab.

Aether valerianicus.

(Aether aethylo-valerianicus. Baldrianäther, Weinbaldrianäther, baldriansaures Aethyloxyd.)



Wasserhelle ätherische Flüssigkeit von durchdringendem Obstgeruche, entzündlich, in Wasser nur sehr wenig löslich, mit Weingeist mischbar. Das spec. Gew. ist 0,866 bei 18° C., siedet bei 131° C. Wird etwas davon in einem verschlossenen Gefässe mit einer weingeistigen Kalilösung digerirt, so verschwindet allmählig der Geruch des Aethers, und wird dann das Gemisch im Wasserbade eintrocknen gelassen und darauf verdünnte Schwefelsäure hinzugegeben, so tritt sofort der charakteristische Geruch nach Baldriansäure hervor.

Charakteristische Kennzeichen.

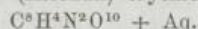
Dem Aethylbaldrianäther entspricht ein Amylbaldrianäther (baldriansaures Amyloxyd, Aether amylo-valerianicus). Dieser ist eine klare farblose, dünne Flüssigkeit von durchdringendem Geruch nach Obst und zugleich nach Ananas, entzündlich, in Wasser nicht löslich, mit Weingeist mischbar. Das spec. Gew. ist 0,87 bei 17° C., der Siedpunkt zwischen 188 und 190° C. — Wird etwas davon in einem verschlossenen Gefässe mit einer weingeistigen Kalilösung digerirt, so verschwindet allmählig der Wohlgeruch und an dessen Stelle tritt der Geruch nach Amylalkohol (Fuselöl) hervor. Wird das Gemisch hierauf im Wasserbade verdunstet gelassen, und der trockene Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, so nimmt man sogleich den Geruch nach Baldriansäure wahr.

Aether amylo-valerianicus.

Frucht-
äthere.

Die Essig-, Ameisen-, Butter- und Baldrianäthere bilden vereinzelt und in abweichenden Verhältnissen mit einander vermengt und durch reinen (d. h. fusel-freien) Weingeist verdünnt die Grundlage der sogenannten Fruchtäthere des Handels, so des Apfel-, Birnen-, Melonen- und Ananasaethers, welche zum Parfümiren von Likören, Bonbons, Drageen u. s. w. benutzt werden.

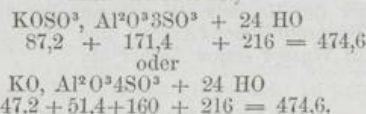
Alloxan. (Alloxan, erythrische Säure.)

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Wasserklare oder auch etwas verwitterte farblose Krystalle; auf Platinblech über der Weingeistflamme erhitzt zunächst gelb werdend, dann unter Aufblähen und Ausstossen reizender alkalischer Dämpfe verkohlend. Die zurückgebliebene Kohle ist schwierig verbrennlich. In Wasser und Weingeist löslich, die wässrige Lösung färbt die Haut roth, röthet auch schwach Lackmuspapier, wird durch ätzendes und kohlen-saures Ammoniak nicht getrübt. Die mit wenig Ammoniak versetzte Lösung färbt sich beim Erwärmen roth, beim Zusatze weniger Tropfen aufgelösten schwefelsauren Eisenoxyduls blau, und wird nach dem Zusatze von wenig wässriger Blausäure nach kurzer Weile weiss getrübt durch Bildung eines sehr lockern pulvrigen weissen Niederschlages (Oxalan oder Oxaluramid = $NH^2, C^6H^3N^2O^6$).

Alumen.

(Sulfas alumico-kalicus crystallisatus. Alaun, schwefelsaure Kali-Thonerde.)

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Farblose, halbdurchsichtige, oktaëdrische, nicht verwitterte Krystalle und Aggregate oder mehr oder weniger grosse Bruchstücke von solchen; auf Platinblech erhitzt, schmelzend, dann bei allmählichem weiteren Erhitzen sich aufblähend und endlich in eine poröse weisse Masse übergehend, welche mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und von Neuem stark erhitzt sich blau färbt. Giebt mit 16—20 Theilen Wasser eine farb- und geruchlose Lösung, welche Lackmuspapier stark röthet, durch Aetzammoniak gallertartig gefällt wird, ohne dass ein Uebermaass von Ammoniak den Niederschlag zum Verschwinden bringt, was aber leicht und vollständig bei allmählichem Zusatze von verdünnter Aetzkalkflüssigkeit geschieht. Ein einziger Tropfen von der ursprünglichen Lösung ertheilt vielem Wasser die Eigenschaft, beim Zusetzen von aufgelöstem Chlorbaryum stark getrübt zu werden.

Prüfung.

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

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

Zu der andern Hälfte fügt man allmählig verdünnte

b. Aetzkalkflüssigkeit zu, erwärmt gelinde und hält dabei einen Streifen benässen Curcumapapiers etwas innerhalb der Mündung des

Reagirglases — es darf nicht gebräunt werden, gegenfalls ist der Alaun ammoniakalaunhaltig und je nach der Menge des letzteren zur Darstellung von gebranntem Alaun mehr oder weniger untauglich, zu andern arzneilichen Zwecken aber nichtsdestoweniger vollkommen anwendbar, daher auch nach der Ph. Bor. Ed. VII. zulässig.

Die im Vorhergehenden gewonnene alkalische Lösung wird mit einigen Tropfen

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

Anm. Die quantitative Untersuchung eines gemengten Kali- und Ammoniakalauns kann erforderlichen Falls folgendermaassen ausgeführt werden: man übergiesst in einem passenden Kölbchen eine abgewogene Menge (etwa 5 Grmm.) von dem Alaun mit der vierfachen Menge reinen Wassers, bewirkt durch gelinde Erwärmung die Auflösung, fügt dann dazu ein dem des Alauns gleiches Gewicht kohlen-sauren Baryts (welchen man vorher mit etwas Wasser zu einer Milch zerrieben), verbindet mittelst eines durchbohrten Stöpsels und Ableitungsrohres den Kolben mit einer Vorlage, worin etwas verdünnte Salzsäure enthalten, erhitzt hierauf das Kölbchen innerhalb des Drahtnetzes bis zum Kochen des Inhalts und fährt damit fort, bis alles trocken geworden. Der Inhalt der Vorlage wird in ein tarirtes Becherglas abgespült und im Wasserbade verdunsten gelassen. Der Rückstand ist Salmiak, dessen Gewicht mit 8,48 multiplicirt die entsprechende Menge Ammoniakalauns ($\text{NH}_4\text{O}, \text{Al}^2\text{O}^3, 4\text{SO}^3, 24\text{HO} = 453,4$) kennen lehrt. Man kann auch diesen Rückstand mit verdünntem Weingeist aufnehmen und mit Platinchloridlösung fällen (das Gewicht des gewonnenen Platinsalmiaks mit 2,03 multiplicirt ergibt die entsprechende Menge Ammoniakalaun).

Quantitative
Prüfung

Der Rückstand im Destillirkolben wird mit Wasser und Salzsäure aufgenommen. Das Unlösliche ist schwefelsaurer Baryt, dessen Gewicht den gesammten Schwefel-säuregehalt des Alauns kennen lehrt. Aus dem sauren Filtrate wird mit kohlen-saurem Ammon in der Wärme zugleich mit dem überschüssigen Baryt die Thonerde gefällt. Nach längerem Erwärmen wird der Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit abgedampft und die Salzmasse bis zur Verflüchtigung des Salmiaks vorsichtig erhitzt. Der schwach gegläthete Rückstand ist Chlorkalium, dessen Gewicht mit 6,35 multiplicirt die entsprechende Menge Kalialaun ergibt. Beide Resultate dienen einander zur Controle.

Alumen ustum.

(Gebrannter, richtiger entwässerter Alaun.)

Weisse, lockere, poröse, leichte Masse oder, wenn zerrieben, weisses Pulver; auf Platinblech bis zum beginnenden Glühen erhitzt, sich anscheinend nicht verändernd, dabei aber doch Dämpfe vom Geruch nach brennendem Schwefel ausgebend; nachträglich mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und abermals geglätht, sich blau färbend. Mit Wasser gekocht eine Flüssigkeit liefernd, welche filtrirt sich ganz so verhält wie im Vorhergehenden von einer Auflösung krystallisirten Alauns angegeben.

Erkennung.

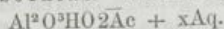
Bei diesem Kochen mit Wasser darf der ungelöst bleibende Rückstand nur wenig betragen, und das sauer reagirende Filtrat muss durch Aetzammoniak reichlich gefällt werden, gegenfalls hat beim Brennen eine

zu starke und zu anhaltende Erhitzung und in Folge dessen bedeutender Verlust an Schwefelsäure stattgefunden.

Anm. Eine vollständige Auflösung, wie solche Ph. Bor. Ed. VII. verlangt, dürfte selten stattfinden, besonders wenn zur Bereitung ammoniakhaltiger Alaun angewandt worden. Soll aber der gebrannte Alaun seine Wirksamkeit als austrocknendes und gelindes örtliches Aetzmittel, um derentwillen derselbe in der Medicin fast ausschliesslich benutzt wird, bekunden, so muss er allerdings möglichst vollständig löslich und auch möglichst wasserfrei sein, daher auch in letzterer Beziehung die Nothwendigkeit, den gebrannten Alaun bald nach geschiederer Bereitung in Pulver zu verwandeln und in wohlverschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Alumina acetica soluta.

(Acetas aluminicus solutus. Gelöste essigsäure Thonerde.)



Erkennung
und Prüfung.

Wenn durch Digestion von gallertartigem Thonerdehydrat (welches durch Fällung eines Thonerdesalzes mittelst Ammoniaks, oder durch Fällung einer Lösung von thonsaurem Natron mittelst verdünnter Salzsäure gewonnen worden) mit Essigsäure von 40—42 % Säuregehalt (spec. Gew. 1,06 bei 15° C.) bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur dargestellt, bildet das Präparat eine klare oder, wenn frisch bereitet, etwas opalisirende farblose Flüssigkeit, welche Lackmuspapier röthet, nach Essigsäure riecht, besonders beim Erwärmen, wobei keine Coagulation stattfindet (letzteres ist aber sogleich der Fall, wenn vorgängig der Flüssigkeit eine Auflösung von schwefelsaurem Natron zugesetzt, oder wenn dieselbe durch Vermischen von Auflösungen von schwefelsaurer Thonerde und essigsauerm Natron in aequivalenten Verhältnissen bereitet worden), in höchstrectificirten Weingeist getropfelt keine Fällung erleidet und durch Aetzammoniak gallertartig gefällt wird. Dieser gallertartige Niederschlag wird durch überschüssiges Ammoniak nicht gelöst, wohl aber leicht und vollständig durch verdünnte Aetzkali- oder Aetznatronlösung (Abwesenheit von Magnesia). — Das Präparat darf beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers weder Trübung noch Fällung erleiden (Abwesenheit von Blei), auch durch verdünnte Lösungen von salpetersaurem Baryt und von salpetersaurem Silberoxyd gar nicht oder doch nur unbedeutend getrübt werden, und ebenso auch nicht durch verdünnte Schwefelsäure (Abwesenheit von Baryt, welcher vorhanden sein kann, wenn das Präparat durch Wechselsersetzung von schwefelsaurer Thonerde und essigsauerm Baryt dargestellt worden ist). — Der Thonerdegehalt beträgt bei einem spec. Gew. = 1,06 5 %.

Alumina
acetica sicca.

Es kommt im Handel auch ein trockenes Präparat (Alumina acetica sicca) als weisses Pulver vor, welches aber, obwohl dem Vorhergehenden im Säuregehalt gleich, in Wasser und verdünnter Essigsäure nur sehr wenig löslich ist. Es riecht nach Essigsäure, besonders beim Erwärmen, und wird von offic. reiner Salpetersäure leicht gelöst. Diese Lösung muss, wenn das Präparat rein, Reagentien (Aetzammoniak und Kalilösung, Schwefelwasserstoffwasser, Baryum- und Silbersalzlösung, verdünnte Schwefelsäure) gegenüber wie vom Vorhergehenden angeben sich verhalten. — Die im Handel in flüssiger (wässeriger) Form vorkommende essigsäure Thonerde, gewöhnlich Rothbeize genannt, enthält stets wechselnde Mengen (je nach der Gewinnungsweise) fremder Salze, coagulirt beim Erwärmen, wird durch Weingeist mehr oder weniger stark getrübt, wohl auch durch Schwefelwasserstoffwasser geschwärzt (Anwesenheit von Blei*).

Rothbeize.

Das spec. Gew. kann in solchem Falle keinen sichern Anhaltspunkt für die Erkennung des quantitativen Gehalts an Thonerde abgeben. Wird daher eine

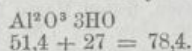
solche Ermittlung erfordert, so geschieht diess am schnellsten auf die Art, dass man eine abgewogene Menge von der Flüssigkeit zunächst mit einer etwas reichlichen Menge von essigsaurer Ammonflüssigkeit versetzt und die Mischung eine Weile kocht. Hierbei wird die Thonerde als basisch-essigsäure Thonerde in Gestalt eines durchscheinenden Niederschlages abgeschieden. Man lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, giebt von Neuem siedendheisses Wasser auf, lässt wiederum absetzen u. s. w., sammelt endlich den Niederschlag in einem Filter, worin man denselben noch einige Male mit heissem Wasser, dem etwas essigsäure Ammonflüssigkeit zugesetzt worden, aussüsst, dann trocknet, behutsam glüht und wägt.

*) Hierher gehört auch die *Burow'sche essigsäure Thonerdelösung* (*Solutio Aluminae aceticae Burow*), welche als Verbandmittel, Wundwasser, Gurgelmittel bei Heiserkeit, Mundwasser bei scorbutischem Zahnfleisch u. s. w. vielfach benutzt und durch Zusammenbringen von Alaun (5 Theile), Bleizucker (8 Th.) in Wasser (64 Th.) und Filtriren bereitet wird Zweckmässiger dürfte es sein, das Mittel durch wechselseitige Zersetzung von roher schwefelsaurer Thonerde (vgl. S. 65) und essigsäurem Kalk (auf 1 Gewth. Schwefelsäure in der schwefelsauren Thonerde 2 Gewth. bei 100° C. getrockneten essigsäuren Kalk) in wässriger Lösung zu bereiten. Nach 24 Stunden wird das Ganze auf ein leinenes Sehtuch gegeben und schliesslich ausgepresst. Die vereinigten Colaturen werden filtrirt und das Filtrat nach Erforderniss mit Wasser verdünnt. Dieses Präparat enthält neben essigsaurer Thonerde nur noch wenig schwefelsauren Kalk und essigsäures Natron.

*Solutio
Burow.*

Alumina hydrica.

(Hydras alumicus. Thonerdehydrat, Aluminiumoxydhydrat.)



Grössere oder kleinere undurchsichtige gummiähnliche Massen oder, wenn zerrieben, weisses Pulver, auf Platinblech zunächst mit salpetersaurer Kobaltoxydlösung befeuchtet und dann geglüht, sich blaufärbend. In heissem Wasser unlöslich, in verdünnter Essigsäure (1,06) zunächst langsam gallertartig aufquellend, dann bei Wasserzusatz zu einer opalisirenden Flüssigkeit sich lösend, welche erst nach längerer Zeit klar wird; in erwärmter verdünnter Salzsäure leicht löslich. Diese Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser und durch verdünnte Schwefelsäure nicht gefällt, mehrentheils aber durch Chlorbaryumlösung, so das Präparat der Ph. Germ. Aetzammoniak bringt darin einen gallertartigen Niederschlag hervor, welcher durch weiteren Zusatz von Aetzammoniak nicht verschwindet, wohl aber bei nachherigem Zusatz von verdünnter Aetzkalklösung (Abwesenheit von Magnesia). In dieser alkalischen Lösung darf beim Zusatze weniger Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit weder ein weisser (Abwesenheit von Zinkoxyd), noch ein schwarzer (Abwesenheit von Bleioxyd) Niederschlag entstehen.

*Erkennung
und Prüfung.*

Zu technischen Zwecken wird die hydratische Thonerde benutzt, welche man durch Fällung einer Lösung von thonsaurem Natron mittelst eines raschen Stromes Kohlensäuregases gewinnt (so z. B. im Grossen bei der Verarbeitung von Kryolith zur Gewinnung von Soda). Dieses Thonerdehydrat ist ein lockeres weisses Pulver, enthält ausser Thonerde und Wasser eine geringe Menge (2–2½ %) kohlen-saures Natron, Spuren von Kalk, Eisenoxyd und Kieselsäure, ist aber vollkommen frei von anderweitiger Mineralsäure und giebt beim Erhitzen einer kleinen Portion in einem trockenen Probireylinder über der Gas- oder Weingeistlampe nur Wasser ab, welches Lackmuspapier nicht röthet. In Essigsäure ist diese Thonerde unlöslich, in Salzsäure eingetragen wird dieselbe unter schwachem Brausen langsam aufgenommen. Die Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, giebt mit Salmiakgeist einen gallertartigen Niederschlag, welcher durch verdünnte Aetzkalklösung wieder verschwindet. Die alkalische Flüssigkeit wird

Rohe hydratische Thonerde.

durch wenig Schwefelammonium gewöhnlich schwach grünlich gefärbt und allmählig sondert sich eine geringe Menge eines schwarzen Niederschlags ab (Schwefeleisen.)

Ueber-
führung der
rohen
Thonerde in
reine.

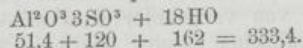
Es unterliegt keiner Schwierigkeit, aus dieser Thonerde eine reine, auch in Essigsäure lösliche, hydratische Thonerde darzustellen. Zu diesem Behufe bringt man in einer umstrickten Porzellanschale oder blanken eisernen Kessel ein Gemisch aus 1 Th. Aetznatronlauge von 1,334 spec. Gew. und 5 Th. Wasser zum Sieden, trägt in die siedende Flüssigkeit $2\frac{1}{2}$ Theile Kryoliththonerde ein und unterhält das Sieden eine halbe Stunde hindurch unter zuweiligem Ersätze des verdampften Wassers. Man giesst hierauf die Abkochung in einen Porcellantopf, welchen man bedeckt, lässt erkalten und die Flüssigkeit sich klären. Man giesst dann in ein anderes Gefäss ab, filtrirt das letztere und giebt unter Umrühren so lange verdünnte reine Salzsäure hinzu, bis Lackmuspapier beim Betupfen mit dem Rührstabe eine schwache saure Reaction anzeigt. Nach längerem Stehen giesst man das Ganze auf ein benässes Seihetuch von gebleichter Leinwand, lässt abfließen, zerrührt dann von Neuem mit reinem Wasser, giesst wiederum auf das Seihetuch und so fort, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt, auch Höllesteinlösung kaum noch trübt. Das nun in solcher Weise gut ausgewaschene gelatinöse Thonerdehydrat wird auf Thonplatten in mässiger Wärme getrocknet und endlich zu feinem Pulver zerrieben. — Anstatt des in obiger Weise ex tempore darzustellenden flüssigen thonsauren Natrons kann zu gleichem Zwecke natürlicher Weise auch das gegenwärtig im Handel vorkommende thonsaure Natron (das unmitttelbare Auslaugeproduct der geglühten Mischung aus Kryolith und Aetzkalk) benutzt werden.

Thonsaures
Natron.

Das soeben erwähnte thonsaure Natron ($3\text{NaO}, \text{Al}^2\text{O}^3$) kommt im Verkehr sowohl in Form einer weissen, festen Masse als auch in Lösung vor. Diese letztere hat gewöhnlich ein spec. Gew. = 1,38 (40° B.), reagirt alkalisch, wird durch einströmendes Kohlensäuregas sogleich getrübt und gefällt (Abwesenheit von überschüssigem Natron), ebenso durch kohlenensaures Ammon, nicht aber durch Schwefelammonium (Abwesenheit von Eisengehalt, ebenso von Blei und Zink). Die quantitative Bestimmung des Gehalts an Thonerde geschieht am schnellsten durch Ausfällung dieser letztern durch einen raschen Strom von Kohlensäuregas. Der ziemlich dichte Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, ausgesüsst, getrocknet, dann geglüht und gewogen. — Die obige trockene Verbindung würde, wenn rein, nahezu 53% Thonerde und 47% Natron enthalten, doch ist die Handelsware nicht selten durch 10% und darüber fremder Stoffe (Wasser, schwefelsaures Natron, Chlornatrium) verunreinigt.

Alumina sulfurica.

(Sulfas aluminicus c. Aqua. Schwefelsaure Thonerde.)



Erkennung
und Prüfung.

Sehr lockeres, weisses, blättrig- oder schuppig-krystallinisches Pulver oder auch perlgänzende, dünne, weiche Krystallnadeln, geruchlos, von sauerherbem Geschmacke; auf Platinblech erhitzt, schmelzend, dabei zunächst Wasser, dann dicke weisse Schwefelsäuredämpfe ausgebend und endlich bei fortgesetztem Glühen einen weissen Rückstand zurücklassend, welcher erkaltet mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und darauf von Neuem geglüht sich blau färbt. In Wasser reichlich löslich zu einer Flüssigkeit, welche sauer reagirt, durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt, durch Salmiakgeist gallertartig gefällt wird. Dieser letztere Niederschlag wird durch weiteren Zusatz von Salmiakgeist nicht gelöst, wohl aber leicht und vollständig durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Aetzkali- oder Aetznatronlauge (Abwesenheit von Magnesia). Diese alkalische Lösung erleidet beim Hinzutropfen von wenig Schwefelammonium keine Veränderung (Abwesenheit von Zink). Ein Tropfen von der ursprüng-

lichen wässerigen Lösung ertheilt vielem Wasser die Eigenschaft, durch Chlorbaryumlösung weiss getrübt zu werden, und diese Trübung wird durch Salzsäure nicht aufgehoben.

Für verschiedene industrielle Verwendungen wird schwefelsaure Thonerde in grossem Maassstabe dargestellt und unter dem Namen rohe oder gegossene schwefelsaure Thonerde in Form von weissen durchscheinenden quadratischen Platten oder Bruchstücken von solchen in den Handel gebracht. Da zur Fabrication dieses Präparats mehrentheils Kryoliththonerde (vgl. S. 63) benutzt wird, so enthält es natürlicher Weise auch eine dem Natrongehalt dieser letztern entsprechende Menge Natronalauns, gleichwie der früher unter Anwendung natürlicher Thons gewonnene sogenannte concentrirte Alaun eine nicht ganz geringe Menge Kalialaun enthielt. Der durchschnittliche Gehalt der gegossenen schwefelsauren Thonerde an reiner Thonerde ist 15%, während reiner Kalialaun davon nur $10\frac{3}{4}\%$ enthält. Ein Uebelstand ist aber andererseits, dass das Präparat nicht selten freie, d. h. nicht an Thonerde gebundene Schwefelsäure enthält, wodurch dessen so vortheilhafte technische Verwendung mehr oder weniger beeinträchtigt wird, so in der Färberei, Papierfabrikation u. a. Die Anwesenheit solcher ungebundener Schwefelsäure wird erforderlichen Falles am sichersten mittelst dreibasisch-phosphorsaurer Magnesia ($3\text{MgO}, \text{PO}_3 + \text{Aq.}$ durch Fällung von Bittersalzlösung mit einer Auflösung des gleichartigen Natronsalzes gewonnen) ermittelt. Man rührt zu diesem Behufe gleiche Gewichtsmengen von dem fraglichen Präparate und von der genannten Magnesiaverbindung mit Wasser an, lässt eine kurze Weile aufkochen und prüft dann mit Lackmuspapier. War ein Ueberschuss an Säure nicht vorhanden, so ist eine saure Reaction nicht mehr wahrzunehmen. — Der Schwefelsäuregehalt wird ermittelt, indem man eine bestimmte Gewichtsmenge von dem Präparat in Wasser löst, mit etwas Salzsäure versetzt und mit Chlorbaryumlösung ausfällt. Der schwefelsaure Baryt wird gesammelt, ausgesüsst, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt, dann scharf getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 2,92 getheilt, ergiebt die entsprechende Menge wasserleerer Säure.

Die Ph. Gall. hat unter den offic. Arzneimitteln eine wässrige, flüssige basische schwefelsaure Thonerde (Solution de sulfate d'alumine bibasique, Sulfas bialuminicus aqua solutus s. Alumina sulfurica basica soluta) = $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{Aq.}$ aufgenommen. Behufs der Darstellung wird eine Lösung von reiner normaler schwefelsaurer Thonerde in 5 Th. Wasser durch Aetzammoniak gefällt, der gallertartige Niederschlag wohl ausgesüsst, darauf in einer Porzellanschale mit einer gleich grossen Portion von derselben reinen schwefelsauren Thonerde, als man zur Fällung durch Ammoniak angewendet, angertührt und in gelinder Wärme digerirt, bis die Flüssigkeit erkaltet ein spec. Gewicht = 1,26 zeigt. Ist dies erreicht, so stellt man das Ganze durch mehrere Tage an einem kalten Orte bei Seite und filtrirt dann.

Aluminium.

(Aluminium, Argillium. Aluminium, Thonerdemetall.)

Al = 13,7.

Ein geschmeidiges Metall von geringem spec. Gew. (gegossen = 2,56; gehämmert oder gewalzt = 2,67), im Handel gewöhnlich in Blech- und Drathform, auch in dünnen Blättern vorkommend; von zinnweisser Farbe mit einem schwachbläulichen Schimmer; in Bezug auf Leitungsv ermög en für Wärme und Electricität dem Silber sehr nahe stehend, in Betreff der specifischen Wärme (0,2181) alle übrigen gebräuchlichen Metalle übertreffend. Auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, schmilzt es etwas schwerer als Zink, jedoch ohne zu verdampfen und sich nur oberflächlich oxydirend, und dies auch nur in Folge des nie fehlenden Gehaltes an Silicium; auch dem Schwefel, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff, Stickstoff, Quecksilber gegenüber verhält es sich ziemlich indifferent, verbindet sich aber in mehr oder weniger höherer Temperatur mit Chlor, Brom, Jod,

*Rohe
schwefel-
saure Thon-
erde.*

*Basisch-
schwefel-
saure Thon-
erde.*

*Charakteri-
stische
Eigentüm-
lichkeiten.*

Chemisches
Verhalten.

Silicium und Bor. — Es ist luft- und wasserbeständig, wird von Salpetersäure und Schwefelsäure in der Kälte kaum angegriffen, von Salzsäure dagegen unter Erwärmung und Entwicklung von Wasserstoffgas von sehr unangenehmem Geruche, wenn das Metall kieselhaltig ist, rasch in Chloraluminium übergeführt und aufgelöst, gewöhnlich mit Hinterlassung einer geringen Menge kohliger und kieseliger Theile. Die mit etwas Wasser verdünnte und filtrirte Lösung ist farblos (Abwesenheit farbiger Metalle), wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert (Abwesenheit von durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metallen); Aetzammoniak bringt darin einen gallertartigen weissen Niederschlag hervor, welcher durch weiteren Zusatz von Ammoniak nicht verschwindet; die abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit wird durch Schwefelammonium nicht getrübt (Abwesenheit von Zink), ebenso auch nicht bei nachträglichem Zusatze von wenig Phosphorsäure (Abwesenheit von Magnesium). Der durch Aetzammoniak nicht gelöste gelatinöse Niederschlag wird durch verdünnte Aetzkalkflüssigkeit aufgenommen; diese letztere alkalische Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium entweder gar nicht verändert oder nur schwach grünlich gefärbt, und allmählig sammeln sich grünlich-schwarze Flocken (Schwefeleisen) am Boden, von einem selten fehlenden geringen Eisengehalt des Metalls herrührend. — Organische Säuren in wässriger Lösung sind ohne Einwirkung auf Alumium und nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kochsalz findet eine geringe Einwirkung statt, ähnlich der von sehr verdünnter Salzsäure. — Aetzkali- und Aetznatronlange greifen Alumium lebhaft an und führen es unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Alumiumoxyd über, welches von dem Alkali gelöst wird; dagegen wird es von feurigflüssigem Kali- und Natronhydrat kaum angegriffen. Gasförmiges und wässriges Ammon wirken auf Alumium nicht ein.

Alumium-
legirungen.

Alumium wird gegenwärtig bereits vielfach benutzt und theils für sich allein, theils mit anderen Metallen legirt zu Geräthen und Luxusgegenständen verarbeitet.

Die Alumiumbronze, wesentlich eine Legirung von Kupfer mit $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$ Alumium, besitzt eine sehr schöne goldähnliche Farbe, grosse Festigkeit und ist der schönsten Politur fähig. Zur Aufschliessung dieser und anderer ähnlicher Legirungen behufs näherer qualitativer und quantitativer Untersuchung bedient man sich, wie bei der gewöhnlichen Bronze, der Salpetersäure, wodurch dieselben rasch oxydirt und aufgelöst werden. Auf 1 Gewichtstheil des zerkleinerten Metalles werden in einem Becherglase 10 Gewichtstheile offic. reine Salpetersäure gegeben, das Gefäss mit einem Uhrglase lose bedeckt auf dem Sandbade erwärmt, bis alles Metall verschwunden, und darauf offen weiter erwärmt, bis der grösste Theil der Flüssigkeit abgedunstet ist. Hat sich hierbei ein weisser Bodensatz abgeschieden, welcher durch etwas hinzugegebenes Wasser nicht verschwindet, so könnte derselbe Zinnoxid sein. Zu der klar gebliebenen oder klar abgessonenen oder filtrirten Lösung wird doppelt soviel reine Schwefelsäure gegeben, als von dem Metall in Anwendung genommen worden, und die Salpetersäure vollständig abgeraucht. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen (ein weisser Absatz würde schwefelsaures Bleioxyd sein), die klare Flüssigkeit zunächst mit Salzsäure geprüft (eine hierbei entstehende weisse Trübung und weisser käsiger Niederschlag ist Chlorsilber und weist auf die Anwesenheit von Silber hin) und schliesslich heiss durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Schwefelkupfer (möglicher Weise auch etwas Schwefeleadmium enthaltend) wird abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut ausgesüsst, das Filtrat bis auf die Hälfte verdunstet, darauf zunächst mit etwas Chlorwasser, dann mit Aetzammoniak in Ueberschuss vermischt und hierdurch das Alumiumoxyd, nebst geringen Spuren vorhandenen Eisenoxyds, als Alumiumoxydhydrat abgeschieden. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit erleidet bei Abwesenheit anderweitiger Metalle durch Schwefelammonium keine weitere

Fällung. Eine weisse Fällung würde auf Zink, eine braune auf Nickelgehalt oder auch auf beide Metalle zugleich hinweisen. — Das in der obigen Weise gefällte Aluminiumoxydhydrat wird behufs quantitativer Bestimmung zu wiederholten Malen mit heissem Wasser ausgesüsst, darauf sehr gut getrocknet, im bedeckten Tiegel stark und etwas anhaltend geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Das Gewicht durch 1,8726 getheilt ergibt die entsprechende Menge Aluminiummetalles.

Ammonium chloratum.

(Chloretum ammonicum, Ammoniacum hydrochloratum, s. muriaticum, Sal Ammoniacum. Chlorammonium, Salmiak.)

NH_3, Cl oder Am Cl
 $18 + 35,5$ oder $18 + 35,5 = 53,5$.

Mehr oder weniger grosse, concav-convexe, weisse, krystallinisch-körnige, dichte Massen oder Bruchstücke von solchen (Ammonium chloratum sublimatum), oder mehr oder weniger feines, fedrig-krystallinisches Pulver von vollkommen weisser Farbe (Ammonium chloratum v. h. crystallisatum), oder endlich auch zuckerhutförmige, wenig dichte Aggregate solcher Krystalle (Ammonium chloratum in metis). Beim Erhitzen einer kleinen Probe auf Platinblech in dicken weissen Dämpfen sich verflüchtigend, ohne vorher zu schmelzen; in 3—4 Theilen Wasser zu einer Lackmuspapier röthenden Flüssigkeit löslich, woraus Aetzkalilösung starken Ammoniakgeruch entwickelt, und wovon einige Tropfen vielem reinem Wasser zugesetzt, diesem die Eigenschaft ertheilen, beim Zusatze von Höllensteinlösung sofort milchweiss getrübt zu werden.

Charakteristische
Eigenthümlichkeiten.

a. Wärme: man erhitzt etwas davon auf Platinblech oder in einem Platinschälchen über der Gas- oder Weingeistflamme — es muss ohne allen Rückstand verdampfen (der Salmiak in Zuckerhutform hinterlässt gewöhnlich einen salzigen Rückstand aus Kochsalz oder schwefelsaurem Natron oder beiden bestehend), und sich hierbei auch zu keiner Zeit eine Schwärzung (Verkohlung) wahrnehmen lassen, welche auf eine Verunreinigung durch organische Stoffe hinweisen würde.

Prüfung auf
Reinheit.

b. Wasser: man übergiesst in einem Reagircylinder 4—5 Grmm. mit der fünf- bis sechsfachen Menge (20—30 C. C.) destillirten Wassers und schüttelt — es muss ohne allen Rückstand zu einer farblosen Flüssigkeit sich lösen.

c. Chlorbaryum: eine kleine Probe von der wässerigen Lösung wird mit noch mehr Wasser verdünnt und darauf von dem aufgelösten Baryumsalze zugefügt — es darf bei dem reinen Präparate keine Trübung eintreten.

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

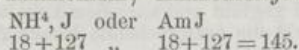
Der rohe Salmiak des Handels, besonders aber der in Zuckerhutform vorkommende, entspricht den vorstehenden Anforderungen nur unvollständig; je grösser die Abweichungen, desto unreiner ist derselbe. Die arzneiliche Anwendung solchen Salmiaks ist selbstverständlich ganz ausgeschlossen.

Roher
Salmiak.

Ammonium iodatum.

(Iodetum ammonicum, Ammoniacum hydroiodatum.

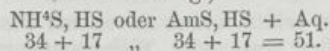
Jodammonium, Ammoniumjodür.)

Erkennung
und Prüfung.

Ein weisses, mehrentheils aber gelblichweisses, krystallinisches Pulver von schwachem Geruch nach Jod, scharfem, salzigbitteren Geschmack, beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand und unter Entwicklung violetter Dämpfe verschwindend. In Wasser sehr löslich zu einer Flüssigkeit, welche Lackmuspapier röthet, in höchstrectificirten Weingeist getropfelt keine Fällung erfährt, mit etwas Aetzkallilauge versetzt Ammoniakgeruch entwickelt, in Quecksilberchloridlösung einen rothen, in Silberoxydlösung einen gelblichweissen Niederschlag hervorruft. Der letztere Niederschlag verschwindet weder beim Zusatze verdünnter Salpetersäure noch von Salmiakgeist. Die abfiltrirte ammoniakalische Mischung darf bei nachträglichem Zusatze von Salpetersäure bis zur sauren Reaction nur eine unbedeutende Opalisirung erleiden.

Ammonium sulphydricum solutum.

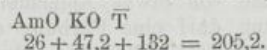
(Ammonium hydrosulfuratum s. hydrothionicum solutum. Schwefelammoniumflüssigkeit, wasserstoffschwefeliges Schwefelammonium in Lösung.)

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Farblose, mehrentheils aber gelbliche oder gelb gefärbte Flüssigkeit, riecht nach Ammoniak und gleichzeitig auch mehr oder weniger stark nach Schwefelwasserstoff, entwickelt beim Eintröpfeln in eine verdünnte Säure Schwefelwasserstoffgas und wird gleichzeitig durch Ausscheidung von Schwefel (das gelbliche und noch mehr das gelbe Präparat) weisslich trübe, lässt Gyps- und Bittersalzlösung ungetrübt und hinterlässt beim Verdampfen auf Platinblech und nachherigem stärkeren Erhitzen keinen Rückstand. Wird etwas von dem älteren Präparate in einem Porzellanschälchen im Wasserbade verdunsten gelassen, der trockene Rückstand mit etwas Wasser aufgenommen und etwas Eisenchloridlösung hinzugefügt, so entsteht eine vorübergehende violette Färbung (unterschwefligsaures Salz). In eine verdünnte Lösung von Brechweinstein getropfelt, veranlasst es zunächst eine orangerothe Fällung, welche bei weiterem Zusatze wieder verschwindet.

Ammono-Kali tartaricum.

(Tartras ammonico-kalicus, Tartarus ammoniatus, Tartras solubilis ammoniatus. Ammoniak-Weinstein, weinsaures Ammon-Kali.)

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Wasserklare, farblose, säulenförmige Krystalle, gewöhnlich etwas verwitert erscheinend, geben zerrieben ein weisses Pulver, wovon ein wenig auf Platinblech oder in einem dünnen Porzellanschälchen allmählig erhitzt zunächst Ammoniak, durch den Geruch erkennbar, ausgiebt, dann verkohlt unter Auftreten empyreumatischer Dämpfe und Zurücklassung eines

stark alkalischen Rückstandes. Werden etwa 5 Gramme von dem Salze in einen weiten Reagireylinder mit der dreifachen Menge Wassers übergossen und erwärmt, so wird es vollständig gelöst; wird die Lösung weiter bis zum Sieden erhitzt und damit eine Zeit lang fortgefahren, so entweichen ammoniakalische Dämpfe und ein krystallinischer Niederschlag sondert sich ab, besonders reichlich beim Erkalten. Die erkaltete Flüssigkeit wird geprüft mit

a. Chlorbaryum: man giebt etwas von der Lösung des Reagens in einen Reagireylinder, verdünnt mit Wasser und tröpfelt von der Flüssigkeit hinzu — es darf keine Trübung eintreten, oder, wenn solche stattfindet, beim Zusatze weniger Tropfen Salpetersäure wieder verschwinden.

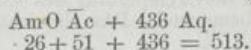
Prüfung.

b. Salpetersaures Silberoxyd: man verfährt wie im Vorhergehenden. Der Erfolg muss derselbe sein.

c. Schwefelwasserstoff: man versetzt den Rest der Lösung, ohne zuvor den Niederschlag abzusondern, mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf auch nach längerer Zeit eine farbige Trübung nicht eintreten.

Ammonum aceticum solutum.

(Acetas ammonicus solutus, Liquor Ammoni acetici, Spiritus *Mindereri*. Essigsäure Ammonflüssigkeit, Minder's Geist.)



Klare, farblose Flüssigkeit von schwachem, faden Geruche, aber ohne allen empyreumatischen Nebengeruch, beim Erwärmen weniger Tropfen auf Platinblech oder in einem Porzellanschälchen ohne Rückstand verdunstend, beim Zusatze von Kalilösung den Geruch nach Ammoniak ausgebend, beim Zusatze von wenig Eisenchloridlösung sich röthend, aber klar bleibend.

Erkennung
und

Specif. Gewicht: 1,031—1,032 bei 15° C. (Ph. Bor., Germ., Austr.);
Gehalt an festem Salze = 15%.

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

Prüfung.

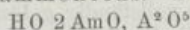
b. Schwefelwasserstoffwasser: beim Vermischen mit gleichviel oder mehr gutem Schwefelwasserstoffwasser darf weder Färbung noch Trübung eintreten, und zwar sowohl unmittelbar als auch bei nachträglicher Ansäuerung der Mischung durch wenig reine Salzsäure.

c. Salpetersaurer Baryt (oder Chlorbaryum) in verdünnter Lösung in etwas von dem Präparat eingetröpfelt darf keine Trübung veranlassen.

d. Salpetersaures Silberoxyd in verdünnter Lösung in etwas von dem Präparate eingetröpfelt, nachdem dieses zuvor mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure versetzt worden, darf keine oder doch nur eine sehr unbedeutende Trübung hervorrufen.

Ammonum arsenicum.

(Arsenias ammonicus. Arsensaures Ammon.)



$$9 + 52 + 115 = 176.$$

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Wasserklare, farblose, rhombisch-prismatische Krystalle, zuweilen etwas verwittert erscheinend in Folge entwichenen Ammoniaks, in Wasser reichlich löslich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche, wenn die Krystalle nicht verwittert waren, alkalisch reagirt (Veilchensaft grünt), in Höllesteinlösung einen braunrothen, in ammoniakalischer Bittersalzlösung einen weissen Niederschlag veranlasst. In gutes Schwefelwasserstoffwasser getropfelt, entsteht weder vor noch bei nachträglichem Zusatze von wenig reiner Salzsäure eine Trübung; wird aber letztere saure Mischung erwärmt durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, so tritt allmählig zunächst eine weissliche (Schwefel), dann eine gelbe Trübung (Schwefelarsen) ein.

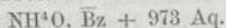
Aqua
arsenicalis
Bietti.

Eine Auflösung von 1 Gewichtsth. des vorstehenden Salzes in 480 Gewichtstheilen Wasser wird unter dem Namen Solutio s. Aqua arsenicalis Bietti als Arzneimittel angewandt, und ist auch von Ph. Russ. unter dem Namen Ammonum arsenicum solutum aufgenommen. Das Präparat enthält demnach $\frac{1}{176}$ Arsensäure (= $\frac{1}{1120}$ metallisches Arsen) in Auflösung. Um die Richtigkeit dieses Gehalts zu constatiren, wägt man 50 Grmm. davon in einem Becherglase ab, dampft bis auf die Hälfte oder darüber ein, macht mit Aetzammoniak stark alkalisch und versetzt mit ammoniakalischer Bittersalzlösung. Man stellt das Gefäss wohl bedeckt durch 12 Stunden bei Seite, sammelt dann den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere, süsst einige Male mit verdünntem Salmiakgeist (1:3) aus, trocknet längere Zeit bei der Temperatur des siedenden Wassers und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Das Gewicht muss sehr nahe 11 Centigramme betragen (vgl. S. 13).

Ammonum benzoicum solutum.

(Benzoas ammonicus solutus, Liquor Ammonii benzoici.)

Benzoësaure Ammonflüssigkeit.)



$$26 + 113 + 973 = 1112.$$

Erkennung
und
Prüfung.

Klare, farblose oder wenig bräunlich gefärbte (wenn, je nach der Vorschrift, mit brenzöligem kohlen-sauren Ammon oder brenzölicher Benzoë-säure bereitet) Flüssigkeit*), wovon einige Tropfen auf Platinblech erwärmt und allmählig bis zum Glühen erhitzt ohne Rückstand verschwinden; entwickelt mit Kalilösung versetzt und erwärmt den Geruch nach Ammoniak, giebt beim Zusatze von etwas Chlorwasserstoffsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag (Benzoë-säure), welcher, wenn die Mischung mit Aether versetzt und geschüttelt wird, verschwindet. Wird etwas von dem Liquor mit mehr Wasser verdünnt, darauf Eisenchloridlösung, welche keine freie Säure enthält, hinzuge-tröpfelt, so entsteht ein voluminöser blässröthlich gelber Niederschlag.

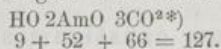
Specif. Gewicht: 1,040—1,045 und enthält in solchem Falle nahezu $\frac{1}{8}$ festes Salz in Auflösung.

Schwefelwasserstoffwasser und Kalkwasser: Etwas von dem Präparate mit gleichviel oder mehr gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt darf keinerlei Trübung erleiden und eine solche auch bei nachherigem Zusatze von Kalkwasser nicht entstehen. Das letztere würde bei sonstiger Reinheit auf Kleesäure hinweisen.

*) Ph. Russ., welche von den neueren Pharmakopöen allein das Präparat aufgenommen hat, schreibt reines kohlen-saures Ammon vor.

Ammonium carbonicum.

(Ammonium carbonicum sublimatum, Sequicarbonas ammoniacus, Sal Cornu Cervi depuratus. Anderthalb-kohlensaures Ammon, gereinigtes Hirschhornsalz.)



Weisse, durchscheinende, krystallinisch-strahlige dichte Massen von starkem ammoniakalischem Geruche, ohne empyreumatischen Nebengeruch, beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand flüchtig, dabei auch nicht schmelzend und sich nicht färbend. Erkennung und Prüfung.

a. Wasser: man übergiesst in einem passenden Glase etwa 8 Grmm. von dem vorher zerriebenen Salze mit der 5fachen Menge (40 C. C.) Wassers und schüttelt — die Lösung muss vollständig vor sich gehen, gegenfalls ist das Präparat schon zum Theile in zweifach-kohlensaures Salz übergegangen.

b. Salpetersaures Silberoxyd: zu einem Theile von der vorhergehenden Lösung setzt man zunächst von der Lösung des Silbersalzes und darauf allmählig reine Salpetersäure bis zur sauren Reaction — es muss alles klar bleiben. Eine dauernde weisse Trübung würde auf Salmiak, eine allmählig schwärzlich werdende Trübung auf unterschwefligsaures Salz (so z. B. wenn zur Bereitung schwefelsaures Ammon benutzt wurde) hinweisen.

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

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

*) Das aus wässriger Lösung auskrystallisirte Salz enthält ausserdem 2 Aeq. Krystallwasser.

Eine Lösung des sublimirten Salzes in 5 Th. Wasser (Liquor Ammonii s. Ammoniaci carbonici Ph. Bor. ed. VI, Ammonium carbonicum solutum Ph. Germ. und Russ.) ist officinell. Das spec. Gew. ist 1,070 bis 1,075. Das Verhalten gegen Reagentien muss mit den vorhergehenden Angaben übereinstimmen.

Liquor
Ammon.
carbon.

Ammonium carbonicum pyrooleosum (Sal Cornu Cervi) unterscheidet sich von dem vorhergehenden Salze nur durch einen Gehalt an ätherischem Thieröle, dadurch bedingte mehr oder weniger bräunlich-gelbliche Farbe und eigenthümlichen empyreumatischen Geruch. — Das unmittelbar durch Sublimation gewonnene Präparat soll zuweilen durch einen Gehalt an giftigem Cyanammonium verunreinigt sein. Um erforderlichen Falles solche Verunreinigung zu ermitteln, löst man mehrere Gramme von dem Salze in der 5fachen Menge Wasser auf, fügt zunächst etwas officinelle Eisenchloridlösung hinzu, darauf nach vorgängigem behutsamen Schütteln allmählig Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction — bei Anwesenheit von Cyanammonium erscheint die saure Mischung grünlich-blau gefärbt und allmählig sondert sich ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) daraus ab. Oder man übergiesst in einem Porzellanschälchen etwas von dem zuvor fein zerriebenen Salze mit gelber Schwefelammoniumflüssigkeit, lässt bei der Temperatur des kochenden Wassers vollständig eintrocknen, nimmt den geringen Rückstand

Ammonium
carbon. pyro-
oleosum.

weiteren Zusatz von Ammoniak etwas alkalisch, lässt eintrocknen, bringt dann den salzigen Rückstand in eine Platinschaale und erhitzt diese über der Weingeist- oder Gaslampe bis zum Schmelzen des Inhalts und Auftreten weisser Dämpfe — es darf zu keinem Zeitpunkte eine dunkle Färbung der Masse eintreten, was auf eine Verunreinigung des Ammoniaks mit pyrogenen Aminbasen hinweisen würde.

Für die technische Verwendung ist Salmiakgeist von absoluter Reinheit nicht immer erforderlich, daher der Salmiakgeist des Handels auch selten den vorstehenden Anforderungen entspricht. Derselbe ist mehrentheils durch geringe Mengen empyreumatischer Producte und mineralischer Salze (aus dem zur Absorption des Ammoniakgases verwendeten gemeinen Wasser abstammend) verunreinigt und kann wohl auch blei- und kupferhaltig sein, wenn bei dessen Darstellung Blei- und Kupfergeräthe in Anwendung gekommen. Die relative Reinheit ergibt sich übrigens hinreichend aus dem geringeren oder grösseren Betrage der durch die im Vorstehenden genannten Reagentien veranlassten Reactionen. Im Handel kommt ausserdem auch Salmiakgeist von verschiedener Stärke, d. h. von verschiedenem Gehalt an Ammoniak, vor, was zunächst durch das verschiedene specif. Gewicht erkannt und unterschieden werden kann, denn je niedriger das spec. Gewicht, desto höher der Ammoniakgehalt. Salmiakgeist, dessen spec. Gew. = 0,960, enthält 10%, dessen spec. Gew. = 0,920, enthält 20% und dessen spec. Gew. = 0,910, enthält 25% reines Ammoniak. Diese Verhältnisse zwischen spec. Gew. und Ammoniakgehalt gelten aber nur für eine bestimmte Temperatur (+ 15° C.) und bei Abwesenheit fremder Einnengungen, welche auf das specif. Gew. einen Einfluss ausüben. Um aber auch unbeschadet dieser letzteren Verhältnisse auf chemischem Wege den Ammoniakgehalt irgend eines fraglichen Salmiakgeistes zu ermitteln, verfährt man am kürzesten folgendermaassen: man giebt in ein Becherglas genau 30 Grmm. (oder 27 C. C.) offic. verdünnte reine Schwefelsäure (deren spec. Gew. bei 15° C. möglichst wenig von 1,115 abweicht) oder an deren Stelle 100 C. C. einer Kleesäurelösung, welche in 1000 C. C. 63 Grmm. reine krystallisirte Kleesäure enthält und fügt dazu unter Umrühren mit einem Glasstäbe von einer abgewogenen oder abgemessenen Menge des fraglichen Salmiakgeistes allmählig hinzu, bis alle saure Reaction der Säure verschwunden, d. h. bis Lackmuspapier beim Betupfen mit dem Rührstabe nicht mehr geröthet wird. Man bestimmt dann, wieviel von dem Salmiakgeiste zur Erreichung dieses Zweckes verbraucht worden, berechnet 17 Decigrmm. (= 1,7 Grmm.) als dessen Gehalt an Ammoniak und hiervon ausgehend den procentischen Gehalt des betreffenden Präparats. Hätte man also zur Neutralisation von 30 Grmm. der verdünnten Schwefelsäure oder von 100 C. C. der Kleesäurelösung 17 Grmm. oder 170 Decigramme von dem Salmiakgeiste verbraucht (was bei dem offic. Präparate der Fall sein würde), so ist die Rechnung: 170:17 = 100:10.

Roher
Salmiak-
geist.

Ermittlung
des Gehalts.

Ammonium molybdaenicum.

(Molybdaenas ammonicus. Molybdänsaures Ammon.)



$$26 + 70 = 96.$$

Grössere, prismatische oder kleine, nadelförmige Krystalle oder krystallinisches Pulver (wenn durch Fällung mittelst Weingeist gewonnen) von weisser Farbe, zuweilen mit einem Stich in's Bläuliche. Beim Erhitzen auf Platinblech nicht schmelzend, Ammoniak ausgehend und sich bräunlichgelb färbend; geschieht die Erhitzung in einem Reagirylinder, so färbt es sich bläulichgrün. In Wasser löslich zu einer Flüssigkeit, welche beim Zusatze von wenig Chlorwasserstoffsäure sich weiss trübt, durch etwas mehr von der Säure aber wieder klar wird und nun beim Zusatze weniger Tropfen Schwefelwasserstoffwassers und Schütteln sich blau färbt, bei weiterem Zusatze aber braun gefällt wird. Die vom Niederschlage ab-

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

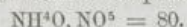
filtrirte Flüssigkeit erscheint grün gefärbt. Gallustinctur färbt die Lösung braunroth.

Prüfung.

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

Ammonum nitricum.

(Nitras ammonicus, Nitrum flammans. Salpetersaures Ammon, flammender Salpeter.)



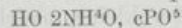
Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, prismatische Krystalle von feuchtem Ansehen, oder faserige dichte Masse, wenn vorgängig geschmolzen und dann erkalten gelassen; geruchlos, von scharfem, bittersalzigem Geschmack. Auf Platinblech rasch erhitzt, schmelzend, weissen Dampf ausgebend und mit gelber Flamme verpuffend. Behutsam erhitzt, kommt es bei naehin 200° C. in Fluss und zerfällt zwischen 230 und 250° C. in Wasser und Sticcoxydulgas. In Wasser unter starker Abkühlung (um 14° C. bei 1 Salz auf 4 Wasser, um 25° C. bei gleichen Theilen Salz und Wasser) löslich zu einer neutralen oder fast neutralen Flüssigkeit, woraus Kallilösung Ammoniak entwickelt, und wovon wenige Tropfen zu einer concentrirten Eisenvitriollösung zugefügt bei nachherigem Hinzugeben von reiner concentrirter Schwefelsäure die bekannte Reaction auf Salpetersäure veranlassen. Auch in höchstrectificirtem Weingeiste ist es sehr löslich, daher auch die concentrirte wässerige Lösung durch erstere keine Trübung erleiden darf.

Das salpetersaure Ammon wird unter anderem auch zur Darstellung von Sticcoxydulgas (Lustgas) benutzt. Soll aber dieses letztere zu Einathmungsversuchen dienen, so muss das zu dessen Gewinnung zu verwendende Salz durchaus frei sein von Chlor und Schwefelsäure, was am besten mittelst Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Baryt, durch welche die verdünnte Lösung des Salzes nicht im mindesten getrübt werden darf, ermittelt werden kann. — Bei Verwendung zur Hervorbringung einer starken Abkühlung ist aber eine absolute Reinheit nicht erforderlich.

Ammonum phosphoricum.

(Phosphas ammonicus. Phosphorsaures Ammon.)



$$9 + 52 + 71 = 132.$$

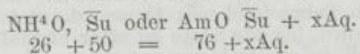
Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, wasserklare oder bereits durch Verlust von Ammon verwitterte Krystalle oder Krystallmehl; beim Erhitzen Ammoniak ausgebend, im Wasser löslich zu einer Flüssigkeit, welche alkalisch, neutral oder wohl auch sauer reagiren kann, je nachdem das Salz mehr oder weniger Ammoniak durch Verdunsten verloren hat. Durch Kochen erlangt die Lösung jedenfalls eine saure Reaction. Eine verdünnte Lösung von Höllenstein bringt darin entweder sogleich oder beim Zutropfeln von verdünntem Salmiakgeist eine gelbe Fällung hervor, welche durch über-

schüssiges Ammoniak und ebenso auch durch freie Salpetersäure verschwindet. Dagegen darf die mit etwas reiner Salzsäure angesäuerte Lösung durch Schwefelwasserstoff weder bald noch beim Erwärmen getrübt oder gefällt werden, ebenso auch nicht durch Chlorbaryumlösung. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es zunächst, giebt Ammoniak aus, dann dicke Dämpfe von Phosphorsäure und hinter bei fortgesetztem Glühen keinen Rückstand. Das Gegentheil würde auf Natrongehalt hinweisen, welcher letztere erforderlichen Falls noch näher in der S. 41 beschriebenen Weise constatirt werden kann.

Ammonium succinicum solutum.

(Succinas ammoniacus pyrooleosus solutus, Liquor Ammonii succinici off., Spiritus Cornu Cervi succinatus. Gelöstes bernsteinsaures Ammon, brenzölige bernsteinsaure Ammonflüssigkeit, bernsteinsaurer Hirschhorngeist.)



Klare, gelbbraunlich gefärbte (in Folge des Gehalts an empyreumatischem Oele), neutrale Flüssigkeit, gleichzeitig nach ätherischem Thier- und Bernsteinöle riechend, entwickelt mit Kalilauge versetzt den Geruch nach Ammoniak, giebt beim Zusatze von wenig Salzsäure keinen voluminösen krystallinischen Niederschlag (Unterschied von der benzoösauren Ammonflüssigkeit); Eisenchloridlösung, welche keine überschüssige Säure enthält, veranlasst einen voluminösen braunrothen Niederschlag.

Erkennung
und

Spec. Gewicht: 1,050—1,054 bei 15° C., somit 13—14 % trockenes Salz enthaltend.

Ph. Germ., Helv., Russ. stimmen hiermit überein, das Präparat der Ph. Austr. (Ed. V.) soll ein spec. Gew. = 1,08 zeigen, somit nahe an 20 % festes Salz enthalten.

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

Prüfung.

b. Eisenchloridlösung oder schwefelsaure Eisenoxydlösung: man giebt in ein Reagirglas etwas von dem zu prüfenden Präparate, verdünnt mit gleichviel oder mehr Wasser und tröpfelt dazu von der verdünnten Lösung des einen oder des andern der genannten Reagentien (welche keine überschüssige Säure enthalten dürfen) so lange, als noch Fällung stattfindet, und etwas darüber und filtrirt — das Filtrat darf nicht röthlich gefärbt (Essigsäure) erscheinen, noch darf es nach dem Zusatze von Aetzammoniakflüssigkeit in geringem Ueberschuss und nochmaligen Filtriren durch Schwefelwasserstoffwasser oder einige Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit grünlich schwarz gefärbt oder gefällt werden, was auf das Vorhandensein einer nicht flüchtigen organischen Säure (Wein-, Citron-, Aepfelsäure) hinweisen würde.

c. Kalkwasser: man tröpfelt etwas von dem Präparat in Kalkwasser — es darf keine Trübung eintreten. Eine Trübung, welche beim Zusatze von Essigsäure nicht verschwindet, deutet auf Kleesäure.

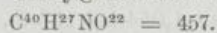
d. Gelbes Blutlaugensalz: man macht eine Probe von dem Präparate durch einige Tropfen verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure schwach sauer und giebt dann einige Tropfen von dem gelösten Reagens hinzu — es darf keine Röthung (Kupfer) eintreten.

e. Höllestein- und Chlorbaryumlösung: man verdünnt eine Probe von dem Präparate mit reinem Wasser, fügt einige Tropfen reine Salpetersäure hinzu, vertheilt in zwei Reagircylinder und prüft die eine Portion mit dem einen, die andere mit dem andern der genannten Reagentien — in keinem Falle darf augenblicklich eine Trübung entstehen.

*Ammonium
valeriani-
cum.*

Die Ph. Gall. (Codex medicamentarius) hat unter den officinellen Arzneimitteln auch das baldriansaure Ammon (Valerianate ou Valérate d'Ammoniaque; Valeras ammoniacus, Ammonium valerianicum) = $\text{NH}_4\text{O}, \text{V}$ aufgenommen. Behufs der Darstellung soll eine beliebige Menge einfach gewässerter Baldriansäure in einer Porcellanschale abgewogen, letztere mit einer tubulirten Glasglocke bedeckt und durch den Tubus trockenes Ammoniakgas innerhalb dieser letztern einströmen gelassen werden, bis alle Säure zu einer krystallinischen Masse erstarrt ist, welche dann schnell in ein wohl zu verschliessendes Gefäss gebracht wird. — Es stellt also gewonnen eine aus feinen federartigen Krystallen bestehende weisse Masse dar, riecht stark nach Baldriansäure und gleichzeitig nach Ammoniak, ist in Weingeist und Wasser sehr reichlich löslich, zerfliesst sogar an der Luft, und in der Wärme vollständig flüchtig. Die wässrige Lösung wird durch eine Auflösung von essigsaurem Baryt nicht gefällt.

Amygdalinum.



*Characteri-
stische Kenn-
zeichen.*

Kleine weisse perlmutterglänzende Schüppchen, wenn aus starkem Weingeist auskrystallisirt und somit wasserfrei, oder kleine farblose, durchsichtige prismatische Krystalle, wenn aus wässriger Lösung auskrystallisirt und in solchem Falle 6 Aequiv. Wasser (= $10\frac{1}{2}\%$) enthaltend. Beim Auskrystallisiren aus der Lösung in schwachem Weingeist nimmt es nur 4 Aequiv. Wasser (= $7\frac{1}{3}\%$) auf. Dieses Wasser giebt es vollständig ab, wenn es längere Zeit bei einer Temperatur innerhalb $100\text{—}120^\circ \text{C}$. erwärmt wird. Es ist geruchlos oder riecht schwach nach ranzigem Oele in Folge nicht vollständiger Entfernung anhängenden fetten Oels. Auf Platinblech über der Weingeistlampe behutsam erwärmt, schmilzt es zunächst, bräunt sich dann, entwickelt weisse Dämpfe von bittermandelölähnlichem Geruche und verbrennt endlich ohne allen Rückstand. Mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst es sich beim Schütteln mit purpurrother Farbe auf; mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Manganhyperoxyd erwärmt, giebt es ätherisches Mandelöl aus, welches durch den Geruch erkennbar. Beim Erwärmen mit Lösungen von ätzenden fixen Alkalien giebt es Ammoniak aus und geht in Amygdalinsäure über. In kaltem Wasser reichlich (1:15) löslich zu einer neutralen Flüssigkeit von bitterm Geschmack, ohne Geruch, aber beim Zusatze einer geruchlosen Emulsion von süssen Mandeln sehr bald den Geruch nach ätherischem Mandelöle entwickelnd. In heissem rectificirten Weingeiste reichlich (1:12) in kaltem und ebenso auch in starkem Weingeiste viel weniger, in Aether gar nicht löslich.

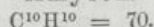
a. Wasser: man übergiesst in einem Reagircylinder $\frac{1}{2}$ —1 Grmm. mit der 15fachen Menge destillirten Wassers und erwärmt durch Ein-

tauchen des Cylinders in heisses Wasser — die Lösung muss vollständig geschehen und daraus beim Erkalten sich nichts abscheiden.

b. Salpetersäure: man lässt die vorhergehende Lösung in einem Becherglase eintrocknen, giebt zu dem trockenen Rückstande das 10fache Gewicht vom angewandten Amygdalin an reiner Salpetersäure von 1,35 bis 1,40 spec. Gew., erwärmt behutsam, bis nur noch wenig gelbe Dämpfe aufsteigen, lässt dann erkalten und verdünnt mit wenigem Wasser — die Flüssigkeit darf kaum gefärbt erscheinen, auch bei weiterem Verdünnen mit einer Auflösung von essigsaurem Natron eine tiefgelbe Farbe nicht annehmen. — Findet das Gegenheil statt, d. h. erscheint die etwas verdünnte Flüssigkeit citrongelb gefärbt und nimmt die Färbung bei weiterer starker Verdünnung mit einer wässerigen Lösung von essigsaurem Natron an Tiefe zu, so weist solche Erscheinung auf eine Verfälschung mit Salicin hin, welches letztere bei der beschriebenen Behandlung mit Salpetersäure die Bildung von Pikrinsäure veranlasst. Weisses wollenes Garn mit der zuletzt erwähnten gelben Flüssigkeit eine Zeitlang digerirt, nimmt ebenfalls eine gelbe Färbung an, welche durch Wasser nicht hinweg genommen wird (weiterer Nachweis von erzeugter Pikrinsäure, mithin von vorhandenem Salicin).

Prüfung
auf Salicin-
gehalt.

Amylen.



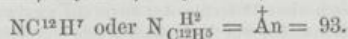
Es sind von diesem Körper mehrere polymere Modificationen bekannt, von denen aber nur diejenige als anästhesirendes Mittel arzneilich anwendbar ist, welche sich wie nachstehend verhält.

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

Charakteristische Kennzeichen arzneilichen Amylens.

Die übrigen Arten entstehen gleichzeitig mit den vorhergehenden beim Erhitzen von Amylalkohol mit einem Uebermaasse von Chlorzink durch Condensation von 2, 3 und 4 Moleculen einfachen Amylens ($C^{10}H^{10}$) zu einem einzigen Molecül, daher die Namen Diamylen (auch Paramylen) = $C^{20}H^{20}$, Triamylen (auch Metamylen) = $C^{30}H^{30}$ und Tetramylen = $C^{40}H^{40}$. Das erstere siedet bei 165° C., das zweite bei 245° C., das dritte zwischen 390° und 400° (Bauer).

Anilinum. (Anilin, Kyanol, Krystallin, Benzidam, Phenylamin.)



Farblose, mehrentheils aber etwas bräunlich gefärbte ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem nicht angenehmem Geruche; in Wasser getropft, darin langsam untersinkend (spec. Gew. 1,02 bei 16° C.) und nur sehr wenig löslich, demselben eine sehr schwache alkalische Reaction ertheilend, und beim Zutropfen von verdünnter Salzsäure sich vollständig lösend (Abwesenheit von neutralen öligen Beimengungen). Wird zu letzter Lösung von einer wässerigen Lösung von Chlorkalk allmählig zugesetzt, so nimmt die Mischung eine violette Färbung an. — Wird zu etwas von der salzsauren Lösung in einem Reagirglase zunächst ein Minimum Salpetersäure gegeben

Erkennung
und

Prüfung.

und darauf rein concentrirte Schwefelsäure behutsam einfließen gelassen, so zeigt sich an der Scheidegrenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten eine prachtvolle violettrothe Färbung. Bei Anwendung eines Tropfen aufgelösten chloresäuren Kalis, anstatt Salpetersäure oder Salpeters, erscheint die Färbung blau. Wird etwas Anilin in dreifach gewässerte reine Schwefelsäure (concentrirte Schwefelsäure, welche mit dem dritten Theile ihres Gewichts Wassers verdünnt ist) getropft, so geseht es zunächst zu einer weissen krystallinischen Masse, welche beim Umschütteln sich löst, beim Hinzufügen eines Tropfens aufgelösten chromsauren Kalis färbt sich die Mischung allmählig prachtvoll violett und behält auch beim Verdünnen mit Wasser diese Farbe längere Zeit bei. Wird Anilin oder ein Anilinsalz in einem Uebermaasse von offic. verdünnter Schwefelsäure gelöst und zu dieser Lösung ein wenig braunes Bleihyperoxyd zugegeben, so färbt sich das Gemisch augenblicklich tiefgrün und ertheilt auch solche Farbe vielem Wasser (ein schneller Uebergang der grünen Farbe in rosa weist auf die Anwesenheit von Toluidin hin).

Siedpunkt: zwischen 180 und 185° C. Ein höherer Siedpunkt verräth ebenfalls Toluidingehalt, dessen Siedpunkt zwischen 198 und 200° C. liegt.

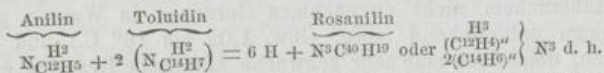
Anilinsalze.

Die Verbindungen des Anilins mit Säuren, die Anilinsalze sind mehrtheils leicht krystallisirbar (worauf sich auch der Name Krystallin bezieht), in Wasser reichlich löslich, weniger in Weingeist und noch viel weniger in Aether. Die wässrige Lösung schmeckt nicht bitter, wird durch Chlorkalklösung gebläuet. Sie verhalten sich gegen concentrirte Schwefelsäure und chromsaures Kali, Spuren von Salpetersäuresalzen und Chloresäuresalzen wie im Vorhergehenden von reinem Anilin angegeben. Mit Aetzkalklösung übergossen, lassen sie sogleich den eigenthümlichen Anilingeruch wahrnehmen. Aether mit dem alkalischen Gemenge geschüttelt, nimmt das freigemachte Anilin daraus auf und hinterlässt es beim Verdunsten an der Luft in Gestalt öligler Tropfen.

Anilinöl.

Das im Handel unter dem Namen Anilinöl vorkommende Fabrikat, welches technisch zur Erzeugung der sogenannten Anilinfarbstoffe benutzt wird, ist kein reines Anilin. Es kann neutrales Oel beigemischt enthalten, was sich aber schon durch die unvollständige Löslichkeit in verdünnten Säuren kund giebt. Ausserdem enthält es stets mehr oder weniger von homologen höheren Aminen, so besonders Benzylamin oder Toluidin ($\text{NC}_6\text{H}_7^{\text{H}^2} = \text{To}$), dessen Gegenwart darin sogar für die Erzeugung gewisser Farbegrundlagen (so besonders des Rosanilins*) unerlässlich ist, und Tolnylamin oder Cumidin ($\text{NC}_9\text{H}_9^{\text{H}^2} = \text{Cu}$). Das Toluidin erkennt man am schnellsten durch die oben erwähnte Probe mit verdünnter Schwefelsäure und braunem Bleihyperoxyd.

*) Das Rosanilin, eine der wichtigsten dieser Farbegrundlagen, ist ein Triamin, d. h. ein Dreifach-Ammoniak, von dessen 9 Wasserstoffmoleculen 2 durch 1 zweiwerthiges Molecul Phenylen ($\text{C}_6\text{H}_5^{\text{H}}$) und 4 durch zwei Moleculle des ebenfalls zweiwerthigen Benzylens ($\text{C}_7\text{H}_7^{\text{H}}$) substituirt sind, demnach entstanden durch wechselseitige Vereinigung von 1 Molecul Anilin und 2 Moleculen Toluidin unter Austritte von 6 Moleculen Wasserstoff, gemäss nachstehender Gleichung:



Phenylen-Dibenzylen-Triamin. Das reine Rosanilin ist an und für sich farblos und giebt in Verbindung mit 2 HO ein in farblosen Nadeln oder Tafeln krystallisirendes Hydrat. Es ist in Wasser wenig, etwas mehr in Weingeist löslich, nicht in Aether, geht mit Säuren Verbindungen ein, welche sehr beständig und durch prachtvolle Färbung ausgezeichnet sind, so ist z. B. das sogenannte Fuchsin einfach-salzsaures Rosanilin. Nicht minder ist letzteres der Fall mit den Triaminen, welche aus dem Rosanilin durch Substitution des darin ent-

haltenen typischen Wasserstoffs durch verschiedene andere Hydrocarbyle entstehen; so ist z. B. die Grundlage des Hofmann'schen Violetts dreifach äthylirtes Rosanilin, d. h. Rosanilin, dessen 3 Molecüle typischen Wasserstoffs durch 3 Molecüle Aethyl (C^2H_5) substituirt sind, die Grundlage des Anilinblaus ist dreifachphenylirtes Rosanilin u. s. w.

Die Anilinfarbstoffe, unter denen wesentlich die verschiedenen Sorten Anilinroths (Fuchsin, Magenta-, Solferinoroth, Azalein), Anilinvioletts oder Anilinpurpurs (Mauvein, Tyretin, Phenamin, Indisin, Violin, Violet imperial), Anilinblaus (Mühlhäuserblau, Lyonerblau, Pariserblau, Azulin), Anilingrüns (Emeraldin, Hirzel'sgrün, Tilleman'sgrün), Anilingelbes (Chrysanilin), unter welchem Namen jedoch zuweilen auch pikrinsaures Natron vorkommt (vgl. S. 42), und Anilinoranges hervorzuheben sind, entstehen aus dem Anilinöl oder dessen Derivaten unter Austritte von Wasserstoff durch Einwirkung oxydirender Agentien. Das hierzu benutzte oxydirende Agens ist aber sehr häufig Arsensäure, wovon und von der entstandenen arsenigen Säure fast immer grössere oder geringere Spuren in den farbigen Producten zurückbleiben und in solchem Falle deren Verwendung zum Färben von Likören, Conditorenwaaren, Kinderspielzeug u. dgl. ausschliessen. Weil aber solche höchst gefährliche Verunreinigung sich nicht selten auch in Anilinfarben vorfindet, welche im Handel als giftfrei ausgegeben werden, so ist es jedenfalls unerlässlich, letztere vor der Verwendung in der erwähnten Art einer genauen Prüfung nach dieser Richtung hin zu unterwerfen. Solche Prüfung kann, wie nachstehend angegeben, vorgenommen werden.

Man übergiesst in einem schmalen Reagircyylinder etwa 1 Decigrmm. von dem Präparate mit 10 Grmm. officineller reiner Salzsäure, schüttelt, um die Auflösung zu befördern, giebt dann einen Streifen blanken Kupferblechs von solcher Länge, dass derselbe ganz von der Flüssigkeit bedeckt wird, hinzu, lässt den Cylinder durch 20–30 Minuten in siedendem Wasser tauchen, giesst dann ab und spült den Blechstreifen mit Wasser ab. Bei Abwesenheit von Arsen erscheint die Oberfläche des Kupferblechs unverändert, bei Anwesenheit von Arsen zeigt sich dieselbe schwarzgrauartig angelaufen durch Bildung eines Ueberzugs von Arsenkupfer.

Anstatt eines Kupferblechstreifen kann bei dem eben beschriebenen Versuche auch ein überkupfertes Streifen Platinblechs benutzt werden (man erhält solchen leicht, indem man das Platinblech, nachdem es an einem Ende durchstochen worden, an einen dünnen Eisendrath anhängelt, darauf in einem Reagircyylinder in eine schwach angesäuerte, stark verdünnte Lösung von Kupferchlorid [salzsaures Kupferoxyd] einsenkt, so dass diese den Platinstreifen nur sehr wenig überragt, und darin die Nacht über verharren lässt). Verfärbt man mit dem überkupferten Platinblech in der oben angegebenen Weise, so überzieht es sich bei Gegenwart von arseniger oder Arsensäure in der fraglichen salzsauren Flüssigkeit mit grauschwarzem Arsenkupfer. Wird hierauf das Blech in einem kleinen Destillirkolben (S. 38, Fig. 9) mit einem Gemische aus gleichen Volumtheilen Kupferchloridlösung (durch Digestion von 1 Th. reinem Kupferoxyd mit 4 Th. reiner offic. Salzsäure und nachherigen Zusatz von soviel Wasser, dass das Gewicht des Ganzen 10 Th. betrage, gewonnen) und dreifach-gewässertes Schwefelsäure (3 Th. reine conc. Schwefelsäure mit 1 Th. Wasser verdünnt) übergossen, davon in der a. a. O. beschriebenen Weise nahehin der dritte Theil abdestillirt und das Destillat dann mit dem doppelten Volum guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt (man kann auch von vornherein etwas Schwefelwasserstoffwasser in den Recipienten geben), so färbt es sich gelb, und allmählig entsteht ein flockiger gelber Niederschlag (Schwefelarsen). Das Platinblech erscheint, nachdem die saure Kupferlösung abgossen und das Blech mit Wasser abgospült worden, vollkommen silberweiss. Dasselbe, d. h. die Ueberführung des Arsens in das Destillat, findet selbstverständlich auch statt, wenn mit Arsen beschlagenes Kupferblech in gleicher Art der Destillation unterworfen wird, nur bleibt hier ein Theil des Kupfers ungelöst zurück.

Oder man übergiesst in einem Porcellanschälchen etwa 1 Decigrmm. oder mehr von dem Farbstoffe mit nahehin der dreissigfachen Menge offic. verdünnter reiner Schwefelsäure, giebt ein wenig schwefeligsaures Natron hinzu, rührt um und lässt in mässiger Wärme verdunsten, bis aller Geruch nach schwefeliger Säure verschwunden, nimmt dann den Rückstand mit offic. reiner Salzsäure auf, giesst die Mischung in einen kleinen Destillirkolben (vgl. S. 38, Fig. 9), giebt ein erbsengrosses Stückchen Paraffin hinzu (um das lästige Aufschäumen beim nachherigen Kochen zu verhindern), verbindet den Kolben mittelst eines durchbohrten Korks mit einem

Anilin-
Farbstoffe.

Deren
Prüfung auf
Arsengehalt.

Dampfabführungsrohre, dessen äusserer längerer vertikale Schenkel innerhalb einer kleinern Vorlage, worin gutes Schwefelwasserstoffwasser enthalten, oberhalb der Flüssigkeit ausmündet, ohne jedoch in letztere einzutauchen, und destillirt zum grossen Theile ab. Bei Vorhandensein von Arsen (als arsenige und Arsensäure) in dem fraglichen Farbestoffe, destillirt es als Chlorarsen über und die Flüssigkeit in der Vorlage nimmt sehr bald eine gelbliche Farbe an und ein flockiger gelber Niederschlag (Schwefelarsen) scheidet sich ab.

Aqua Amygdalarum amararum concentrata.

(Concentrirtes Bittermandelwasser.)

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Klare, oder auch schwachweisslichtrübe Flüssigkeit von starkem eigenthümlichen Geruche, neutral oder von schwachsaurer Reaction, in einem Schälchen erwärmt vollkommen flüchtig. Eisenvitriol- oder Eisenchlorür- lösung bringt darin keine Reaction hervor, wird aber die eisenhaltige Mischung successiv unter jedesmaligem Schütteln zunächst mit etwas Aetzkaliflüssigkeit und darauf mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, so färbt sich dieselbe blau und allmählig entsteht ein blauer Niederschlag (Berlinerblau oder Eisencyanür-cyanid). — Durch Höllensteinlösung und salpetersaure Quecksilberoxydulflüssigkeit wird gut vorbereitetes Bittermandelwasser unmittelbar nur unbedeutend getrübt, und zwar durch das erstere Reagens weiss, durch das zweite grau; wird es aber zunächst mit etwas Salmiakgeist geschüttelt, darauf Salpetersäure bis zur sauren Reaction zugesetzt und das Gemisch nun portionsweis mit den genannten Reagentien geprüft, so bewirkt das erstere eine verhältnissmässig reichliche weisse käsige (Cyansilber), das zweite eine reichliche schwärzlichgraue Trübung (fein zertheiltes Quecksilber), was darauf hinweist, dass die Blausäure in dem Präparate nur zum geringsten Theile in freiem Zustande, und zum grössten Theile latent, d. h. im Zustande der chemischen Verbindung mit Benzaldehyd (Benzoxylhydrür = $\text{H}_2\text{C}^{14}\text{H}^5\text{O}^2$) sich befindet, und aus dieser Verbindung erst durch das Alkali frei gemacht wird.

Quantitative
Prüfung.

Behufs genauer quantitativer Bestimmung des gesammten Blausäuregehalts, welcher nach Vorschrift der Ph. Bor. (Ed. VII.) $\frac{1}{720}$ betragen soll, wägt man in einem Kölbchen 360 Decigramm. (oder 36 Grmm.) von dem Wasser ab, fügt dazu einige Tropfen offic. Aetzkaliflüssigkeit und darauf nach tüchtigem Schütteln von einer Auflösung von geschmolzenem salpetersauren Silberoxyd, welche in 100 Gewichtstheilen 6,3 Gewichtstheile davon enthält, tropfenweise so lange hinzu, bis die sofort entstehende Trübung beim Umschütteln nicht mehr vollständig verschwindet. Das Gewicht der zur Erreichung dieses Zweckes verbrauchten Silber- salzlösung in Decigrammen ausgedrückt und mit 50 getheilt, giebt die entsprechende Anzahl Decigramme an Blausäure, welche 360 Decigramm. (oder 36 Grmm.) des Wassers enthielten, zu erkennen. Hätte man also 25 Decigramm. Silberlösung verbraucht, so ist die Rechnung $\frac{25}{50} = 0,5$, und es enthält das fragliche Wasser 0,5 oder $\frac{1}{2}$ Decigramm. Blausäure in 360 Decigramm., was somit der gesetzlichen Anforderung der Preuss. Pharmakopöe (1 in 720 oder 1,39 in 1000 Th.) entspricht. Ph. Germ. verlangt für 1000 Gewichtstheile 1,2 bis 1,3; Ph. Helv. und Russ. 1,04, Ph. Austr. 0,6.

Minder schnell zwar, aber mit gleicher Sicherheit kann der Blausäuregehalt des Bittermandelwassers (und anderer ähnlicher Wässer) aus dem Gew. des erzeugten Cyansilbers ermittelt werden. Man wägt zu diesem Behufe in einem passenden Setzkölbchen 100 Gewichtstheile (100 Decigramm.) von der obigen Silberlösung (oder man löst, wenn letztere nicht vorrätzig ist, unmittelbar 0,63 Grmm. Höllen- stein in 10 Grmm. Wasser), fügt dazu Salmiakgeist bis die Mischung stark nach Ammoniak riecht, wägt dann 500 Decigramm. (oder 50 Grmm.) von dem zu prüfenden Wasser hinzu, schüttelt eine Zeitlang tüchtig unter einander, versetzt endlich mit offic. reiner Salpetersäure bis zur sauren Reaction und schüttelt aber- mals. Man sammelt den Niederschlag (Cyansilber) in einem doppelten Filter von

je gleichem Gewichte, süsst mit destillirtem Wasser aus, bis das Abfließende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet bei der Temperatur des kochenden Wassers und wägt, wobei man das äussere Filter als Tara benutzt. Das Uebergewicht des innern Filters mit 5 dividirt, ergiebt die entsprechende Cyanwasserstoffsäure. — In dieser Weise behandelt müssen also 50 Grmm. eines richtig beschaffenen Bittermandelwassers der preuss. Apotheken nahehin $3\frac{1}{2}$ Decigramm. Cyansilbers, und 50 Grmm. eines gleichen Wassers der österreichischen Apotheken $1\frac{1}{2}$ Decigramm. Cyansilber liefern; es ist daher ersteres mehr denn noch ein Mal so stark als letzteres. Aq. Amygd. am. diluta Ph. Austr. ist ein Gemisch aus 1 Theil concentrirten Wassers und 11 Theilen destillirten Wassers.

Anm. Bei Befolgung des letzteren Prüfungsverfahrens ist es selbstverständlich nothwendig, dass man sich vor oder nach von der Abwesenheit von Chlorwasserstoff in dem fraglichen Wasser überzeuge, falls man es nämlich nicht selbst bereitet habe. Dies geschieht auf die Weise, dass man in einem flachen Porcellanschälchen etwa 10 Grmm. oder 10 C. C. von dem fraglichen Wasser mit etwas wenigem chlorfreien Borax versetzt, im Wasserbade zur Trockene verdunsten lässt, den Rückstand mit etwas destillirtem Wasser aufnimmt, zunächst etwas reine Salpetersäure, darauf Höllesteinlösung hinzufügt — ein weisser käsiger Niederschlag würde unter diesen Umständen auf Chlorsilber, somit auf Chlorwasserstoff oder ein Chloralkalimetall in dem Wasser hinweisen.

Prüfung
auf Chlorver-
bindungen.

Neben der Aqua Amygdalarum amararum haben mehrere Phormakopöen, so Ph. Austr., Germ., Helv., auch Aqua Lauro-Cerasi aufgenommen und fordern dafür denselben Gehalt an Blausäure wie für das Bittermandelwasser. Die Prüfung kann in gleicher Weise geschehen. Ph. Gall. und Brit. haben Bittermandelwasser nicht aufgenommen, wohl aber Kirschlorbeerwasser, und es fordert die erstere dafür einen Gehalt von 1 Theil Blausäure in 2000 Theilen Wasser.

Aqua destillata s. pura. (Destillirtes Wasser, reines Wasser.)

HO = 9.

Klare, farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, ohne Reaction auf Reagenspapiere; in einem Silber-, Platin- oder Glasschälchen verdunsten gelassen, keinen wahrnehmbaren Rückstand zurücklassend; Kalkwasser, Chlorbaryum-, Quecksilberchlorid- und Höllesteinlösung nicht trübend, endlich nach vorgängiger Verdunstung bis auf den vierten Theil und noch weiter, in einem mit Filtrirpapier bedeckten Becherglase, beim Zusatze eines gleichen Volums klaren Schwefelwasserstoffwassers keinerlei Färbung annehmend, sowohl vor als nach dem Zusatze einiger Tropfen reiner Salzsäure.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Bei dem Vorhandensein der eben genannten Eigenschaften ist kaum noch eine andere Prüfung nöthig, als etwa die Prüfung auf geringe Spuren von flüchtigen Ammonsalzen (namentlich kohlen-saures Ammon). Behufs solcher Prüfung giebt man zu etwa 50 C. C. von dem fraglichen Wasser zunächst einen Tropfen von der offic. Lösung von reinem kohlen-sauren Kali und darauf 4—5 Tropfen von einer in dem Verhältnisse von 1:30 bereiteten Quecksilberchloridlösung. Enthält das also geprüfte Wasser wenn auch nur sehr kleine Spuren von Ammoniumsalsen, so tritt nach einiger Zeit ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde) eine weisse Trübung ein. Nicht minder empfindlich für Ammoniumsalsen ist das Nessler'sche Reagens (vgl. unter Hydrargyrum iodat. rubr.).

Man kann unter Umständen auch Veranlassung haben, destillirtes Wasser (ebenso auch anderes Wasser, so z. B. Regenwasser, welches, wenn reinlich und zweckmässig aufgefangen, in Betreff der Reinheit dem destillirten Wasser am

Prüfung auf organische Materie.

nächsten kommt und in vielen Fällen dasselbe auch ersetzen kann) auf organische Materie zu prüfen. Dies geschieht zunächst am einfachsten mittelst einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali (1 Grmm. Salz auf 1 Liter Wasser, also = $\frac{1}{1000}$). Man giesst in ein Becherglas 160–200 C. C. von dem Wasser, säuert durch einige Tropfen reiner Schwefelsäure an, erwärmt bis auf 70° C. und fügt unter Umrühren mit dem Thermometer aus einer Bürette (Fig. 11) tropfenweise von dem Reagens hinzu — bei Abwesenheit aller organischen Materie nimmt das Wasser sofort eine röthliche Färbung an, welche besonders beim Aufsitzen des Glases auf weissem Papier leicht wahrnehmbar ist, und behält auch solche längere Zeit bei. Bei Anwesenheit organischer Materie dagegen verschwindet die röthliche Farbe schnell, in Folge stattfindender Reduction der Uebermangansäure zu Manganoxydul, welches von der Schwefelsäure farblos aufgenommen wird. Je mehr daher organische Materie vorhanden, desto mehr muss von dem Reagens zugefügt werden, bevor eine dauernde Färbung eintritt. Es ist daher leicht, auf diese Weise Wasser von verschiedenem Ursprunge auf den relativ grössern oder geringern Gehalt an organischer Materie zu prüfen.

Um übrigens bei positivem Erfolge der vorstehenden Prüfung vor Fehlschluss sich zu bewahren, ist es erforderlich, durch specielle Vorprüfung von der Abwesenheit solcher unorganischer Stoffe sich zu überzeugen, welche auf die Lösung des übermangansauren Kalis eine gleich entfärbende Wirkung ausüben (z. B. salpetrige Säure, schwefelige Säure, Schwefelwasserstoff, Eisenoxydul). Bei Prüfung von übrigens reinem destillirten Wasser und ebenso von Regenwasser dürfte aber in dieser Beziehung wohl nur die salpetrige Säure (in der Form von salpetrigsaurem Ammon) in Betracht kommen.

Prüfung auf salpetrige Säure und

Behufs der Prüfung auf salpetrige Säure versetzt man zunächst in einem Kelchglase etwas schwefelsäurehaltigen Stärkekleister*) mit einem Tropfen von einer wässrigen Lösung von reinem Jodkalium und fügt dann zu dieser Mischung, sofern sie ungefärbt geblieben, unter Umrühren mit einem Glasstabe allmählig von dem fraglichen Wasser zu — bei Anwesenheit von salpetriger Säure tritt bald oder nach kurzer Weile eine Bläuung ein. Man kann auch, wenn es um die Erkennung sehr kleiner Spuren von salpetriger Säure zu thun ist, das fragliche Wasser (50 bis 100 C. C.) vorher im Wasserbade bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur bis auf die Hälfte und weiter abdunsten und mit dem erkalteten Rückstande nun die Prüfung vornehmen.

*) Man erwärmt in einem Poree llantopf 100 C. C. reines Wasser bis zum Sieden, trägt dann unter Umrühren mit einem Glasstabe 2–3 Grmm. mit wenig Wasser angerührte Stärke ein, fügt hierauf 2 Grmm. officinelle verdünnte reine Schwefelsäure zu und lässt erkalten. Die erkaltete Mischung wird in ein Glas gegossen, mit einigen Tropfen Petroleumäther oder Benzin versetzt und zum Gebrauch aufbewahrt. Also bereitet, erhält sich das Reagens lange Zeit in tauglichem Zustande.

Salpetersäure.

Ist die vorbeschriebene Prüfung auf salpetrige Säure ohne Erfolg geblieben, deren Abwesenheit folglich nachgewiesen, so kann nachträglich noch die Prüfung auf Salpetersäure (welche übrigens auf Uebermangansäure ohne Einfluss ist) vorgenommen werden. Es erübrigt zu diesem Behufe nur in die erwähnte ungebläuete gebliebene Mischung einen blanken Streifen Zinkblechs zu tauchen oder etwas Zinkstaub zu bringen — bei Anwesenheit auch nur einer sehr kleinen Spur eines Salpetersäuresalzes färbt sich die Mischung vom Zink aus sehr bald oder nach kurzer Zeit bläulich oder blau (Schönbein).

Eine andere ebenfalls sehr empfindliche Probe auf Salpetersäure besteht in Folgendem: man lässt 50–100 C. C. oder auch mehr von dem fraglichen Wasser bis auf einen kleinen Rückstand verdunsten, giesst diesen in ein Kelchglas ab, fügt etwas von einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Anilin (durch Auflösen von 1 Tropfen Anilin in 6 Grmm. oder 5 C. C. officineller verdünnter Schwefelsäure bereitet) hinzu, darauf behutsam dem Volum nach naehin doppelt soviel reine concentrirte Schwefelsäure und rührt mit einem Glasstabe langsam um — bei Anwesenheit eines Salpetersäuresalzes erscheinen nach kurzer Weile prachtvoll roth gefärbte Streifen oder Zonen, und schliesslich färbt sich die gesammte Flüssigkeit rosenroth (C. D. Braun in Zeitsehr. f. anal. Chemie. 1867. S. 71).

Auch Brunnen- und Flusswasser können organische Materie, Ammoniumsals, salpetrigsaure und salpetersaure Salze enthalten und in derselben Weise nach dieser

Richtung hin geprüft werden. Diese Wässer sind aber anderseits vom destillirten und vom Regenwasser wesentlich dadurch unterschieden, dass sie stets, obwohl allerdings in sehr verschiedener Menge, ausserdem noch gewisse aus dem Boden stammende Mineralsubstanzen (besonders Kalk und Magnesia in Verbindung mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Salzsäure, ferner Kieselsäure und Eisenoxydul) enthalten, welche nicht selten deren Verwendung zu gewissen häuslichen und industriellen Zwecken mehr oder weniger beeinträchtigen, und worauf sich auch die üblichen Bezeichnungen hartes und weiches Wasser beziehen. Hart nennt man solche Wässer, welche die Seife reichlich zersetzen, daher auch zum Waschen mit Seife unmittelbar nicht tauglich sind, und beim Verkochen Kesselstein bilden. Diese übeln Eigenschaften werden wesentlich durch einen reichlichen Gehalt der betreffenden Wässer an kohlensauren Kalk- und Magnesiumsalzen bedingt, welche zwar an und für sich in Wasser nur sehr wenig löslich sind, aber durch Vermittelung freier Kohlensäure, welche in Brunnwässern verhältnissmässig reichlich enthalten ist, vom Wasser viel reichlicher gelöst werden. Brunnwässer sind daher auch mehrtheils harte Wässer. Als weich wird im Gegensatz alles Wasser bezeichnet, welches die erwähnten Uebelstände gar nicht oder doch nur in sehr unbedeutendem Grade darbietet, eben weil es nur Spuren von den genannten Erdsalzen in wirklicher Auflösung enthält. Ausser Regen- und Schneewasser gehört auch das Flusswasser dahin.

*Brunnen- u.
Flusswässer.*

Das einfachste Mittel, um durch chemische Reaction das Hartsein eines natürlichen Wassers zu erkennen, ist verdünnter Seifenspiritus (eine filtrirte Lösung von 1 Gewichtstheile trockener Natronölseife in 100 Gewichtstheilen höchst rectificirten Weingeistes und nachträglich mit der anderthalbfachen Menge destillirten Wassers verdünnt). Wird von diesem Reagens zu kalk- und magnesiafreiem Wasser zugetropft, so bleibt die Mischung klar und liefert beim Schütteln einen Schaum, welcher 4–5 Minuten und wohl noch darüber stehen bleibt. Ist aber das betreffende Wasser kalk- oder magnesiahaltig oder auch beides zugleich, so entsteht eine Trübung durch Ausscheidung von ölsaurem Kalk und Magnesia (Kalk- und Magnesiaseife), welche Trübung um so bedeutender ist, je grösser der Gehalt des Wassers an den genannten Mineralsubstanzen. Auch bildet sich beim Schütteln nicht eher ein bleibender Schaum, als bis man soviel von der Seifenlösung zugesetzt, dass dadurch die vorhandenen Kalk- und Magnesiumsalze vollständig zersetzt worden und die Seifenlösung etwas vorwaltet. Es ist daher dieses einfache Reagens auch ganz wohl geeignet, um mit Hilfe desselben hartes Wasser aus verschiedenen Quellen auf ihren relativ grösseren oder geringeren Gehalt an den genannten Erdsalzen zu prüfen. Es ist zu diesem Zwecke nur nöthig, zunächst genau abgemessene Menge (etwa 100 C. C. bei nicht sehr hartem, halb soviel und mit gleichviel reinem Wasser verdünnt bei sehr hartem Wasser) der zu vergleichenden Wässer zum Versuche zu verwenden und die verschiedene Gewichts- oder Volummenge des Reagens zu notiren, welche zur Erreichung des gleichen Zweckes, nämlich der vollständigen Ausfällung bis zum Eintritte eines mindestens 4–5 Minuten lang andauernden Schaumes, verbraucht worden, und diese dann neben einander zu stellen und zu vergleichen. Je grösser der Verbrauch, desto härter das Wasser, d. h. desto grösser der Gehalt an Erdsalzen.

*Ermittelung
der Härte.*

Diese letzteren sind übrigens von zweierlei Art, nämlich solche, die nur durch Vermittelung freier Kohlensäure in Wasser in nicht ganz unerheblicher Menge gelöst sind (kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia), und solche, welche an und für sich vom Wasser in reichlicher Menge gelöst werden (schwefelsaurer, salpetersaurer und salzsaurer Kalk, schwefelsaure, salpetersaure und salzsaure Magnesia). Die ersteren werden abgeschieden, wenn das betreffende Wasser eine kurze Weile im Sieden erhalten wird, da hierbei die die Lösung vermittelnde Kohlensäure entweicht, die letzteren bleiben in Lösung. Hartes Wasser wird daher nach dem Aufkochen eine geringere Härte darbieten als zuvor, und hierauf beziehen sich die gebräuchlichen Ausdrücke Gesamthärte, temporäre oder verschwindende Härte, bleibende Härte. Die Seifenlösung kann daher auch dazu dienen, in verschiedenen mit einander zu vergleichenden Wässern den relativen Gehalt an kohlensauren und an löslichen Erdsalzen festzustellen. Man prüft zuerst das frische Wasser, dann ein gleiches Volum aufgekochtes Wasser, nachdem solches filtrirt und Kochgefäss und Filter mit soviel reinem Wasser nachgespült worden, als erforderlich, um das verdunstete Wasser zu ergänzen und

somit das ursprüngliche Volum herzustellen. Die bei der ersten Prüfung verbrauchte Menge von dem Reagens deutet die Gesamthärte, die zweite die bleibende Härte, der Unterschied zwischen beiden endlich die verschwindende Härte in dem geprüften Wasser an. — Als weitere specielle Prüfungen auf die einzelnen basischen und sauren mineralischen Gemengtheile natürlicher Wässer reihen sich den bereits beschriebenen Prüfungen auf Ammoniumsalze, salpetersaure und salpetersaure Salze noch die nachstehenden an.

Ermittelung
des Kalks,

α) Prüfung auf Kalk: man versetzt in einem Becherglase unter Umrühren mit einem Glasstabe ein beliebiges Volum des fraglichen Wassers zunächst mit etwas Essigsäure, darauf (entweder unmittelbar oder nach vorgängiger Concentration bis auf die Hälfte oder weiter) mit einer Lösung von oxalsaurem Ammon und lässt dann ruhig stehen. Aller vorhandene Kalk wird allmählig als weisser Niederschlag (oxalsaurer Kalk) abgeschieden.

Behufs quantitativer Bestimmung, wenn eine solche wünschenswerth, wird der Niederschlag in einem vorher genässten doppelten Filter von je gleicher Schwere gesammelt, mit warmem Wasser ausgesüsst, dann bei 100° C. getrocknet und gewogen, wobei man das äussere Filter als Tara benutzt. Die Zusammensetzung des also gewonnenen trockenen oxalsauren Kalkes entspricht der Formel: $\text{CaO}, \text{C}^2\text{O}^3, \text{HO}$; der Kalkgehalt beträgt somit 38,36%.

der
Magnesia,

β) Prüfung auf Magnesia: Die vom klee-sauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und darauf aufgelöstes phosphorsaures Natron oder phosphorsaures Ammon hinzugegeben — bei Anwesenheit von Magnesia entsteht allmählig eine weisse Trübung, und alle Magnesia wird in Gestalt eines zum Theile die Wandungen des Glases überkleidenden, weissen, krystallinischen Niederschlages (phosphorsaure Ammon-Magnesia) abgeschieden.

Behufs annähernder quantitativer Bestimmung verfährt man mit dem Niederschlage wie im Vorhergehenden, bedient sich jedoch zum Aussüssen einer Mischung aus 1 Th. officin. Salmiakgeist und 3 Th. Wasser. Der bei 100° C. getrocknete Niederschlag hat die der Formel $\text{AmO} 2\text{MgO}, \text{PO}^3 2\text{HO}$ entsprechende Zusammensetzung, enthält demnach 25,8% Magnesia.

der
Schwefel-
säure,

γ) Prüfung auf Schwefelsäure: man macht ein beliebiges Volum von dem fraglichen Wasser zunächst durch etwas reine Salzsäure sauer und giebt dann von einer Auflösung von Chlorbaryum hinzu — bei Gegenwart von Schwefelsäure entsteht eine weisse Trübung, und alle Schwefelsäure wird in der Form von schwefelsaurem Baryt abgeschieden.

Soll die Schwefelsäure quantitativ bestimmt werden, so wird eine bestimmte Menge des fraglichen Wassers in einem Becherglase zunächst mit reiner Salzsäure angesäuert, darauf bis zum Sieden erhitzt und nun mit Chlorbaryumlösung ausgefällt. Man lässt den Niederschlag sich vollständig absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, sammelt dann den erstern in einem vorher genässten, gewogenen Filter, süsst mit heissem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet und wägt. Der schwefelsaure Baryt = BaOSO^2 enthält 34,33% wasserleere Schwefelsäure.

des Chlors
und

δ) Prüfung auf Chlor: eine beliebige Menge von dem fraglichen Wasser wird durch etwas reine Salpetersäure angesäuert und hierauf von einer verdünnten Höllesteinlösung hinzugegeben — die Anwesenheit von Salzsäure (oder vielmehr von Chloralkalimetallen) giebt sich sofort durch eine weisse Trübung (Chlorsilber) zu erkennen.

Behufs quantitativer Bestimmung giebt man eine bestimmte Gewichtsmenge oder ein bestimmtes Volum von dem Wasser in einen Setzkolben, erwärmt bis zum Sieden, fügt darauf Höllesteinlösung und dann reine Salpetersäure bis zur merklichen sauren Reaction hinzu und schüttelt. Man lässt, unter möglichster Vermeidung des Lichtes (auch bei allen nachfolgenden Operationen), den Niederschlag sich setzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, sammelt den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte, süsst mit Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet und wägt. Das Chlorsilber (AgCl) enthält 24,72% Chlor.

der Kiesel-
säure.

ε) Prüfung auf Kieselsäure: man misst oder wiegt 1 Liter oder 1000 Grmm. von dem fraglichen Wasser ab und lässt in einem tarirten kleinen Becherglase oder in einer tarirten Platin- oder Silberschale, worin es allmählig nachgegossen wird, bis zur Trockene verdunsten. Man giebt auf den Rück-

stand etwas officinelle reine Salzsäure auf, bringt diese durch Umschwenken des Gefässes mit dessen gesammter innerer Oberfläche in Berührung, bedeckt das Gefäss mit einer Glasplatte und stellt es an einem mässig warmen Orte durch einige Zeit bei Seite. Man nimmt schliesslich mit kochendem reinen Wasser auf — ein ungelöst bleibender weisser Rückstand kann kaum etwas anderes sein, als Kieselsäure.

ξ) Prüfung auf Eisen: ein Eisengehalt des fraglichen Wassers wird sich mehrentheils schon dadurch zu erkennen geben, dass die bei der vorhergehenden Prüfung gewonnene salzsaure Flüssigkeit mehr oder weniger gelb gefärbt erscheint. Mit grösserer Bestimmtheit noch ergibt sich die Anwesenheit von Eisen, wenn die verdünnte salzsaure Flüssigkeit entweder unmittelbar oder nach vorgängiger Concentration durch theilweise Verdunstung mit einigen Tropfen aufgelösten Rhodankaliums versetzt wird — die Mischung färbt sich blutroth. Oder man versetzt die salzsaure Lösung zunächst mit etwas Weinsäure, darauf mit Aetzammoniak in Ueberschuss, filtrirt und giebt in das Filtrat etwas Schwefelammoniumflüssigkeit — das Gemisch färbt sich mehr oder weniger grünlich-schwarz, und allmählig scheiden sich schwarze Flocken von Schwefeleisen ab.

Ermittlung
des Eisen-
gehalts.

Wird der unter ε beschriebene Versuch mit einer genau abgewogenen oder abgemessenen Menge des fraglichen Wassers vorgenommen und die Verdunstung in einem tarirten Becherglase unter allmähligem Nachgiessen vorgenommen, so kann mit der beabsichtigten Prüfung auch gleichzeitig der absolute Gehalt des betreffenden Wassers an mineralischen Stoffen festgestellt werden. Es erübrigt zu diesem Zwecke nur die Gewichtszunahme des Becherglases, worin die Verdampfung bis zur Trockene bei einer den Siedepunkt des Wassers nicht übersteigenden Temperatur ausgeführt worden, vor der Behandlung des Inhalts mit Salzsäure zu bestimmen.

Ermittlung
des abso-
luten Gehalts
an Mineral-
substanzen.

Argentum. (Luna, Diana. Silber.)

Ag = 108.

Weisses, schweres (10,4—10,5) Metall, beim Erhitzen einer kleinen Probe auf der Kohle mittelst des Löthrohres etwas schwierig schmelzbar, dabei aber auch bei längerem Schmelzen unverändert bleibend und die Kohle nicht beschlagend. In der dreifachen Gewichtsmenge officineller reiner Salpetersäure bei gelindem Erwärmen unter vorgängiger Oxydation löslich zu einer Flüssigkeit, wovon einige Tropfen vielem Wasser die Eigenschaft ertheilen, durch Salzsäure weiss getrübt zu werden. Die Trübung wird durch Salpetersäure nicht aufgehoben, wohl aber durch Salmiakgeist.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Als Beweis der Reinheit, d. h. der Abwesenheit fremder Metalle, gilt nachstehendes Verhalten. Die Lösung in erwärmter officineller reiner Salpetersäure geht vollständig vor sich, ohne Hinterlassung eines pulverigen weissen Rückstandes (Abwesenheit von Zinn und Antimon), die durch Abdunsten concentrirte Lösung behält auch bei nachherigem Verdünnen mit viel reinem Wasser ihre Klarheit bei (Abwesenheit von Wismuth), auch tritt beim Zusatze von verdünnter Schwefelsäure keine Trübung ein (Abwesenheit von Blei). Die klar gebliebene oder klar filtrirte schwefelsäurehaltige Mischung muss bei nachherigem Zusatze von Aetzammoniak in Ueberschuss ihre Klarheit und Farblosigkeit bewahren (Abwesenheit von Eisen und Kupfer). Wird die klare und farblose ammoniakalische Flüssigkeit in einem Becherglase erwärmt, darauf reine Salzsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt, dann erkalten gelassen, filtrirt und das Filtrat von Neuem durch Ammoniak alkalisch gemacht, so muss die Mischung sowohl unmittelbar, als auch bei nochmaligem Hinzufügen von etwas Schwefelammonium ungetrübt bleiben (Abwesenheit von Zink, Cadmium, Nickel u. s. w.)

Prüfung
auf Reinheit.

Ermittelung
des Silber-
gehalts
legirten
Silbers.

Liegt Silber vor, welches diese gesammten Beweise der Reinheit nicht darbietet, und wünscht man die absolute Menge des Silbergehalts in einem bestimmten Gewichte desselben zu ermitteln, so kann dieses folgendermaassen geschehen. Man übergiesst in einem Becherglase, welches man nachträglich mit einem Uhrglase, die convexe Seite nach unten, bedeckt, eine abgewogene Menge (etwa 1 Grmm.) des fraglichen Silbers mit der 4–5fachen Menge officineller reiner Salpetersäure und lässt nach gescheneher Lösung im Sandbade in mässiger Wärme eintrocknen. Man nimmt den Rückstand mit reinem Wasser auf, fügt einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu, filtrirt nach einiger Zeit, wenn nöthig, süsst das Filter sorgfältig aus, erwärmt das gesammte Filtrat und füllt mit Salzsäure in Ueberschuss. Nach dem Erkalten sammelt man möglichst bei Ausschluss des Lichtes den Niederschlag (Chlorsilber) in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere, übergiesst den Inhalt wiederholt mit heissem Wasser, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet dann scharf aus und wägt, wobei man das äussere Filter als Tara benutzet. Das Gewicht des also gewonnenen Chlorsilbers durch 1,329 getheilt oder mit 0,7526 multiplicirt ergibt die entsprechende Menge reinen Silbers.

*Argentum
foliatum.*

Das in Form von höchst feinen Blättern oder deren Bruchstücken vorkommende Blattsilber (*Argentum foliatum*) ist sehr reines Silber. Es wird von mässiger erwärmter officineller reiner Salpetersäure rasch und vollständig (wesentlicher Unterschied vom Blattsinn oder Stanniol) aufgenommen zu einer farblosen Flüssigkeit, welche mit einem Ueberschusse von Salmiakgeist versetzt ebenfalls vollkommen klar und farblos bleibt. Eine bläuliche Färbung in letzterem Falle würde auf Kupfergehalt hinweisen. Chlorwasserstoffsäure fällt die mit Wasser verdünnte und erwärmte Lösung käsige. Die nach dem Erkalten klar abfiltrirte Flüssigkeit darf durch Schwefelwasserstoffwasser und durch kohlenensaures Natron keine weitere Fällung erleiden.

*Legirtes
Silber.*

Das meiste verarbeitete und das gemünzte Silber ist mit Kupfer legirtes Silber; solches Silber ist härter und klingender als reines Silber. Man bezeichnete ehemals den Gehalt dieser Legirungen an reinem Silber dadurch, dass man die Lothe angab, die in der Mark (16 alte Loth, 1 Loth = 18 Grün) enthalten waren. Eine feine Mark war 16 Loth Feinsilber; als eine rauhe oder beschickte Mark bezeichnete man legirtes Silber, z. B. 12löthiges Silber, d. h. Silber in der Mark auf 12 Loth Silber 4 Loth Kupfer enthaltend. Gegenwärtig wird der Feingehalt solchen legirten Silbers, wie in Frankreich und England, in Tausendtheilen ausgedrückt, Feinsilber daher durch $\frac{1000}{1000}$. Nach Maassgabe des Wiener Münzvertrages vom 24. Januar 1857 sollen aus dem Zollpfund (= 500 Grmm.) à 30 Loth (1 Loth = $16\frac{2}{3}$ Grmm.) feinen Silbers mit 55,55 Grmm. Kupfer als Zusatz 30 Thaler gemünzt werden. In einem solchen Thaler ($18\frac{1}{2}$ Grmm. wiegend) sind also 16,66 Grmm. Silber und 1,85 Grmm. Kupfer enthalten und 27 derselben wiegen 1 Pfund oder 500 Grmm. Die Abweichung in Mehr oder Weniger darf im Feingehalt nie mehr als $\frac{2}{1000}$ im Gewichte aber bei den einzelnen Thalern nie mehr als $\frac{4}{1000}$ des Gewichts betragen. Die Feinheit kann mithin zwischen 0,897 und 0,903, der Silbergehalt von 30 Thalern zwischen 498 und 502 Grammen schwanken. Die Sechstel-Thaler (5 Silbergroschen) enthalten 480 Kupfer auf 520 Silber, die Dreissigstel-Thaler (Silber- oder Neugroschen) enthalten 780 Kupfer auf 220 Silber, die süddeutschen Sechskreuzer auf 333 Silber 667 Kupfer. — Das sogenannte Drittelsilber (Tiers-argent) ist eine Legirung aus $\frac{2}{3}$ Nickel und $\frac{1}{3}$ Silber (vgl. Art. Niccolum).

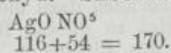
Ermittelung
echter Ver-
silberung.

Aechten Silberüberzug auf Metalle (Versilberung) erkennt man am schnellsten mittelst einer kalt gesättigten Lösung von rothem chromsauren Kali in officineller reiner Salpetersäure. Nachdem die zu prüfende Fläche mit starkem Weingeiste gereinigt worden, um etwaigen Lacküberzug zu entfernen, bringt man mittelst eines Glasstabes einen Tropfen von obiger Flüssigkeit darauf und spült dann bald mit etwas Wasser ab — bei vorhandenem Silber ist nun ein deutlicher blutrother Fleck (chromsaures Silberoxyd) sichtbar. — Auf Neusilber färbt sich der Tropfen braun und hinterlässt nach dem Abspülen keinen rothen Fleck. Auf Britanniametall (Zinn, Antimon und wenig Kupfer) erhält man einen schwarzen Fleck. Auf Platin findet keine Einwirkung statt. Auf einer durch Quecksilber amalgamirten Metallfläche erhält man einen röthlichbraunen Niederschlag, der beim Uebergiessen mit Wasser vollständig fortgespült wird. Auf Blei, ebenso auf Wismuth, erhält man einen

gelben Niederschlag. Zink wird stark geätzt, die Probestlüssigkeit spült sich vollständig ab. Auch Zinn wird stark angegriffen, die Probestlüssigkeit färbt sich bräunlich, und ein Zusatz von Wasser giebt einen gelben Niederschlag, der auf dem Metall leicht haftet. — Höllesteinlösung veranlasst auf die fremden weissen Metalle (Platin und Quecksilber ausgenommen) einen schwarzen Flecken, kann daher auch zur Erkennung einer echten Silberfläche benutzt werden.

Argentum oxydatum nitricum crystallisatum.

(Nitras argenticus, Nitrum lunare. Krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd. Silbersalpeter.)

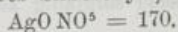


Farblose, wasserklare, tafelförmige oder auch blätterige Krystalle; auf der Kohle mittelst des Löthrohres erhitzt, leicht schmelzend, dabei unter Funkensprühen gelbe Dämpfe ausstossend und endlich auf der Kohle einen netzartigen Ueberzug von Silber zurücklassend, welcher bei stärkerem Erhitzen zu einem silberglänzenden Korne zusammenfliesst. In Wasser sehr löslich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche in starken Weingeist getropfelt keinen Niederschlag giebt, und woraus eine etwas angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul metallisches Silber abscheidet. Die hiervon abgegossene oder abfiltrirte Flüssigkeit giebt bei vorsichtigem Zusatze von reiner concentrirter Schwefelsäure die bekannte Reaction auf Salpetersäure. — Die wässrige Lösung des Silbersalzes reagirt nicht auf blaues Lackmuspapier, wenn das Salz vollkommen frei von überschüssiger Salpetersäure ist. Letzteres ist aber nur dann der Fall, wenn das Salz in gelinder Wärme geschmolzen, nach dem Erkalten in Wasser gelöst und diese Lösung zur Krystallisation gebracht wird. Die nähere Prüfung auf absolute Reinheit kann erforderlichen Falles in derselben Weise, wie im Nachfolgenden unter c. angeben, ausgeführt werden.

Charakteristische Kennzeichen.

Argentum oxydatum nitricum fusum.

(Nitras argenticus fusus, Lapis infernalis. Geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd, Höllestein.)



Trockene, weisse oder grauweisse Stängelchen von der Länge und Dicke eines Gänsefederkiels, von concentrisch-strahligem Gefüge. Auf der Kohle vor dem Löthrohre und gegen Wasser wie das Vorhergehende sich verhaltend.

a. Aetzammoniak: man übergiesst in einem Reagirylinder etwa 1 Grmm. von dem Präparate mit gleichviel destillirtem Wasser und lässt dann nach geschehener Lösung, welche vollständig vor sich gehen muss, einige Tropfen von dieser letzteren in etwas Salmiakgeist fallen — es darf keine Trübung und keine bläuliche Färbung sich zeigen, welche letztere auf einen Kupfergehalt hinweisen würde.

Prüfung auf Reinheit.

b. Weingeist: man giebt den übrigen Theil der vorerwähnten wässrigen Lösung in das 10fache Volum und darüber höchstrectificirten Weingeistes — es darf auch nach längerer Zeit keine Fällung eintreten (Abwesenheit von salpetersaurem Kali). — Salpetersaures Natron kann auf solche Weise nicht erkannt werden, da es in Weingeist nicht unbedeutend löslich ist. Es kann aber auch dem Höllesteine nicht leicht zugesetzt werden, weil es denselben in hohem Grade hygroskopisch machen würde.

c. Chlorwasserstoffsäure: behufs noch weiterer Prüfung wird die vorstehende geistige Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, erwärmt und heiss mit Chlorwasserstoffsäure vollständig ausgefällt. Man stellt die trübe Mischung vor Lichtzutritte geschützt zur Abklärung bei Seite, filtrirt hierauf die klare Flüssigkeit ab und lässt das Filtrat verdunsten — es darf nichts zurückbleiben.

Wird der eben beschriebene Versuch unabhängig von dem vorhergehenden mit einer genau abgewogenen Menge (etwa 1 Grmm.) von dem fraglichen Höllestein ausgeführt, so kann derselbe auch dazu dienen, den absoluten Silbergehalt desselben festzustellen. Es erübrigt zu diesem Behufe nur, das erzeugte Chlor-silber möglichst bei Ausschluss des Lichtes in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte zu sammeln, vollständig auszuspülen, bis das abfliessende Wasser Lackmuspapier nicht mehr röthet, scharf zu trocknen und zu wägen, wobei man das äussere Filter als Tara benutzt. Das Gewicht multiplicirt mit 0,7526 ergibt die entsprechende Menge reinen Silbers, mit 1,1846 die entsprechende Menge reinen Höllesteins.

Salpeter-
haltiger
Höllestein.

Der aus 1 Th. Silbersalpeter und 2 Th. Kalisalpeter durch Zusammenschmelzen gewonnene Höllestein (*Argentum nitricum* c. *Kali nitrico* Ph. Bor. und Austr.) unterscheidet sich von salpeterfreiem Höllestein durch eine mattweisse Farbe, nichtstrahliges Gefüge und unvollständige Löslichkeit in höchstrectificirtem Weingeist.

Behufs quantitativer Untersuchung löst man eine genau abgewogene Menge (1–2 Grmm.) desselben in einem Kölbchen in gleichviel reinem Wasser, giebt dann die 10fache Menge höchstrectificirten Weingeist hinzu, lässt eine Zeit lang stehen, sammelt hierauf den abgeschiedenen Salpeter in einem tarirten Filter, süsst mit Weingeist aus, trocknet und wägt. Oder man löst 1–2 Grmm. davon in 50–100 Grammen oder 50–100 C. C. reinem Wasser, fällt das Silber durch Schwefelwasserstoffgas aus, lässt die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit in einem tarirten Porzellanschälchen verdunsten, erhitzt den trockenen Rückstand hinreichend stark, bis alle freie Salpetersäure ausgetrieben ist und bestimmt nach dem Erkalten die Gewichtszunahme des Schälchens. Diese ergibt den Salpetergehalt des fraglichen gemengten Höllesteins. — Wird das Schwefelsilber in einem tarirten Filter sorgfältig gesammelt, vollständig ausgesüsst, bis das abfliessende Wasser Lackmuspapier nicht mehr röthet, dann bei 100° C. längere Zeit getrocknet und gewogen, so ergibt dessen Gewicht durch 1,148 getheilt die entsprechende Menge reinen Silbers und mit 1,371 multiplicirt die entsprechende Menge reinen salpetersauren Silberoxyds. Es können daher auch auf diese Weise die eine und die andere Bestimmung, wenn beide sorgfältig ausgeführt werden, einander zur Controle dienen.

Prüfung auf
salpetrige
Säure.

Der salpeterfreie und der salpeterhaltige Höllestein enthalten mehrentheils grössere oder geringere Spuren von salpetrigsaurem Salze (daher der Vorzug, welchen Photographen dem krystallisirten Salze geben). Um solche Beimengung zu erkennen, löst man etwas von dem Präparate in reinem Wasser auf (ein reicher Gehalt von salpetrigsaurem Salze giebt sich schon hier durch eine weisse Trübung zu erkennen), fällt mit einer Lösung von reinem Chlorkalium das Silber aus und prüft das Filtrat mit schwefelsäurehaltigem Stärkekleister (vergl. S. 82), zu welchem vorgängig ein wenig von einer Lösung von reinem Jodkalium zugesetzt worden — bei Anwesenheit von auch nur sehr kleinen Spuren von salpeteriger Säure färbt sich die Mischung blau.

Arsenium. (*Arsenium metallicum*. Arsenmetall.)

As = 75.

Scherben-
kobalt.

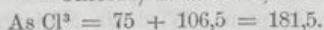
Das in den Handel kommende metallische Arsen (gewöhnlich Cobaltum genannt, obwohl es mit dem wirklichen Cobalt nichts gemein hat) ist entweder das natürliche gediegene Arsen, welches Rinden und Topfscherben ähnliche Bruchstücke (daher der Name Scherbenkobalt, *Cobaltum in testis*) von schwarzer Farbe ohne metallischen Glanz bildet und

mehrentheils geringe Mengen anderer Metalle (Eisen, Kobalt, Nickel u. a.) beigemischt enthält, oder es ist das aus Arsenkies (Arseneisen ohne oder mit Schwefeleisen) durch Sublimation gewonnene Product, welches gewöhnlich bröckliche, aus glänzenden Blättchen bestehende Massen (Fliegenstein) darstellt und schwefelhaltig sein kann. Das metallische Arsen ist als solches in der einen und in der andern Form leicht zu erkennen, wenn man ein noch so kleines Bruchstückchen davon in einer schmalen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre über der Weingeist- oder Gasflamme erhitzt — es verdampft, ohne vorher zu schmelzen und ohne Rückstand (wenn künstlich dargestellt), und der Dampf verdichtet sich etwas oberhalb der erhitzten Stelle in Gestalt eines grauschwarzen spiegelnden Ueberzugs. Wird dieses Sublimat durch weiteres Erhitzen aus der Röhre herausgetrieben, so verbreitet es einen unverkennbaren, höchst widerlichen, knoblauchartigen Geruch. — Fein zerrieben und mit Wasser gekocht giebt es an letzteres arsenige Säure ab, infolge oberflächlicher Oxydation, und die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffwasser gelb gefärbt und bei nachherigem Zusatze von Salzsäure gelb gefällt.

Fliegenstein.

Arsenium chloratum.*)

(Chloridum arseniosum, Oleum Arsenici. Chlorarsen, arseniges Chlorid, Arseniköl.)



Farblose, zuweilen auch durch Berührung mit dem Lutum des Aufbewahrungsgefäßes etwas gefärbte Flüssigkeit von ölicher Consistenz, nahezu zweimal schwerer als Wasser, an der Luft rauchend, äusserst ätzend und giftig, mit Aether, Weingeist, flüchtigen und fetten Oelen, ebenso mit Wasser mischbar; aus letzter Lösung scheiden sich aber allmählig Krystalle von arseniger Säure aus. Die wässerige Lösung wird durch Chlorwasser nicht gefärbt, durch Schwefelwasserstoffwasser sogleich reichlich citrongelb gefällt. Der Niederschlag wird durch Salmiakgeist leicht und rasch zu einer wasserklaren, farblosen Flüssigkeit aufgenommen, nicht aber durch Salzsäure.

Charakteristische Kennzeichen.

*) Die Bezeichnungen Arsenium chloratum und Chlorarsen sind unzweideutig, da Arsen mit Chlor nur eine Verbindung eingeht, nämlich die der arsenigen Säure entsprechende. Auf letzteres Verhältniss beziehen sich die weiter hinzugefügten systematischen Benennungen. Dasselbe gilt von dem nachfolgenden Präparat.

Arsenium iodatum.

(Iodidum arseniosum. Jodarsen, arseniges Jodid.)



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

Charakteristische Kennzeichen.

Arsenium sulfuratum.

(Schwefelarsen.)

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

Realgar.

Das natürliche rothe Schwefelarsen oder Realgar (Arsenicum rubrum nativum, Sulfidum hypoarseniosum, unterarseniges Sulfid = AsS^2 = 107) ist krystallisirt, besitzt eine rubin- oder morgenrothe Farbe, giebt ein röthlichgelbes Pulver, welches mit reinem und mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt an dieses nichts abgiebt, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser weder gefärbt noch gefällt wird. Mit unverdünnter offic. reiner Salzsäure in einem Destillationsapparate (s. Fig. 4) sehr anhaltend gekocht, wird es jedoch unter Auftreten von Schwefelwasserstoff langsam zersetzt, und das Destillat färbt sich unter Regeneration von Schwefelarsen gelb. — Mit Kalilösung digerirt, wird das Pulver mit Hinterlassung eines braunen Rückstandes (As^6S) aufgenommen; die alkalische Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffwasser sichtbar nicht verändert, durch Salzsäure aber citrongelb gefällt. — Für sich allein in einem Reagireylinder erhitzt, schmilzt der Realgar leicht und sublimirt in rothen Tropfen. Wird ein Minimum davon zunächst mit Magnesit, darauf mit Cyankalium verrieben, das Gemisch sehr scharf getrocknet und in einem Reductionskölbchen (s. Fig. 6) bis zum Glühen erhitzt, so giebt es ein Sublimat von metallischem Arsen.

Operment.

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

Rothes und gelbes Arsenikglas.

Das künstliche rothe und gelbe Schwefelarsen, gewöhnlich auch rothes und gelbes Arsenikglas genannt, enthalten, wie sie im Handel vorkommen, mehrentheils mehr oder weniger arsenige Säure (wohl 50% und darüber) eingemengt, wirken daher nicht minder giftig als diese. Im fein gepulverten Zustande mit Wasser und noch mehr mit salzsäurehaltigem Wasser digerirt, treten sie arsenige Säure an dieses ab. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird daher beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser sogleich oder nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure, wenn mit reinem Wasser digerirt worden, gelb gefällt und bei nachheriger Uebersättigung mit Salmiakgeist wieder klar. Auch durch eine Auflösung von essigsäurem Natron kann die arsenige Säure, unter Zurücklassung des Schwefelarsens, daraus ausgezogen werden. Mit Cyankalium in der vorbeschriebenen Weise behandelt, liefern beide Präparate ein Sublimat von metallischem Arsen.

Atropium.

(Atropinum, Atropina. Atropin.)



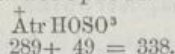
Zarte, locker zusammengehäufte, nadelförmige Krystalle oder weisse krümelige, scheinbar unkrystallinische Aggregate, geruchlos, von scharfem, etwas bitterm Geschmack; auf Platinblech über der Weingeistlampe erwärmt leicht schmelzend (90° C.), bei stärkerer Erhitzung (140° C.) theilweise flüchtig, zum grösseren Theile aber sich zersetzend, unter Ausstossen weisser Nebel sich aufblähend, dann sich entflammend und mit hell leuchtender Flamme verbrennend mit Hinterlassung glänzender Kohle, die bei fortgesetztem Glühen ohne Rückstand verschwindet. Mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, wird es ohne Färbung gelöst (zuweilen bemerkt man eine vorübergehende violette Färbung), bleibt auch bei nachträglichem Zutropfen von offic. reiner Salpetersäure farblos, ebenso beim Zusatze von wenig chromsaurem Kali, doch nimmt im letztern Falle die Mischung allmählig eine grünliche Färbung an, in Folge Bildung von Chromoxyd. Mit dreifach-gewässerter Schwefelsäure (conc. Schwefelsäure mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Wasser verdünnt) und etwas Manganhyperoxyd erwärmt, entwickelt sich zunächst der Geruch nach Bittermandelöl und dann Benzoësäuredampf. — In kaltem Weingeist (1:2,5), Amylalkohol und Chloroform ist Atropin sehr löslich, viel weniger in Aether (1:35) und noch weniger in Wasser. 1 Decigrmm. in einem Reagireylinder mit 24 C. C. Wasser übergossen und gelinde erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, geht bald in Lösung über; diese reagirt schwach alkalisch, scheidet beim Erkalten nichts ab und bringt, nach vorgängiger Verdünnung mit mehr Wasser, auf das Auge applicirt eine lang andauernde Erweiterung der Pupille hervor (abweichend von Aconitin). Uebergiesst man in einem Reagireylinder 1 Decigrmm. mit 20 C. C. Wasser, fügt dazu einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und schüttelt eine Zeit lang, so wird es auch ohne Erwärmung bald gelöst. Die Lösung zeigt die allgemeinen Reactionen der Alkaloide überhaupt: sie giebt mit Auflösungen von Gerbsäure einen weissen Niederschlag (in überschüssiger Säure löslich), von Kalium-Quecksilberjodid ebenfalls einen weissen, mit Jodlösung einen kermesbraunen Niederschlag (in Salzsäure nicht löslich), mit Goldechloridlösung einen blässgelben Niederschlag, welcher nach einiger Zeit krystallinisch wird; mit Platinchlorid entsteht bei solcher Verdünnung keine Fällung, wohl aber mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Pikrinsäure. Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali veranlasst keine Trübung, wohl aber wenn nachträglich Aetzammoniak hinzugetropft wird, doch verschwindet bei weiterem Zusatze dieses letzteren die Trübung wieder. — Sehr giftig.

Charakteristische Kennzeichen.

Das deutsche Atropin mehrentheils begleitende Belladonin unterscheidet sich von ersterem durch seine harzige Beschaffenheit, viel geringere Löslichkeit in Wasser und sehr reichliche Löslichkeit in Aether, gleicht aber demselben in der übrigen Reaction sehr, doch wird die mittelst verdünnter Säure bewirkte Lösung durch Pikrinsäure nicht gefällt.

Atropium sulfuricum.

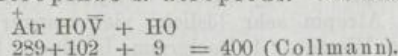
(Sulfas Atropinae s. atropicus. Schwefelsaures Atropin.)

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Schwierig krystallisirbar, daher mehrentheils als weisses krümeliges Pulver vorkommend, geruchlos; auf Platinblech erhitzt, schmelzend, dann sich röthlich färbend, verkohlend und endlich ohne Rückstand verbrennend. Gegen Salpetersäure, concentrirte und dreifach-gewässerte Schwefelsäure und Manganhyperoxyd verhält es sich wie das Vorhergehende. Es ist in Wasser sehr reichlich löslich, und diese Lösung ertheilt vielem Wasser die Eigenschaft, durch Chlorbaryum weiss getrübt zu werden (Schwefelsäure). Die concentrirte wässrige Lösung (1:20) wird durch Platinchloridlösung gefällt. Eine in dem Verhältniss von 1:200 bereitete wässrige Lösung darf durch Alkalien nicht getrübt werden (Abwesenheit von Belladonin), verhält sich aber im Uebrigen, wie S. 91 von der in gleicher Weise verdünnten Auflösung des reinen Atropin in schwefelsäurehaltigem Wasser angegeben. Das schwefelsaure Atropin ist auch in Weingeist, nicht aber in Aether und Chloroform löslich. — Sehr giftig.

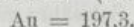
Atropium valerianicum.

(Valerianas Atropinae s. atropicus. Baldriansaures Atropin.)

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Farblose Krystalle, in undichten Gefässen leicht feucht werdend und zusammenbackend, in der Wärme sehr leicht (32° C.) schmelzbar, nach Baldriansäure riechend, besonders nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure; in Wasser und Weingeist sehr löslich, viel weniger in Aether. Die wässrige Lösung wird durch zweifach-kohlensaures Kali nicht getrübt, wohl aber durch Ammoniak, viel Wasser hebt die Trübung wieder auf; Silberlösung giebt einen weissen Niederschlag, welcher von Salpetersäure leicht aufgenommen wird und auch in vielem Wasser löslich ist; Chlorbaryumlösung ist ohne Reaction. — Sehr giftig.

Aurum. (Gold.)

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Ein Metall von eigenthümlich gelber Farbe, hohem specif. Gewicht (19,2 bis 19,5) und hohem Schmelzpunkte (über 1000° C.), daher kleine Partikel auf der Kohle vor dem Löthröhre sich etwas schwierig zu einem Korne zusammenschmelzen lassen, leichter bei gleichzeitiger Anwendung von etwas Borax; es wird von Salzsäure allein und Salpetersäure allein nicht aufgenommen, wohl aber von einem Gemisch aus diesen beiden Säuren. Die Auflösung hat die Farbe des Metalles. Wird diese Lösung im Wasserbade verdunsten gelassen, so ist der Rückstand in Wasser mit gleicher Farbe vollständig löslich (Abwesenheit von Silber); die Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure nicht getrübt (Abwesenheit von Blei), wird aber dieselbe mit etwas Oxalsäure versetzt und das Glas durch mehrere Tage an einem warmen Orte bei Seite gestellt, so scheidet sich alles Gold in Gestalt von gelben Blättchen aus, welche durch wiederholtes Uebergiessen mit Wasser und Abgiessen gereinigt, dann getrocknet und gewogen werden

können. Die vereinigten abgessenen Flüssigkeiten erleiden durch Schwefelwasserstoff, sowohl vor als auch nach Zusatz von Aetzammoniak, keinerlei Fällung, wenn das Gold frei von fremden Metallen gewesen. Enthielt aber das fragliche Gold solche, so ergiebt sich dessen absoluter Goldgehalt aus dem Gewichte des mittelst Kleesäure abgeschiedenen reinen Goldes, wofür zur Ausführung der Prüfung ein bestimmtes Gewicht des fraglichen Goldes benutzt wurde.

Nachweis
der Reinheit.

Sehr reines Gold ist das echte sogenannte Blattgold (Aurum foliatum). Es sind höchst feine, goldgelbe, metallisch glänzende Blättchen, wovon officinelle reine Salpetersäure bei gelindem Erwärmen nichts aufnimmt, so dass die nachträglich mit Wasser verdünnte und von dem abgelagerten Metall abgessene Säure beim Vermischen mit gutem Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert und zwar weder vor noch nach dem Zusatze von Aetzammoniak. Uebergießt man aber das rückständige Metall mit etwas Chlorwasserstoffsäure und wenig Salpetersäure und erwärmt, so wird es rasch zu einer goldgelben Flüssigkeit gelöst, welche sich wie im Vorhergehenden angegeben verhält. — Das sogenannte Schaumgold, welches wohl auch als Blattgold bezeichnet wird, ist nicht aus Gold, sondern aus einer Legirung aus Kupfer und Zink verfertigt und wird von Salpetersäure vollständig mit blauer Farbe aufgenommen.

Aurum
foliatum.

Das gemünzte und das zu Bijouteriearbeiten verarbeitete Gold ist Gold mit Silber (holländische Dukaten) oder Kupfer (Louisd'or) oder beiden zugleich legirtes Gold, da reines Gold wegen seiner Weichheit zu solcher Verwendung sich nicht gut eignet. Man berechnet die Goldlegirung nach Karat und Grün; man theilt die Mark = $\frac{1}{2}$ Pfund altes Gewicht (nahehin = 234 Grmm.) in 24 Karat, das Karat in 12 Grün. Unter 18karätiges Gold versteht man solches, das auf die Mark 18 Karat Gold und 6 Karat Kupfer oder Silber enthält. Die Kupferlegirung wird die rothe Karatirung, die Silberlegirung die weisse Karatirung genannt; eine Legirung mit beiden Metallen heisst gemischte Karatirung.

Legirtes
Gold.

Die österreichischen Dukaten haben einen Feingehalt von 23 Karat 9 Grün, die holländischen von 23 Karat 6 Grün, die englischen Victorias 22 Karat, die preussischen Wilhelmsd'or 21 $\frac{2}{3}$ Karat. Es enthält folglich die letztgenannte Goldmünze (wovon 35 Stück eine Mark oder 288 Grün wiegen) 7,4285 Grün Gold und 0,8000 Grün Kupfer, und es ist somit 1 Mark Feingold in $30\frac{10}{13}$ preussischen Wilhelmsd'or oder Friedrichsd'or enthalten. Nach dem deutschen Münzvertrage von 1857 sollen in allen deutschen und österreichischen Staaten Vereinshandelsmünzen in Gold unter der Benennung Krone und halbe Krone ausgeprägt werden und zwar die erstere zu 10 Grmm., die letztere zu 5 Grmm. Feingold und mit $\frac{1}{9}$ Kupfer legirt, so dass demnach 45 Kronen und 90 halbe Kronen 500 Grmm. wiegen und 50, resp. 100 derselben 1 Pfund (500 Grmm.) Feingold enthalten. — Die französische Goldmünze enthält Gold und Kupfer in demselben Verhältnisse, d. h. auf 900 Gold 100 Kupfer. 155 Napoleons wiegen 1000 Grmm., 1 Napoleon somit $\frac{1000}{155} = 6,4516$ Grmm. und enthält sehr nahe 5,80647 Grmm. Gold und 0,64513 Grmm. Kupfer, ist daher im Korne dem preuss. Friedrichsd'or nahehin gleich, aber leichter, da von letzteren nur 150 auf 1000 Grmm. gehen. (Das Werthverhältniss von Gold und Silber schwankt zwischen 15,3 und 15,5 : 1; in den Ländern des lateinischen Münzvereins, nämlich Frankreich, Belgien, Italien, Schweiz ist es nach dem Vertrage von 1865 zu 15,5 : 1 angenommen.)

Zur Erkennung von echter Uebergoldung auf Metallflächen und Unterscheidung von unächter werden verschiedene Mittel angewandt. α) Man streiche den fraglichen Gegenstand auf einem etwas harten geschliffenen Probestein (Kieselschiefer) ab und benetze dann den Strich mit reiner Salpetersäure — verschwindet er, so ist kein Gold da; bleibt er ganz oder theilweise in feinen Flimmern, so ist man der Anwesenheit von Gold sicher. β) Salpetersaure Quecksilberoxydullösung wird auf die zu prüfende Fläche gebracht — echter Goldüberzug bleibt unverändert, bei unächtem entsteht an der benetzten Stelle in wenigen Augenblicken ein weisser Flecken. γ) Verdünnte Kupferchloridlösung lässt ächte Vergoldung unverändert, bringt aber auf unächter einen schwarzen Flecken hervor. δ) Endlich ist auch nach A. Hippys eine Lösung von 1 Th. Höllenstein in 15–20 Theilen Wasser ein ebenso einfaches als sicheres Mittel, Gold von goldähnlichen Legirungen zu unterscheiden. Bringt man nämlich

Erkennung
echter
Vergoldung.

einen Tropfen von dieser Lösung auf die reine blanke Oberfläche von ächtem Golde, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar und die Oberfläche des Metalls vollkommen blank. Auf der reinen blanken Oberfläche eines anderen Metalles, z. B. Kupfer und aller sogenannten unedeln Metalle oder einer Legirung aus solchen, wird durch die Höllesteinlösung sofort ein schwarzer Flecken erzeugt durch Abscheidung von Silber. Auch die gewöhnlichen Goldwaaren aus 14karätigem Golde lassen die Höllesteinlösung klar. Ebenso wird auch ächte Vergoldung durch solche Lösung nicht afficirt, eine concentrirtere (1:2 bis 5) dagegen ruft nach kürzerer oder längerer Zeit, je nachdem die Goldschicht dünner oder dicker ist, den schwarzen Flecken hervor.

Quantitative
Ermittlung
des Goldge-
halts.

Um auf chemischem Wege den absoluten Goldgehalt von mit Kupfer legirtem Golde zu bestimmen, behandelt man dasselbe mit Königswasser (ein Gemisch aus 1 Th. offic. reiner Salpetersäure und 3 Th. dergleichen Salzsäure), treibt nach geschehener Lösung die überschüssige Säure durch Verdunsten bei gelinder Wärme aus, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, wobei etwa vorhandenes Silber als Chlorsilber zurückbleibt, filtrirt, wenn nöthig, und versetzt das Filtrat mit einer freie Salzsäure enthaltenden Lösung von Eisenchlorür, an dessen Stelle bei Abwesenheit von Blei auch schwefelsaures Eisenoxydul genommen werden kann. Das Eisenchlorür wird zu Eisenchlorid, welches nebst dem Kupfer in der Flüssigkeit zurückbleibt, und das Gold scheidet sich metallisch ab in Gestalt eines braunen Pulvers. Durch wiederholtes Aufgiessen von reinem Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen wird alle eisenhaltige Flüssigkeit entfernt, das Goldpulver dann getrocknet und gewogen. Es kann mit einem Zusatze von Salpeter und Borax nöthigenfalls zu einem Korne zusammengeschmolzen werden.

Aurum chloratum. (Chlorgold.)

Es sind von diesem Präparate zwei Arten zu unterscheiden, nämlich:

1. Aurum chloratum purum (Chloridum s. Chloruretum auricum, Aurum muriaticum s. hydrochloratum Ph. Russ. Einfaches Goldchlorid)
 $Au Cl^3 = 197,3 + 106,5 = 303,8$.

Erkennung
und Prüfung.

Gelbrothe krystallinische Masse, an der Luft leicht Feuchtigkeit aufnehmend und zerfliessend, daher in Wasser rasch löslich, nicht selten jedoch mit Hinterlassung eines weisslichgelben Rückstandes von Goldchlorür ($Au Cl$), das durch nachträgliche Behandlung mit reinem Chlorwasser vollständig in Lösung übergeht (Abwesenheit von Chlorsilber). Wird die Lösung in gleicher Weise mit Oxalsäure behandelt, wie S. 92 bei Aurum angegeben, so beträgt das abgeschiedene Gold zwischen 63 und 65 % vom angewandten Präparate, je nach dem Feuchtigkeitsgehalt. Auch darf die vom Gold abgegossene Flüssigkeit beim Verdunsten und allmäligen stärkern Erhitzen des Rückstandes nichts Feuerbeständiges zurücklassen.

2. Aurum chloratum acidum (Aurum chloratum chlorhydricum, saures Goldchlorid) $Au Cl^3, H Cl + 6HO$ (Weber) = $303,8 + 36,5 + 54 = 394,3$.

Goldgelbe nadelförmige Krystalle, an der Luft leicht zerfliesslich, daher in Wasser rasch und vollständig löslich zu einer goldgelben Flüssigkeit, welche, mit Kleesäure in vorhergehender Weise behandelt, sehr nahe halbsoviel reines Gold abscheidet als von den Krystallen in Anwendung genommen.

Aurum chloratum natronatum.

(Chlornatriumhaltiges Goldchlorid.)

Von dem chlornatriumhaltigen Chlorgold sind ebenfalls zwei Arten in Anwendung, nämlich:

1. Auro-Natrium chloratum crystallisatum (Chlorauras natrius, Chloruretum aurico-sodicum Ph. Gall., Sal Auri Figuieri. Chlorgoldsäures Chlornatrium, Figuier's Goldsalz) NaCl , $\text{AuCl}^3 + 5\text{HO}$ (Weber) = $58,7 + 303,8 + 45 = 407,5$.

Lange prismatische Krystalle von goldgelber Farbe, ziemlich luftbeständig, in Wasser und starkem Weingeist reichlich löslich. Der Goldgehalt beträgt je nach dem Trockenheitszustande 48 bis $48\frac{1}{2}\%$, und wird am einfachsten auf die Art ermittelt, dass man in einem kleinen Becherglase etwa 10 Decigramm. von dem Präparate abwägt, mit verdünnter Ameisensäure übergiesst, auf dem Wasserbade eintrocknen lässt, den Rückstand von Neuem mit wässriger Ameisensäure aufnimmt, abermals eintrocknen lässt, und diese Operation, wenn nöthig, noch 1—2 Mal wiederholt, bis alles Gold reducirt ist, was man daran erkennt, dass der mit Wasser aufgenommene Rückstand diesem keine gelbe Farbe mehr ertheilt. Das Chlornatrium wird durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser und Abgiessen von abgetrenntem Gold getrennt, letzteres in dem Becherglase selbst getrocknet und gewogen. Die chlornatriumhaltige Flüssigkeit kann ebenfalls in einem tarirten Bechergläschen behufs der directen Bestimmung des Chlornatriums verdunsten gelassen werden. Es wird naehin $14\frac{1}{2}\%$ vom angewandten Goldsalze betragen. Nochmals mit Wasser aufgenommen, liefert es eine Lösung, welche durch Schwefelwasserstoffwasser keine Reaction erfährt.

Erkennung
und Prüfung.

2. Auro-Natrium chloratum inspissatum (Chlorauras natrius e. Natrio chlorato, Auro-Natrium chloratum Ph. Bor., Sal Auri de Gozzi. Kochsalzhaltiges chlorgoldsäures Chlornatrium, Chlorgold-Chlornatrium der Pharmakopöen*), Gozzi's Goldsalz) NaCl , $\text{AuCl}^3 + 270$ Chlornatrium = $58,7 + 303,8 + 270 = 632,5$.

*) Ph. Bor., Helv., Russ. schreiben auf 6 Th. Gold 10 Th. Chlornatrium, Ph. Germ. auf $6\frac{1}{2}$ Th. Gold 10 Th. Chlornatrium vor.

Goldgelbes krystallinisches Pulver, dessen fast bis zur Farblosigkeit verdünnte wässrige Lösung beim Zusatze von wenig Eisenchlorürflüssigkeit zunächst eine bläuliche Färbung annimmt und darauf eine bräunliche Fällung (metallisches Gold) erleidet. — Dieses officinelle Präparat ist ein Gemisch aus chlorgoldsäurem Chlornatrium und überschüssigem Chlornatrium. Letzteres beträgt sehr nahe 43% und bleibt bei der Behandlung des Präparats mit stärkstem Weingeist ungelöst zurück, während das erstere gelöst wird. Man kann dieses Verhalten benutzen, um den Gehalt an wirklichem Goldsalze zu controliren. Zu diesem Behufe wägt man 10 Decigramm. von dem Präparate ab, schüttet in ein tarirtes kleines Filter und übergiesst darin wiederholt mit kleinen Antheilen stärksten Weingeistes, bis dieser nicht mehr gefärbt abfließt. Die Gewichtszunahme des trockenen Filters darf höchstens $4\frac{1}{2}$ Decigramm. betragen, gegenfalls ist in dem Präparate eine grössere Quantität Chlornatrium enthalten, als die vorschriftsmässige.

Erkennung
und Prüfung.

Eine vollständige und genaue Analyse kann ausserdem mittelst Ameisensäure in der oben beschriebenen Weise ausgeführt werden. Das richtig beschaffene Präparat liefert auf diesem Wege naehin 31% metallisches Gold und 52% Chlornatrium.

Baryta.

(Baryum oxydatum, Oxydum baryticum, Terra ponderosa.
Baryt, Baryterde, Schwererde, Baryumoxyd.)



Der säurefreie Baryt kommt im Handel in drei verschiedenen Formen vor, nämlich: wasserfrei, als Hydrat ohne und mit Krystallwasser.

*Baryta
caustica an-
hydra.*

1. Wasserfreies Baryumoxyd, wasserfreier Aetzbaryt, Baryta caustica anhydra. Graulichweisse, zerreibliche, schwere (spec. Gew. über 4) Masse, vor dem Löthrohr unschmelzbar, gegen Wasser sich ähnlich wie Aetzkalk verhaltend, aber viel reichlicher löslich. Die wässrige Lösung, Barythydrat enthaltend und gewöhnlich Barytwasser genannt, reagirt stark alkalisch, wird durch Einblasen von Luft aus den Lungen getrübt, ebenso auch durch Zutropfen von sehr verdünnter Schwefelsäure (Unterschied vom Kalkwasser) und Gypslösung (Unterschied vom Strontianwasser). — Um die Reinheit, d. h. die Abwesenheit fremder Stoffe, zu erkennen, erwärmt man in einem kleinen Setzkolben 20—25 C. C. zum Sieden, giebt alsdann 1 Grmm. von dem Präparate hinzu — die Lösung muss vollständig oder doch fast vollständig vor sich gehen — und darauf die vierfache Menge (4 Grmm.) officinelle verdünnte Schwefelsäure, so dass die trübe Flüssigkeit sauer reagirt, filtrirt durch ein vorher genässtes Filter ab, lässt das Filtrat in einem Platinschälchen verdunsten und erhitzt zuletzt bis nahe zum Glühen — es darf kein oder ein nur sehr unbedeutender Rückstand verbleiben.

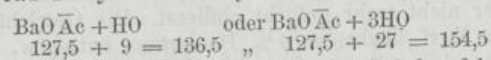
*Baryta
caustica hy-
drica.*

2. Baryumoxydhydrat, Barythydrat, Baryum oxydatum hydricum, Baryta caustica hydrica = $\text{BaOHO} = 85,5$. Weisses Pulver oder dichte weisse Masse von krystallinischem Gefüge, auf der Kohle vor dem Löthrohre schmelzbar, in Wasser löslich zu einer Flüssigkeit, welche sich ganz wie im Vorhergehenden angegeben verhält. Die specielle Prüfung geschieht in gleicher Weise.

3. Krystallisirter Aetzbaryt, Baryta caustica crystallisata, = $\text{BaOHO} + 8 \text{HO} = 157,5$. — Wasserhelle, farblose, blätterige oder auch dicke prismatische Krystalle, beim Erhitzen auf Platinblech leicht schmelzend und unter Verlust des Krystallwassers in das Vorhergehende übergehend. In Wasser löslich; die Flüssigkeit verhält sich Reagentien gegenüber gleich der vorhergehenden. Zur speciellen Prüfung werden 2 Grmm. von den Krystallen verwandt, im Uebrigen aber in gleicher Weise wie bei 1. angegeben verfahren.

Baryta acetica crystallisata.

(Acetas baryticus. Krystallisirter essigsaurer Baryt.)

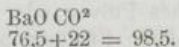


Farblose säulenförmige Krystalle, welche mit Schwefelwasserstoffwasser in Berührung ungefärbt bleiben, beim Erwärmen bis 100° C. jenachdem $6\frac{1}{2}$ oder $17\frac{1}{2}$ % Wasser verlieren und zu einem weissen Pulver zerfallen; auf Platinblech stärker erhitzt unter Ausgabe entzündlicher Dämpfe in kohlen-saures Salz übergehend. In Wasser reichlich löslich, die Lösung ist neutral, wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, durch Gypswasser augenblicklich weiss getrübt, färbt sich mit Eisenchloridlösung

roth. Wird etwas von den zerriebenen oder getrockneten Krystallen in ein Gemisch aus gleichviel concentrirter Schwefelsäure und starkem Weingeist eingetragen und die Mischung durch Eintauchen des Reagircylinders in heisses Wasser erwärmt, so entwickelt sich der bekannte Geruch nach Essigäther. — Wird etwas von der verdünnten Lösung in einem Setzkölbchen heiss mit einem kleinen Uebermaasse von verdünnter Schwefelsäure versetzt, absetzen gelassen, die klar abgessene Flüssigkeit dann verdunstet, so darf bei weiterem Erhitzen kaum wahrnehmbares Feuerbeständiges zurückbleiben.

Baryta carbonica.

(Carbonas baryticus. Kohlensaurer Baryt.)



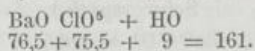
Weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches mit Schwefelwasserstoffwasser in Berührung die weisse Farbe unverändert beibehält, und wovon eine kleine Probe bei starkem Erhitzen auf Platinblech keine Veränderung erleidet. In reinem Wasser unlöslich, in erwärmter verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen leicht und vollständig löslich. Die Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen Rückstand, welcher in höchstrectificirtem Weingeist nur wenig löslich ist (Unterschied vom kohlensauren Kalk und Strontian); wird daher dieser abgessen und entzündet, so zeigt die Flamme keine rothe Färbung. Wird etwas von dem weissen Pulver mit reinem Wasser zu einer dünnen Milch zerrieben, erwärmt und mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Uebermaasse versetzt, so darf die klar abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdunsten und nachträglichen stärkeren Erhitzen nichts erhebliches Feuerbeständiges zurücklassen.

Charakteristische Kennzeichen.

Im Handel kommt auch natürlicher kohlensaurer Baryt (Witherit) sowohl in Stücken als auch gemahlen vor. Ersterer erscheint zuweilen krystallisirt, bildet aber meistens kugelige, traubige, nierenförmige und derbe Aggregate mit drusiger Oberfläche und strahlstängelicher bis faseriger Absonderung. Er ist selten farblos, meist grau oder gelblich, wohl auch röthlich. Spec. Gew. 4,2 bis 4,3. Die gemahlene Waare erscheint mehr oder weniger rein weiss. Vor dem Löthrohre auf dem Oehre des Platindraths erhitzt, schmilzt er ziemlich leicht (kohlensaurer Strontian schmilzt sehr schwer, kohlensaurer Kalk schmilzt gar nicht) zu einem klaren Glase, die Flamme gelblichgrün färbend. Im fein zertheilten Zustande mit mässig verdünnter Salzsäure erwärmt, wird es unter Brausen gelöst. Die Lösung verhält sich bei weiterer Prüfung wie im Vorhergehenden angegeben.

Witherit.

Baryta chlorica. (Chloras baryticus. Chlorsaurer Baryt.)



Farblose, wasserklare, prismatische Krystalle, wovon eine kleine Probe auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt unter Funkensprüthen und Auftreten von grünem Lichte zersetzt wird. Wird etwas von dem Salze fein zerrieben, dann scharf getrocknet und der Rückstand in einem trockenen Reagircylinder über der Weingeistlampe erhitzt, so schmilzt es und giebt ein farbloses Gas aus, worin ein glimmender Spahn sich entflammt. Der erkaltete Rückstand geht, mit Wasser übergossen und erwärmt in Lösung über, diese reagirt nur sehr schwach alkalisch, veranlasst in Gypswasser eine weisse Trübung, welche bei nachherigem Zusatze von

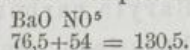
Charakteristische Kennzeichen.

Duflös, Handbuch der chemischen Analyse.

reiner Salpetersäure nicht verschwindet, ebenso auch in Höllensteinlösung. Die Krystalle sind in Wasser sehr reichlich löslich. Die Lösung verhält sich gegen Gypswasser wie soeben angegeben, trübt aber Höllensteinlösung entweder gar nicht, oder doch nur unbedeutend. Wird etwas von der Lösung in offic. reine Salzsäure geträpelt, so färbt sich die Mischung grünlichgelb, besonders beim Erwärmen, und ein sehr starker Geruch nach Chlor wird wahrnehmbar.

Baryta nitrica.

(Nitras baryticus. Salpetersaurer Baryt.)

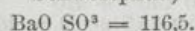


Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Weisses krystallinisches Pulver oder grössere oktaëdrische Krystalle, nicht feucht erscheinend, beim Erhitzen heftig verknisternd, mit Schwefelwasserstoffwasser in Berührung sich nicht färbend. Wird etwas von dem fein zerriebenen Salze auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, so wird es unter Funkensprühen und Auftreten von blassgrünem Lichte zersetzt; in einem trockenen Reagircylinder erhitzt, schmilzt es und giebt unter starkem Aufschäumen zunächst ein farbloses, dann ein gelblich gefärbtes Gas aus, innerhalb welchem ein glimmender Spahn sich entflammt. Der erkaltete Rückstand giebt, mit Wasser erwärmt, eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit. Wird etwas von dem Salze in einem Reagircylinder mit der vierfachen Menge reinen Wassers erwärmt, so geht es vollständig in Lösung über und scheidet sich während des Erkaltes zum Theile krystallinisch wieder aus. Lässt man einen Tropfen von der überstehenden Flüssigkeit in Gypswasser fallen, so entsteht sofort eine reichliche weisse Trübung, welche beim Zusatze von wenig reiner Salpetersäure nicht verschwindet; eine stark verdünnte Höllensteinlösung dagegen bleibt ungetrübt (Abwesenheit von Chlorverbindungen), ebenso auch Schwefelwasserstoffwasser (Abwesenheit von Schwermetallen). Giesst man nun den übrigen Theil der wässrigen Lösung in ein Setzkölbchen ab, verdünnt mit etwas Wasser, erwärmt und fällt vollständig mit verdünnter Schwefelsäure aus, so darf die von dem abgelagerten schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdunsten und nachträglichen stärkeren Erhitzen nichts erhebliches zurücklassen (Abwesenheit von salpetersauren Alkalien).

Baryta sulfurica.

(Sulfas baryticus, Spathum ponderosum. Schwefelsaurer Baryt, Schwerspath.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Dichte krystallinische weisse Massen von hohem specifischen Gewicht (4,5), oder mehr oder weniger feines schweres weisses Pulver, welches mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen seine weisse Farbe nicht ändert; beim Erhitzen auf Platinblech oder in einem trockenen Reagircylinder unveränderlich; in Wasser, verdünnter Salzsäure und Salpetersäure unlöslich. Wird etwas von der sehr fein zertheilten Substanz mit einer wässrigen Lösung von reinem (schwefelsäurefreien) kohleensauren Natron gekocht, dann filtrirt und das Filtrat nach dem Ansäuern mit reiner Salzsäure mit einigen Tropfen einer Chlorbaryumlösung versetzt, so entsteht sofort eine

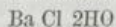
weisse Trübung (schwefelsaurer Baryt). Wird der Rückstand im Filter nach dem Aussüssen mit destillirtem Wasser mit erwärmter stark verdünnter Salzsäure übergossen, so geht unter Brausen ein Theil in Lösung über. Etwas von diesem Filtrate mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, erleidet sofort eine weisse Trübung. Wird der Rest von dem sauren Filtrate verdunsten gelassen, der trockene Rückstand zerrieben und hierauf mit starkem Weingeist geschüttelt, so darf nur sehr wenig davon gelöst werden, der abfiltrirte Weingeist folglich nach dem Verdunsten nur sehr wenig Salziges zurücklassen.

Sehr viel schwefelsaurer Baryt wird in chemischen Werkstätten als Nebenproduct gewonnen, auch als Hauptproduct auf nassem Wege künstlich erzeugt, und findet, auf diese Weise bereitet, wegen seiner ausserordentlichen Feinheit und sehr beständigen weissen Farbe vielseitige Verwendung. Dieser künstlich erzeugte schwefelsaure Baryt führt im Handel die Namen Barytweiss, Permanentweiss, Blanc fixe, und kann als solchen in der oben beschriebenen Weise leicht erkannt werden. Das sogenannte Wolframweiss ist wolframsaurer Baryt, und daran erkenntlich, dass es mit Salzsäure und metallischem Zink in Berührung sich blau färbt, und die salzsaure Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag giebt. Diese letztere Reaction unterscheidet den wolframsauren Baryt von wolframsaurem Zinkoxyd, welches auch als Wolframweiss bezeichnet wird. — Das Barytgelb (Permanentgelb, Steinbühlergelb, gelbes Ultramarin) ist chromsaurer Baryt und wird als solchen erkannt an dem Verhalten beim Erwärmen mit officineller Salzsäure unter Zutropfeln von Weingeist. Die anfangs orange gelbe Mischung wird grün, dann beim Zusatze von Wasser klar und erleidet nun durch verdünnte Schwefelsäure eine reichliche Fällung. Gewöhnlich enthält das Präparat schwefelsauren Baryt beigemischt und wird in solchem Falle durch Salzsäure natürlicher Weise nur unvollständig gelöst. — Barytgrün (Mangan grün, Casslergrün, Rosenstielgrün) ist mangansaure Baryt und als solchen erkenntlich an der Feuerbeständigkeit und dem Verhalten zu Salzsäure. Es wird mehr oder weniger vollständig gelöst, die zunächst rothe Lösung wird beim Erhitzen unter Auftreten von Chlor fast farblos, und nun durch verdünnte Schwefelsäure reichlich weiss gefällt.

*Barytweiss.**Barytgelb.**Barytgrün.*

Baryum chloratum crystallisatum.

(Chloretum baryticum, Baryta muriatica, Terra ponderosa salifa. Krystallisirtes Chlorbaryum, salzsaure Baryt.)



$$104 + 18 = 122.$$

Trockene, farblose, durchscheinende tafelförmige oder blätterige Krystalle; auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt ohne Funken sprühen schmelzend; in Wasser leicht löslich zu einer neutralen Flüssigkeit, welche auch bei sehr grosser Verdünnung sowohl durch Gypslösung als auch durch Höllesteinlösung sogleich weiss getrübt wird. Durch nachträglichen Zusatz von etwas reiner Salpetersäure wird in beiden Fällen die Trübung nicht aufgehoben. Der Silberniederschlag ist aber in Aetzammoniak löslich.

Charakteristische Kennzeichen.

a. Weingeist: man übergiesst in einem Reagircyliner oder Kölbchen etwa 4 Grmm. von dem fein zerriebenen Salze mit gleichviel oder mehr höchstrectificirtem Weingeiste, schüttelt, filtrirt ab und zündet das in ein Schälchen abgeflossene Filtrat an — die Flamme darf keine rothe Färbung darbieten (Abwesenheit von Chlorstrontium).

Prüfung auf Reinheit.

b. Schwefelsäure: der Rückstand nach dem Abbrennen des Weingeistes wird mit Wasser aufgenommen, in einem Setzkölbchen erwärmt und

mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt — die abgessene oder abfiltrirte klare Flüssigkeit darf beim Verdunsten und nachherigem starken Erhitzen kaum wahrnehmbares Feuerbeständiges zurücklassen (Abwesenheit anderweitiger Salze).

c. Schwefelwasserstoff: eine zweite gleich grosse Menge von dem Präparate wird in wenigem Wasser gelöst und die Lösung mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers versetzt — es darf keinerlei Reaction eintreten. Irgend welche farbige Trübung würde auf durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle hinweisen.

Bebeerinum.

(Bebeeria. Bebeerin, Bebirin.)



Dieses in der Bebeerurinde (von Nectandra Rodiei, Laurineen, abstammend) ist allein von der Ph. Brit. als officinelles Arzneimittel aufgenommen und zwar als nicht völlig reine schwefelsaure Verbindung (Bebeeriae sulfas, syn. mit Bebeerium sulfuricum) = $\text{B}^{\ddagger} \text{HO SO}^3$. Die genannte Pharmakopöe giebt für die Bereitung nachstehende Vorschrift.

Gewinnungs-
weise des
offic. Präpa-
rats.

Zwanzig Gewichtstheile von der grob gepulverten Rinde werden mit soviel von der zehnfachen Menge Wasser, welches vorher mit $\frac{1}{200}$ reiner concentrirter Schwefelsäure angesäuert worden, übergossen, dass das Pulver davon bedeckt wird, und durch 24 Stunden macerirt. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Mischung in einen Verdrängungsapparat gebracht und nach Abfluss der Flüssigkeit der Rückstand durch Aufgiessen des übrigen angesäuerten Wassers erschöpft. Die gesammte saure Flüssigkeit wird hierauf bis auf 24 Theile verdunsten gelassen und nach dem Erkalten Kalkmilch allmählig und mit der Vorsicht zugefügt, dass nach starkem Umrühren noch eine deutliche saure Reaction verbleibt. Nach zwei Stunden wird das Ganze auf ein Seihetuch gegeben, der Niederschlag mit etwas kaltem destillirtem Wasser ausgesüsst und die Colatur nun mit Aetzammoniakflüssigkeit in geringem, durch den Geruch wahrnehmbarem, Ueberschusse versetzt. Der hierdurch entstandene Niederschlag wird auf ein leinenes Seihetuch gesammelt, durch Aufgiessen von 10 Theilen kalten Wassers ausgesüsst, durch behutsames Auswinden des zusammengeschlagenen Tuches vom grössten Theile des Wassers befreit und endlich im Dampfbade vollends ausgetrocknet. Der trockene Niederschlag wird nun fein zerrieben, in einem passenden Kolben mit sieben Gewichtstheilen Weingeist von 0,838 spec. Gew. übergossen, letzter bis zum Sieden erhitzt, darauf nach kurzer Weile abgossen und mit dem Rückstande dieselbe Operation noch mehrmals wiederholt, bis derselbe vollständig erschöpft ist. Die vereinigten weingeistigen Auszüge werden mit fünf Theilen Wasser verdünnt, der grössere Theil des Weingeistes abdestillirt, und zu dem Rückstande im Destillirkolben behutsam und unter Umschütteln verdünnte Schwefelsäure zugetröpfelt, bis eine schwache säuerliche Reaction sich wahrnehmen lässt. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade bis zur vollständigen Trockenheit gebracht, der Rückstand fein zerrieben, mit 24 Th. kalten Wassers aufgenommen, die Lösung filtrirt, das Filtrat bis zur Consistenz eines Syrups verdunstet und dieser endlich auf flachen Glas- oder Porcellantellern bei einer 60° C. nicht übersteigenden Temperatur vollends eingetrocknet.

Charakteri-
stische
Eigentüm-
lichkeiten.

Das also gewonnene Präparat (Bebeerinum sulfuricum crudum s. anglicum) bildet durchscheinende dunkelbraune Lamellen, welche zerrieben ein gelbes Pulver liefern, besitzt einen sehr bitteren Geschmack, ist im Wasser und Weingeist löslich. Die wässerige Lösung schäumt stark beim Schütteln, ist etwas trübe und giebt ein klares gelbliches Filtrat. Letzteres wird durch Gerbsäurelösung reichlich gefällt, der Niederschlag wird durch einen Zusatz von verdünnter Säure nicht gelöst. Dasselbe klare Filtrat

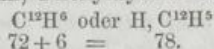
wird ferner gefällt durch Jodlösung, Kalium-Quecksilberjodidlösung, einfach- und doppelt-kohlensaures Kali, und zwar auch nach vorgängigem Zusatz von etwas verdünnter Säure, ferner durch säurefreies Alkali, doch ist der letztere Niederschlag in einem Ueberschuss von ätzendem Alkali leicht löslich. Eine verdünnte Lösung von rothem Blutlaugensalz veranlasst in derselben Lösung einen reichlichen flockigen Niederschlag, welcher nach Zusatz von wenig verdünnter oxydulfreier schwefelsaurer Eisenoxydlösung allmählig blau wird. Mit offic. reiner Salpetersäure übergossen und geschüttelt, bäckt das Präparat harzartig zusammen, löst sich endlich mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, noch dunkler wird. Mit Wasser verdünnt und hierauf mit Zinnchlorürlösung versetzt, entsteht ein reichlicher weisser flockiger Niederschlag, aber keine besondere Färbung. Concentrirte reine Schwefelsäure löst es allmählig mit gelbbrauner Farbe auf, welche durch wenig chromsaures Kali zwar dunkler wird, ohne jedoch irgend eine violette Nüance anzunehmen.

Wird zur wässerigen Lösung des vorstehenden Präparats tropfenweise Aetznatronflüssigkeit zugesetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag wieder klar gelöst ist, die alkalische Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und der abgeschiedene Aether aus dem Wasserbade abdestillirt, so bleibt das reine Alkaloid in Gestalt einer farblosen, durchscheinenden Masse zurück. Diese letztere ist in Wasser unlöslich, sehr löslich aber in Wasser, dem ein wenig verdünnte Schwefelsäure zugesetzt worden. Diese Lösung schmeckt stark und rein bitter, wird durch Gerbsäurelösung reichlich weiss gefällt, ein Ueberschuss von Säure löst den Niederschlag nicht auf. Kalium-Quecksilberjodid-, Goldchlorid- und Platinchloridlösung, Jodtinctur und einfach-kohlensaures Kali bringen ebenfalls Niederschläge hervor. Zweifachkohlensaures Kali giebt einen weissen flockigen Niederschlag, welcher in der freien Kohlensäure etwas löslich ist, daher auch die schnell abfiltrirte Flüssigkeit beim Erwärmen sich trübt. Eine Auflösung von rothem Blutlaugensalz bewirkt einen reichlichen weisslichgelben Niederschlag, welcher beim Zusatze einer sehr verdünnten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd augenblicklich nicht gelbnet wird, wohl aber nach längerer Zeit. Eine durch verdünnte Schwefelsäure angesäuerte Lösung von jodsaurem Kali lässt sogleich die Lösung unverändert, nach längerer Zeit färbt sich aber das Gemisch schwach röthlich; damit geschütteltes Chloroform zeigt sich, nachdem es sich abgelagert hat, kaum wahrnehmbar geröthet. — Für dieses reine Bebeerin hat v. Planta die der obigen Formel entsprechende Zusammensetzung ermittelt, und Walz hat es als mit dem Buxin (in der Rinde und den Blättern von *Buxus sempervirens* vorkommend) identisch erkannt.

Reines
Bebeerin.

Benzinum.

(Benzin, Benzol, Phenin, Phenylhydrür oder Phenylwasserstoff.)



Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende, sehr leicht entzündliche Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem, mehr oder weniger unangenehm (je nach dem Ursprunge) Geruche, besitzt ein specif. Gewicht = 0,86—0,88 bei + 15° C., siedet zwischen 82 und 85° C., erstarrt bei + 3° C. Es ist in Wasser unlöslich, dagegen mit Weingeist, Aether, Oelen mischbar, löst Jod, Schwefel, Phosphor, Fette und Harze auf. Wird etwas davon in ein gleiches Volum oder mehr stärkster Salpetersäure (1,5) getropfelt, dann gelind erwärmt, durch Eintauchen des Reagircyinders in heisses Wasser, bis das Gemisch eine strohgelbe Farbe angenommen, und darauf Wasser zugefügt, so sammelt sich am Boden eine ölige Flüssigkeit

Charakteristische
Eigenthümlichkeiten.

(Nitrobenzin, Nitrophenyl, Mirbanöl) ab von charakteristischem Geruche nach ätherischem Mandelöl, welche daher auch den Namen künstliches Bittermandelöl (vgl. unter Oleum. Amygdal. aeth.) erhalten hat.

Theerbenzin.

Das Benzin wurde von E. Mitscherlich durch Destillation von Benzoesäurehydrat mit Aetzkalk, welcher letztere dabei in kohlen-sauren Kalk übergeht, (nämlich $\text{HO, C}^{12}\text{H}^8\text{O}^3 + 2\text{CaO} = 2\text{CaOCO}^2 + \text{C}^{12}\text{H}^6$) gewonnen, worauf sich auch dieser Name bezieht. Nachdem später A. W. Hofmann nachgewiesen, dass es in reichlicher Menge im Steinkohlentheeröl enthalten, wird es gegenwärtig fast ausschliesslich aus letzterem bereitet, doch ist in Folge der mannigfaltigen anderweitigen Gemengtheile des Steinkohlentheeröls die Darstellung von vollständig reinem Benzin auf diesem Wege sehr mühsam. Das Benzin des Handels entspricht daher auch sehr selten den vorstehenden Anforderungen bezüglich des specif. Gewichts, des Siedpunkts und des Erstarrungspunkts, und weicht mehr oder weniger davon ab. Der Siedpunkt des käuflichen Benzins variirt wohl zwischen 80 und 130° C., je mehr er dem ersteren sich nähert und je langsamer bei fortgesetzter Destillation er steigt, um so reicher ist die Waare an wirklichem Benzin, vorausgesetzt das gleichzeitige Zutreffen des oben beschriebenen Verhaltens gegen concentrirteste Salpetersäure. Der niedrige Siedpunkt allein entscheidet nicht, da noch zahlreiche Kohlenwasserstoffverbindungen existiren; deren Siedtemperatur niedriger ist als die des ächten Benzins, und ebenso auch das specif. Gewicht. Es müssen daher bei der Prüfung des käuflichen Benzins auf Aechtheit und Güte sämtliche drei Punkte (spec. Gew., Siedpunkt und Verhalten zu concentrirtester Salpetersäure) in Betracht gezogen werden, und zwar ganz besonders, wenn es sich um dessen Verwendung zur Bereitung von Mirbanöl und in weiterer Folge von Anilin handelt. Für die Bereitung von sogenanntem Fleckwasser (Brönner's Fleckwasser) leistet die sogenannte Petroleumnaphtha, deren specif. Gew. zwischen 0,70 und 0,80 schwankt und deren Siedpunkt unter + 100° beginnend nur langsam darüber hinaus steigt, dieselben Dienste und in der That enthalten auch manche zu diesem Zwecke in den Handel kommende Benzine zuweilen keine Spuren von wirklichem Benzin (vgl. Art. Petroleum).

Bismuthum. (Marcasita. Wismuth, Aschblei.)

Bi = 210 (Dumas). Aeq. = 70.

Charakteristische Kennzeichen.

Schweres (9,7—9,9), leicht schmelzbares (264° C.) Metall von grauröthlicher Farbe, blättrigem krystallinischem Gefüge, sehr leicht zerreiblich. Werden 2—3 Grmm. von dem Pulver in einem Kölbchen, worin zuvor etwa die fünffache Menge offic. reine Salpetersäure gegeben worden, allmählig eingetragen, so wird das Metall unter Auftreten von gelben Dämpfen rasch oxydirt und aufgenommen (ein weisser Rückstand würde auf Antimon oder Zinn hinweisen). Giesst man die klare Lösung in ein anderes Gefäss über, worin 60—100 C. C. Wasser enthalten sind, so entsteht sofort ein reichlicher weisser Niederschlag (α) (wesentliches Kennzeichen des Wismuths). Man lässt absetzen, giesst oder filtrirt die überstehende klare Flüssigkeit ab und giebt zu dem Filtrate einige Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure — die Mischung muss ungetrübt bleiben und auch nach längerer Zeit kein weisser Niederschlag sich bilden (Abwesenheit von Blei), und bei nachträglichem Zusatze von Salmiakgeist, wobei jedenfalls eine weisse Trübung eintritt, keine bläuliche Farbe annehmen (Abwesenheit von Kupfer). Die trübe ammoniakalische Flüssigkeit wird tropfenweise mit reiner Schwefelsäure versetzt, bis eine starke saure Reaction eingetreten, und nun Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen, bis nach dem Schütteln ein Uebermaass desselben sich kund giebt. Man filtrirt, erhitzt das Filtrat in einem Becherglase bis zum Sieden und fügt während dem kohlen-saures Natron bis zur stark alkalischen Reaction hinzu — die Flüssigkeit muss klar bleiben

(irgend ein Niederschlag würde auf die Anwesenheit von Metallen hinweisen, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht gefällt werden, z. B. Eisen, Zink, Nickel). Der oben erwähnte durch Wasser bewirkte weisse Niederschlag (α) wird in ein Platin- oder Porcellanschälchen eingespült, ebenso viel reine concentrirte Schwefelsäure hinzugegeben, als von den Metallpulver zur Prüfung genommen, und die Mischung erwärmt bis alle Salpetersäure ausgetrieben. Man lässt erkalten, verdünnt zunächst vorsichtig mit etwas Wasser, giebt dann ein bohnergrosses Stückchen schwefeligsaurer Natron hinzu und erwärmt unter Umrühren von Neuem bis der Geruch nach schwefeliger Säure nicht mehr wahrgenommen wird. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit 30—40 C. C. offic. reiner Salzsäure aufgenommen, die saure Mischung in einen kleinen Destillirkolben übergossen und letzterer mittelst eines durchbohrten Pfropfens und eines dreischenkeligen Dampfableitungsrohres mit einem als Recipienten dienenden weiten Reagircylinder, worin etwas Wasser enthalten, verbunden, doch so, dass der Schenkel des Dampfableitungsrohres etwa $\frac{1}{2}$ Zoll oberhalb der Wasseroberfläche ausmündet. Der Recipient selbst ist behufs der Abkühlung mit kaltem Wasser umgeben (vgl. Fig. 9). Man erwärmt den Inhalt des Kolbens über der Weingeistlampe mit untergelegtem Drathnetze bis zum Sieden und fährt damit fort, bis nahehin die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist. Man entfernt hierauf das Feuer, nimmt den Recipienten mit der Vorsicht hinweg, dass das Rohr nicht in die Flüssigkeit eintauche, und giesst den Inhalt in ein anderes Gefäss über, worin vorher ein gleiches Volum oder mehr klaren guten Schwefelwasserstoffwassers gegeben worden — bei Abwesenheit von Arsen in dem Wismuth bleibt die Mischung klar und farblos, gegenfalls färbt sich dieselbe gelb und allmählig entsteht ein flockiger gelber Niederschlag (Schwefelarsen).

Prüfung
auf Arsen-
gehalt.

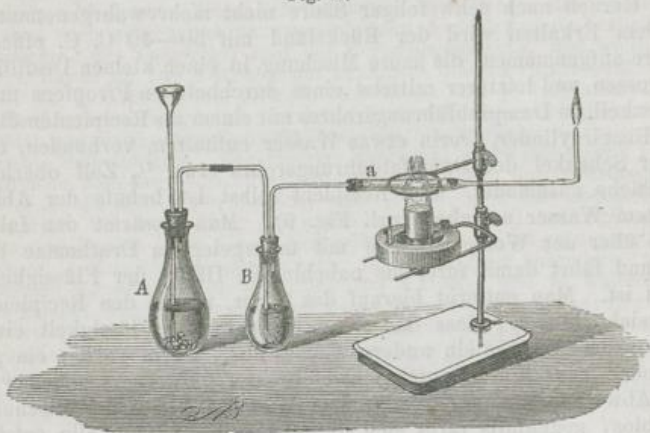
Das charakteristischste Kennzeichen des Wismuths auch in seinen Verbindungen (Legirungen) mit andern Metallen, besonders Zinn, Blei, Cadmium*, ist eben das Verhalten seiner mittelst Salpetersäure gewonnenen Lösung zu Wasser, wodurch, wenn die Säure in nicht allzugrossem Ueberschusse vorhanden ist, es in Gestalt eines weissen basischen Salzes abgeschieden wird, während das Zinn schon anfangs in die salpetersaure Lösung nicht übergeht, sondern als unlösliches Zinn-oxyd zurückbleibt, Blei und Cadmium aber auch nach Ausfällung des Wismuths durch Wasser in Auflösung verbleiben, allerdings nebst einem Theile dieses letztern. Wird die von dem Niederschlage abgessene oder abfiltrirte Flüssigkeit in einer Porzellanschale mit ächter Porzellanlasur bei mässiger Wärme bis zur Trockene verdunstet und der Rückstand dann mit heissem Wasser aufgenommen, so bleibt der letzte Rest des Wismuths zurück, während die anderen Metalle als salpetersaure Salze gelöst werden. Aus dieser letztern Lösung wird durch Schwefelsäure das Blei als schwefelsaures Bleioxyd, und nach dessen Abscheidung durch Absetzenlassen und Filtriren durch Aetzkalilauge das Cadmium als Cadmiumoxydhydrat abgeschieden. — Um in Legirungen aus Wismuth und Blei den Wismuthgehalt quantitativ zu bestimmen, lässt sich auch die Eigenschaft des Wismuths benutzen, aus der so weit als thunlich verdünnten salpetersauren Lösung durch Blei metallisch ausgefällt zu werden. Zu diesem Behufe wird ein abgewogener Theil von der Legirung in offic. reiner Salpetersäure gelöst, die Lösung mit schwacher Essigsäure (sogenanntem destillirten Essig) stark verdünnt, dann ein Streifen blanken Bleiblechs hineingesenkt und das Ganze verkorkt bei Seite gestellt. Nach 24 Stunden wird das Blech herausgenommen, das darauf abgeschiedene Wismuth mit einem Federbart und Wasser abgospült, in einem Filter gesammelt, mit ausgekochtem und wieder erkalteten reinem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.

Erkennung
in
Legirungen.

Leicht-
flüssige Me-
tallgemische

*) Legirungen aus Wismuth und den genannten Metallen in wechselnden Verhältnissen bilden die sogenannten leichtflüssigen Metallgemische, so das Newton'sche Metall (8 Wismuth, 5 Blei und 3 Zinn), bei $94,5^{\circ}$ C. schmelzend, das Rose'sche Metall (5 Wismuth, 3 Blei und 2 Zinn), bei $91\frac{2}{3}^{\circ}$ C. schmelzend; das Wood'sche Metall (15 Wismuth, 8 Blei, 4 Zinn, 3 Cadmium) bei 70° C. schmelzend. Wird dem Rose'schen Metall noch $\frac{1}{5}$ Quecksilber zugesetzt, so entsteht eine Legirung, welche, bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen fest, schon bei 55° C. schmilzt. Wird eine solche quecksilberhaltige Legirung mit Quarz- oder Glaspulver gemengt im Wasserstoffgasstrom erhitzt (Fig. 13), so sublimirt Quecksilber in den kälteren Theil der Röhre auf.

Fig. 13.



Bismuthum oxydatum flavum.
(Oxydum bismuthicum. Wismuthoxyd).

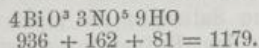
$\text{BiO}^3 = 234$.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Schweres blassgelbes Pulver, in einem trockenen Reagirylinder über der Weingeist- oder Gasflamme erhitzt, zunächst dunkler werdend, dann zu einer gelben Masse schmelzend ohne dabei saure oder farbige Dämpfe auszugeben; auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, sehr leicht schmelzbar und in Berührung mit der glühenden Kohle zu Metallkugeln reducirbar, welche nach dem Erkalten zerreiblich sind und durch Salpetersäure rasch oxydirt und aufgelöst werden. Wird in einem Reagirylinder etwas offic. reine Salpetersäure gelind erwärmt und dann von dem Präparate in kleinen Portionen eingetragen, so geht es rasch und vollständig in Lösung über; fährt man mit dem Eintragen fort, so lange es noch gelöst wird und verdünnt dann mit Wasser, so entsteht ein reichlicher weisser Niederschlag. Die von letzterem abfiltrirte Flüssigkeit muss beim Zusatze eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure klar bleiben (Abwesenheit von Blei); wird dieselbe Mischung nun durch Schwefelwasserstoffgas vollständig ausgefällt, darauf von Neuem filtrirt, das Filtrat bis zum Sieden erhitzt und während dem kohlensaures Natron behutsam bis zur alkalischen Reaction eingetragen, so darf keine weitere Fällung stattfinden (Abwesenheit von Zinkoxyd u. s. w.).

Bismuthum oxydatum subnitricum.

(Subnitras bismuthicus, Bismuthum hydrico-nitricum, Bismuthum nitricum praecipitatum, Magisterium Bismuthi.
Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd, Wismuthniederschlag.)



Sehr weisses, schweres Pulver, geruchlos, dem bewaffneten Auge schuppig-krystallinisch erscheinend, feuchtes Lackmuspapier röthend, in Berührung mit Schwefelwasserstoffwasser sich schwärzend. Wird etwas von dem Präparate in einem trockenen Reagircylinder allmählig erhitzt (jedoch nicht bis zum Schmelzen), so giebt es zunächst Feuchtigkeit, dann röthlichgelbe saure Dämpfe aus. Der Rückstand, mit etwas officineller reiner Salzsäure übergossen und erwärmt, wird aufgelöst zu einer Flüssigkeit, welche in viel Wasser gegossen eine reichliche weisse Trübung und Fällung erfährt.

Charakteristische Kennzeichen.

a. Salpetersäure: man verdünnt in einem weiten und geräumigen Reagircylinder etwa 10 C. C. officinelle reine Salpetersäure mit halbsoviel Wasser, erwärmt die Mischung über der Weingeistlampe bis zum Sieden und trägt nun eine starke Messerspitze voll von dem Präparate ein — die Lösung muss ohne Aufbrausen (Abwesenheit von kohlen-sauren Verbindungen) und vollständig (Abwesenheit unlöslicher Beimengungen, z. B. Schwerspath, Talk) vor sich gehen.

Prüfung auf Reinheit.

b. Schwefelsäure: man erwärmt die vorstehende klare Flüssigkeit weiter und trägt von dem Präparate in kleinen Portionen ein, solange es noch gelöst wird. Man verdünnt dann mit naehin dem 5fachen Volum reinen Wassers, filtrirt nach einiger Zeit klar ab, giesst von dem Filtrate die Hälfte in einen schmalen Reagircylinder über und lässt einen Tropfen reine concentrirte Schwefelsäure hineinfallen — es darf keine Trübung und auch nach längerer Zeit kein weisser Niederschlag sich zeigen, gegenfalls ist das Präparat höchst wahrscheinlich bleihaltig.

Um hierüber absolute Gewissheit zu erlangen, giesst man nach 24 Stunden die überstehende Flüssigkeit von dem Bodensatze, wenn ein solcher entstanden, klar ab, giebt zu letzterem etwas von einer verdünnten Lösung reinen Aetzkali's, so dass das Gemenge nach starkem Schütteln noch stark alkalisch reagirt, filtrirt nach einiger Zeit durch ein vorher genässtes Filter ab und versetzt das vollkommen klare Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser — bei Anwesenheit von Blei färbt es sich mehr oder weniger schwarz und allmählig sammeln sich schwarze Flocken (Schwefelblei) am Boden. — Man kann auch von vorn herein etwas von dem Präparate mit der genannten Aetzkallilösung übergossen, schütteln, nach einiger Zeit abfiltriren und zu dem Filtrate Schwefelwasserstoffwasser geben.

Prüfung auf Bleigehalt,

c. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt: man vertheilt die zweite Hälfte der in b. gewonnenen salpetersauren Flüssigkeit abermals in zwei Reagircylinder und giebt zu der einen Portion einen Tropfen von der Silbersalzlösung, zu der andern einen Tropfen von der Barytsalzlösung — in keinem Falle darf eine Trübung eintreten oder, wenn eine solche doch eintritt, so muss dieselbe beim Hinzugeben von wenig reiner Salpetersäure sofort wieder verschwinden (Abwesenheit von Chlor und von Schwefelsäure).

auf Chlor u. Schwefelsäure,

Die Prüfung auf Chlor und auf Schwefelsäure kann auch in folgender Weise ausgeführt werden: man giesst einen etwas weiten Reagircylinder zu $\frac{1}{3}$ voll mit einer Lösung von reinem kohlen-sauren Natron, erwärmt bis zum Sieden, trägt

dann etwa 1 Grmm. von dem Präparat ein, schüttelt und filtrirt nach kurzer Weile. Das klare Filtrat wird mit reiner Salpetersäure behutsam übersättigt, die Flüssigkeit in zwei Portionen getheilt und die eine mit Silbersalzlösung, die andere mit Barytsalzlösung geprüft.

auf Zink
u. s. w.,

d. Schwefelwasserstoff: man verdünnt in einem weiten Reagir-cylinder etwas offic. reine Salzsäure mit gleichviel Wasser, erwärmt bis zum Sieden und trägt von dem Präparate messerspitzenweise ein, solange es noch aufgenommen wird. Man verdünnt hierauf mit Wasser, filtrirt nach einiger Zeit, fällt das Filtrat durch Schwefelwasserstoffgas vollständig aus und filtrirt abermals. Das nun gewonnene Filtrat wird bis zum Sieden erhitzt und während dem kohlensaures Natron behutsam bis zur alkalischen Reaction eingetragen — es darf hierbei keine weitere Fällung erfolgen (Abwesenheit von Zink-, Magnesia- und Kalkverbindungen u. s. w.).

auf Arsen.

e. Prüfung auf Arsen: Die Prüfung des Wismuthniederschlages auf Arsengehalt, von einer Nichtbeobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln bei Verwendung von arsenhaltigem Wismuth zu dessen Darstellung herrührend (vgl. Chem. Apotheker b. 1867. S. 598), kann sehr rasch folgendermaassen ausgeführt werden. Man vermischt $\frac{1}{2}$ bis 1 Grmm. von dem Präparate mit der doppelten Menge gepulvertem reinen Weinstein, schüttet das Gemenge in ein Schälchen von Eisenblech, erhitzt über der Weingeist- oder Gaslampe behutsam, bis die Weinsäure verkohlt ist und lässt dann verglimmen — die Anwesenheit von Arsen giebt sich durch einen in letzter Instanz auftretenden unverkennbaren Knoblauchgeruch zu erkennen.

Die Prüfung auf Arsen kann übrigens auch mit der Prüfung auf Bleioxyd und Zinkoxyd verbunden werden. Zu diesem Behufe übergiesst man in einem Porzellanpfännchen oder Schälchen mit echter Porzellanglasur etwa 6 Grmm. von dem Präparate mit nahehin der 10fachen Menge Wasser, giebt 6 Grmm. reine Aetznatronlösung (1,34) hinzu und kocht eine Zeit lang. Man verdünnt hierauf mit Wasser, filtrirt durch ein vorher genässtes Filter und lässt Schwefelwasserstoffgas in das Filtrat einströmen oder giebt etwas Natriumsulphydratlösung hinzu. Es darf hierbei keine Fällung eintreten (eine schwarze Fällung würde auf Blei, eine weisse auf Zink hinweisen) und beim nachherigen vorsichtigen Uebersättigen mit reiner Salzsäure nur eine schwache weisse Trübung in Folge ausgeschiedenen Schwefels sich zeigen. Ein gelber Niederschlag in letzterem Falle würde kaum etwas anderes als Schwefelarsen sein können. Indem man denselben in einem Filter sammelt, mit reinem Wasser aussüsst, dann durch Uebergiessen des Filters mit erwärmtem, verdünnten Salmiakgeist aufnimmt, die Lösung in einem Schälchen verdunsten lässt, den Rückstand hierauf mit etwas Magnesit abreibt, Cyankalium zumischt, das Gemenge sehr scharf austrocknet und endlich in einem kleinen Kühlbehen (s. Fig. 7) erhitzt, kann Arsen daraus abgeschieden werden.

Noch unzweifelhafter kann ein etwaiger Arsengehalt des Wismuthpräparats erkannt und auch quantitativ bestimmt werden, wenn man in der Weise wie bei Prüfung des metallischen Wismuths nach derselben Richtung hin verfährt (vgl. S. 103). Man übergiesst zu diesem Behufe in einem Porzellanschälchen einige Gramme von dem Präparate mit soviel dreifach-gewässertem reiner Schwefelsäure (3 Th. conc. Säure auf 1 Th. Wasser), dass dadurch ein dünner Brei entsteht, erwärmt bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, lässt dann erkalten, giebt behutsam ein wenig Wasser und ein bohnergrosses Stückchen schwefligsaures Natron hinzu, erwärmt von Neuem bis der Geruch nach schwefeliger Säure vollständig verschwunden, lässt wiederum erkalten, nimmt den Rückstand mit 30–40 C. C. offic. reiner Salzsäure auf und unterwirft diese saure Mischung der Destillation, wie a. a. O. angegeben. Das Destillat wird mit Schwefelwasserstoffwasser geprüft. Ist nun hierbei als Beweis für die Anwesenheit von Arsen ein gelber Niederschlag entstanden, dessen Menge auch nicht sehr gering, daher eine quantitative Bestimmung wünschenswerth, so wiederholt man, um sicher zu sein, dass kein Arsen in

dem Destillationsrückstand zurückgeblieben, die Destillation noch einmal, nachdem man zuvor von Neuem nahehin so viel reine Salzsäure in den Destillirkolben gegeben, als das erste Destillat betrug. Man vermischt das zweite Destillat in gleicher Weise wie das erste mit Schwefelwasserstoffwasser und vereinigt, wenn abermals eine Reaction eingetreten, beide Mischungen. Man lässt das Schwefelarsen sich absetzen, giesst die überstehende saure Flüssigkeit behutsam ab, sammelt den Niederschlag in einem tarirten kleinen Filter, süsst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, lässt dann trocken werden und wägt. Das Gewicht mit 0,8 multiplicirt ergibt als Product die entsprechende Menge arseniger Säure und durch Multiplication mit 0,91 die entsprechende Menge Arsensäure. — Endlich kann zum qualitativen Nachweise des Arsens im Wismuthniederschlage auch ein einfacher Marsh'scher Apparat benutzt werden, doch ist es hierbei nöthig, zuvor die Salpetersäure und das Wismuth zu beseitigen (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. Seite 599).

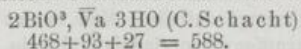
Um in einem als rein, d. h. als frei von fremden Stoffen befundenen Präparate erforderlichen Falls den Gehalt an Wismuthoxyd und Salpetersäure quantitativ festzustellen, verwendet man am Besten zwei besondere Portionen desselben und zwar die eine zur Bestimmung des Wismuthoxyds (α), die andere zur Bestimmung der Salpetersäure (β).

α) Man wägt von dem bei 100° C. getrockneten Präparate 2 Gramme in einem tarirten kleinen Platin- oder Porzellantiegel ab und erhitzt diesen über der Lampe mit doppeltem Luftzuge sehr allmählig bis nahe zum Glühen, jedoch nicht bis zum Schmelzen des Inhalts, erhält ihn dabei, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, lässt erkalten und wägt dann. Der Sicherheit wegen kann die Erhitzung und nachherige Wägung noch ein Mal wiederholt werden. War die Erhitzung ausreichend gewesen, so wird die zweite Wägung mit der erstern übereinstimmen.

β) Man bringt in einer Platin- oder Porzellanschale oder auch in einem Becherglase von passender Grösse 60 C. C. reines Wasser zum Kochen, fügt dazu zunächst 2 Grmm. krystallisirten Aetzbaryt und darauf 2 Grmm. von dem Präparate. Man kocht bis zur Hälfte ein, verdünnt von Neuem mit Wasser, filtrirt, süsst Gefäss und Filter sorgfältig mit heissem Wasser aus, entfernt aus dem Filtrate durch Einleiten von Kohlensäuregas und nachheriges Erwärmen den überschüssigen Baryt, filtrirt abermals, süsst Gefäss und Filter aus und fällt heiss mit verdünnter Schwefelsäure. Der schwefelsaure Baryt wird in einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, darauf scharf getrocknet und gewogen. Das Gewicht des schwefelsauren Baryts mit 2,157 dividirt oder durch 0,4635 multiplicirt ergibt die entsprechende Menge Salpetersäure. Das Fehlende nach Summirung des Wismuthoxyds und der Salpetersäure ist als Wasser in Rechnung zu bringen.

Bismuthum oxydatum valerianicum.

(Bismuthum hydrico-subvalerianicum, Valerianas bismuthicus. Basisch-baldriansaures Wismuthoxyd.)



Schweres, weisses Pulver von starkem Geruche nach Baldriansäure, im Wasser unlöslich, bei allmähligem Zusatze von Salz- oder Salpetersäure zu dem wässerigen Gemische unter Ausscheidung von öligem Baldriansäure sich lösend. Die eine und die andere Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser milchigweiss getrübt. Die abfiltrirte salpetersaure Mischung erleidet durch verdünnte Schwefelsäure und ebenso durch einen Tropfen Höllesteinlösung keine weitere Trübung, wird aber durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefällt. Zu einem Theile der abfiltrirten salzsauren Mischung setzt man mittelst eines Glasstabes ein wenig schwefelsaure Indiglösung zu und erwärmt — es darf keine Entfärbung stattfinden

Quantitative
analytische
Prüfung.

Charakteristische
Kennzeichen.

(Salpetersäure), ein anderer Theil wird mit einem Tropfen Chlorbaryumlösung geprüft — es darf keine Trübung eintreten (Schwefelsäure). Wird endlich der Rest des salzsauren Filtrates durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, abfiltrirt, dieses Filtrat mit kohlensaurem Natron übersättigt und erwärmt, so darf hierbei keinerlei Fällung (Zinkoxyd, Kalk, Magnesia) stattfinden.

Bromum. (Brom.)

Br = 80.

Charakteristische Kennzeichen.

Schwere (spec. Gew. fast 3) Flüssigkeit von tief rothbrauner Farbe, röthlichgelbe Dämpfe ausstossend, welche die Geruchs- und Athmungsorgane höchst unangenehm afficiren. An freier Luft auf Porzellan getropfelt ohne Rückstand verdunstend. In Wasser untersinkend und sich bei vollkommener Reinheit in 30—33 Th. desselben lösend zu einer rothgelben Flüssigkeit (Bromwasser, Aqua bromata, dessen spec. Gew. bei 15° C. = 1,0236), welche mit Aetzammoniakflüssigkeit tropfenweise versetzt farblos wird, unter Gasentwicklung (Stickgas). Aetzkalklösung bewirkt keine vollständige Entfärbung, weil etwas unterbromigsaures Kali entsteht, welches mit blassgelblicher Farbe gelöst bleibt.

Ermittelung der Reinheit.

Das im Handel vorkommende Brom ist nicht immer rein, es ist sehr häufig durch Bromkohlenstoffverbindungen (darunter auch Bromoform), welche die Löslichkeit in Wasser scheinbar verringern, durch Jod und Chlor verunreinigt. Behufs einer näheren Prüfung nach diesen Richtungen hin, wenn sie erfordert wird, kann man folgendermaassen verfahren.

a. Prüfung auf Chlor. Man giebt in einen tarirten kleinen Destillirkolben (vgl. S. 2, Fig. 2) etwa 10—15 C. C. von dem fraglichen Brome, destillirt aus dem Wasserbade, dessen Temperatur mit Zuziehung eines Thermometers regulirt wird, zunächst bei einer Temperatur nicht über 50° C. nahehin $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ C. C. ab und lässt erkalten. Man giebt zu dem Destillate tropfenweise von einer verdünnten Lösung von chlorfreiem Aetzkali oder Aetznatron, bis die Farbe verschwunden und eine alkalische Reaction eingetreten, lässt dann in einer kleinen Porzellanschale eintrocknen, zerreibt den Rückstand zu Pulver, mischt mit dem doppelten Gewichte chlorfreien rothen chromsauren Kali's und erhitzt die Mischung in einem Platinschälchen bis zum Schmelzen. Die erkaltete Masse wird in Stücke gebrochen, in eine kleine tubulirte Retorte, deren langer Hals bis in die Wölbung einer Vorlage reicht, worin etwas Wasser enthalten ist, eingetragen, hierauf mittelst eines kleinen Trichters höchst concentrirte Schwefelsäure eingegossen und die Retorte dann schnell mit einem Glasstöpsel verschlossen. Durch gelindes Erwärmen mittelst einer untergehaltenen Weingeistlampe wird die Einwirkung der Stoffe auf einander befördert. Es entwickelt sich ein dunkelrothgelber Dampf, welcher sich in der abgekühlten Vorlage zu einer ähnlich gefärbten Flüssigkeit condensirt, und bei Abwesenheit von Chlor reines Brom ist, gegenfalls aber gechlorte Chromsäure ($\text{Cr}^{\text{O}_3}_{\text{Cl}}$) beigemischt enthält. Man nimmt die Vorlage hinweg und giebt zu dem Inhalte tropfenweise Salmiakgeist in einigem Uebermaass. Ist nun ersteres der Fall, so erscheint die ammoniakalische Mischung farblos, in letzterem Falle aber durch einen Gehalt an chromsaurem Ammon gelb gefärbt.

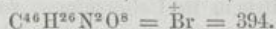
b. Prüfung auf Jod. Man verbindet den zuerst erwähnten Destillationsapparat mit einem neuen trockenen Recipienten, welchen man, wo möglich, mit Schnee oder Eis umgiebt und setzt, die Temperatur des Wasserbades auf 60 bis 65° C. erhöhend, die Destillation fort, bis nur noch wenig (etwa 1 C. C.) Brom in dem Kölbchen übrig ist. Das Destillat ist reines Brom und wird als solches aufbewahrt. Zu dem erkalteten Rückstande in dem Destillirkolben wird das 30fache Gewicht reines Wasser gegeben und das Kölbchen wohl verkorkt unter zuweiligem Umschütteln eine kurze Weile bei Seite gestellt. Man giesst hierauf von dem etwaigen Ungelösten in ein Becherglas ab und giebt Salmiakgeist bis zur alkalischen Reaction hinzu. Bei nicht ganz unbedeutendem Jodgehalt ent-

steht hierbei ein schwarzbrauner Niederschlag (Jodstickstoff), gegenfalls bleibt die Flüssigkeit klar und farblos. Man lässt in letzterem Falle etwas verdunsten, dann erkalten, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, versetzt mit etwas dünnem Stärkekleister, giebt einen Streifen blanken Zinkblechs hinein und stellt durch 12–24 Stunden bei Seite — bei völliger Abwesenheit von Jod bleibt das Gemisch ungefärbt, gegenfalls stellt sich nach kürzerer oder längerer Zeit zunächst eine gelbliche, dann röthliche und zuletzt blaue Färbung ein. Auch mittelst einer Auflösung von schwefelsaurem Morphin, wovon man etwas zu der sauren, stärkekleisterhaltigen Mischung zusetzt, kann man dasselbe erreichen.

c. Prüfung auf Bromkohlenstoffverbindungen. Wenn bei der Behandlung des Destillationsrückstandes mit Wasser (b) etwas ungelöstes zurückgeblieben, so giebt man dazu tropfenweise verdünnte Aetzkalklösung bis zur alkalischen Reaction — es muss hierbei alles klar und fast farblos sich lösen. Ein öligflüssiger Rückstand am Boden weist auf die Anwesenheit einer Bromkohlenstoffverbindung hin.

Brucium.

(Brucina. Brucin, Vomycin, Caniramin.)



Weisses, krystallinisches Pulver oder krystallinische Zusammenhängungen, geruchlos, von sehr bitterem Geschmacke. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es zunächst, verdampft theilweis, wird aber gleichzeitig zum grossen Theile zersetzt und verbrennt ohne Rückstand. Wird eine Probe davon in einem Reagircylinder mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, so wird es mit blassrosenrother Farbe gelöst. Mit offic. reiner Salpetersäure übergossen, wird es mit tiefrother Farbe aufgenommen, welche beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser allmählig in gelb übergeht; wird nun die gelbe Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt und darauf mit Zinnchlorürlösung versetzt, so geht die gelbe Farbe in das Tiefviolett über und behält auch diese Farbe bei weiterem Zusatze von Wasser bei; eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron bewirkt dieselben Farbewandelung, doch tritt hier allmählig Trübung ein, in Folge Ausscheidung von Schwefel. Durch diese charakteristische Reaction kann Brucin leicht von Strychnin, den Chinaalkaloiden und auch von Morphin unterschieden werden, welches letztere zwar ebenfalls durch Salpetersäure allmählig tief gelbroth gefärbt wird, aber die weitere Reaction mit Zinnchlorürlösung und mit unterschwefligsaurem Natron nicht zeigt, auch durch das Verhalten der farbigen salpetersauren Flüssigkeit gegen Salmiakgeist wesentlich von Brucin sich unterscheidet. Die rothe salpetersaure Brucinlösung wird durch Salmiakgeist blassgelb, die ähnliche Morphinlösung tief dunkelbraunroth. Salicin und Amygdalin zeigen zwar der concentrirten Schwefelsäure gegenüber ein dem des Brucin ähnliches Verhalten, erleiden aber andererseits durch Salpetersäure keine Färbung und sind ausserdem in ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln, besonders Wasser, sehr abweichend. Veratrin wird ebenfalls durch concentrirte Schwefelsäure geröthet, aber viel stärker und in ganz anderer Weise als Brucin, wird ausserdem durch offic. Salpetersäure nicht gefärbt, schmeckt auch nicht bitter, sondern brennend scharf.

Von Aether und Amylalkohol wird Brucin nur in geringer Menge aufgelöst, sehr reichlich dagegen von Weingeist (auch wasserfreiem, welcher von Strychnin kaum Spuren aufnimmt) und ganz besonders von Chloroform. Auch in Wasser ist Brucin verhältnissmässig nicht unbedeutend

Charakteristische Kennzeichen.

($\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{320}$ und darüber, je nach der Temperatur und der Beschaffenheit) löslich; diese Lösung schmeckt sehr bitter, reagirt alkalisch, wird durch Lösungen von Gerbsäure, Jod und Kalium-Quecksilberjodid gefällt, beim Hinzutropfen von concentrirter Schwefelsäure anfangs rosenroth, dann braunroth gefärbt. Aehnlich verhält sich offic. reine Salpetersäure, entweder unmittelbar oder beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser; wird die schliesslich gelb gewordene salpetersaure Mischung mit einer Auflösung von Zinnchlorür oder unterschwefligsaurem Natron versetzt, so tritt die oben erwähnte Farbenwandelung ein. — Mit einem Uebermaasse von offic. reiner Salzsäure erwärmt, erleidet Brucin keine Färbung (weiterer Unterschied von Veratrin). In officin. reine Salzsäure, welche mit der 5fachen Menge Wasser verdünnt ist, eingetragen und erwärmt, wird Brucin klar gelöst, und es tritt auch bei längerem Kochen der Lösung keine weisse Trübung ein, welche auf beigemengtes Salicin hinweisen würde.

Brucinsalze.

Noch reichlicher als von reinem Wasser wird Brucin von säurehaltigem Wasser gelöst, und ist Brucin in Ueberschuss, so wird die Säure dadurch neutralisirt. Die Brucinsalze sind mehrentheils leicht krystallisirbar, verhalten sich gegen concentrirte Schwefelsäure und offic. Salpetersäure wie das reine Brucin. Wird etwas von der Lösung eines Brucinsalzes mit dreifach-gewässerter Schwefelsäure (conc. Schwefelsäure, welche mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt ist) übergossen, so zeigt sich keine Färbung (selbstverständlich mit Ausnahme des salpetersauren Salzes), beim Zusatze von wenig aufgelöstem chromsauren Kali zu solcher Mischung tritt aber sogleich eine tiefrothgelbe Färbung ein. — Gegen Lösung von säurefreien, einfach- und doppelt-kohlensauren Alkalien verhalten sich Lösungen von Brucinsalzen ähnlich wie Lösung von Strychninsalzen, ebenso gegen wässrige Pikrinsäurelösung.

Cadmium. (Cadmium.)

Cd = 56.

Charakteristische Kennzeichen.

Ein schweres (specif. Gewicht 8,6) Metall, im Handel gewöhnlich in cylindrischen Stangen von der Dicke eines kleinen Fingers und darüber vorkommend, auf dem frischen Schnitte fast silberweiss, etwas härter als Zinn, leicht schmelzbar (360° C.) und verdampfbar. Wird ein Abschnitzel davon auf der Kohle in einem Grübchen mittelst des Löthrohrs erhitzt, so verbrennt es, wenn man die äussere Flamme darauf richtet, mit dunkelgelber Flamme und braunem Rauche, wobei die Kohle sich um die Probe herum mit einem gleichfarbigen Anfluge bedeckt. Es wird von offic. reiner Salpetersäure rasch oxydirt und vollständig gelöst (wesentlicher Unterschied von Zinn, welches oxydirt, aber nicht gelöst wird). Die Lösung mit Aetzammoniakflüssigkeit versetzt bleibt klar (Abwesenheit von Blei). Beide Lösungen, die saure und die ammoniakalische, werden durch Schwefelwasserstoff schön gelb gefällt (durchaus charakteristisch für Cadmiumlösung). Wird ein anderer Theil von der ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Kalilauge in Uebermaass versetzt, so fällt alles Cadmium in Form von weissem Cadmiumoxydhydrat aus, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit erleidet nun durch Schwefelwasserstoff keine weitere Fällung. Eine weisse Trübung würde auf Zink, welches in dem Cadmium des Handels selten fehlt, eine schwarze auf Blei hinweisen.

Cadmium oxydatum.

(Oxydum cadmicum. Cadmiumoxyd.)

CdO = 64.

Gelbbraunes, schweres Pulver, welches bei längerer Aufbewahrung in undichten Gefässen durch Aufnehmen von Kohlensäure allmählig gelblichweiss wird, nimmt aber beim Erhitzen in einem trockenen Reagircylinder über der Weingeist- oder Gasflamme die braune Farbe wieder an, schmilzt nicht und verdampft nicht. Es wird von erwärmter officineller verdünnter Schwefelsäure rasch und vollständig aufgenommen (Abwesenheit von Bleioxyd). Die Lösung ist farblos und wird durch einströmendes Schwefelwasserstoffgas sogleich schön gelb gefällt. Wird die trübe gelbe Mischung in zwei Hälften getheilt, dann zu der einen Portion Aetzammoniak in Ueberschuss zugefügt, die andere aber für sich allein erhitzt, so bleibt bei der ersten Probe der Niederschlag nach wie vor bestehen, verschwindet aber bei der zweiten wieder (wesentlicher Unterschied von dem gleichfarbigen Arsenniederschlage, welcher durch Aetzammoniak rasch gelöst, durch erwärmte verdünnte Schwefelsäure aber nicht zersetzt wird). Wird die nicht allzusaure Lösung nach vorgängigem Verdünnen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt, so darf das nachträglich erwärmte Filtrat durch kohlen-saures Natron in Ueberschuss nicht weiter getrübt werden. Das Gegentheil würde auf die Anwesenheit fremder Stoffe hinweisen, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden.

Charakteristische Kennzeichen.

Cadmium oxydatum sulfuricum.

(Sulfas cadmicus. Schwefelsaures Cadmiumoxyd.)

CdOSO³ + 3HO

104 + 27 = 131.

Schwere, klare, farblose Krystalle, welche fein zerrieben bis etwas über 150° C. erhitzt, alles Krystallwasser abgeben; in Wasser beim Erwärmen leicht und vollständig löslich zu einer schwach sauer reagirenden Flüssigkeit, worin Aetzammoniak beim Hinzutröpfeln eine weisse Trübung veranlasst, die bei weiterem Zusatze von Ammoniak wieder verschwindet, dann aber beim Hinzugiessen von Schwefelwasserstoffwasser mit schön gelber Farbe wieder erscheint. Salpetersaurer Baryt, ebenso auch Chlorbaryum, bringen in der wässerigen Lösung auch bei grösster Verdünnung eine weisse Trübung hervor. In Weingeist nicht löslich. — Die Reinheit, d. h. die Abwesenheit anderweitiger Basen, ergibt sich, wenn die durch Schwefelwasserstoffgas vollständig ausgefällte, verdünnte, wässrige Lösung, nachdem der gelbe Niederschlag abfiltrirt worden, durch kohlen-saures Natron im Ueberschuss keine weitere Fällung erleidet, auch beim Verdunsten und weiteren Erhitzen nichts Feuerbeständiges zurücklässt.

Erkennung und Nachweis der Reinheit.

Cadmium sulfuratum.

(Sulfuretum cadmicum. Schwefelcadmium.)

CdS = 72.

Zartes Pulver von schöner gelber Farbe, mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen sich nicht verändernd, in erwärmte officinelle verdünnte Schwefelsäure eingetragen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas vollständig in Lösung übergehend. Wird diese letztere nach vorgängiger

Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoffgas wiederum vollständig ausgefällt, so erleidet die vom gelben Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch kohlen-saures Natron im Ueberschuss keine weitere Fällung, hinterlässt auch beim Verdunsten keinen feuerbeständigen Rückstand.

*Cadmium-
gelb.*

Das Schwefelcadmium wird als Malerfarbe (Jaune brillant) benutzt, ist aber mit Bleiweiss ohne Beeinträchtigung der Farbe nicht mischbar, wohl aber mit Zink- und Barytweiss. Auch in der Feuerwerkerei wird es zur Erzeugung von blauem Feuer benutzt.

*Chlor-,
Brom- und
Jodecadmium*

Ausserdem werden noch die Verbindungen des Cadmiums mit Chlor (Cadmium chloratum, Chlorcadmium = $\text{CdCl} = 91,5$), mit Brom (Cadmium bromatum, Bromcadmium = $\text{CdBr} = 136$) und mit Jod (Cadmium iodatum, Jodecadmium = $\text{CdJ} = 183$) in der Photographie benutzt. Diese Präparate sind krystallinisch, farblos, in Wasser und auch in Weingeist sehr löslich. Die wässrige Lösung verhält sich gegen Aetzammoniak und Schwefelwasserstoff wie im Vorhergehenden von der wässrigen Lösung des schwefelsauren Cadmiumoxyds angegeben und unterscheiden sich untereinander zunächst durch verschiedenes Verhalten gegen Chlorwasser, wenn von letzterem zu etwas von der wässrigen Lösung des Präparats tropfenweis zugesetzt wird. Die Lösung des Chlorcadmiums lässt keine Veränderung wahrnehmen, die Lösung des Bromcadmiums färbt sich gelb, die Lösung des Jodecadmiums färbt sich braun.

Die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodecadmiums in Weingeist kann benutzt werden, um die genannten Verbindungen durch Wechselzersetzung unter Anwendung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd zu bereiten. 10,5 Gewichtstheile durch Erhitzung bis auf 150°C . vollkommen entwässerten schwefelsauren Cadmiumoxyds werden im ersteren Falle mit 12 Gewichtsth. krystallisirten Chlorbaryums, im zweiten Falle mit 12 Gewichtsth. Bromkalium, im dritten mit $16\frac{1}{2}$ Gewichtsth. Jodkalium und wenigem Wasser zu einem feinen Brei zerrieben und dieser nach einiger Zeit mit höchstrectificirtem Weingeiste ausgezogen. Die filtrirte weingeistige Flüssigkeit hinterlässt beim Abdampfen die betreffenden Verbindungen krystallisirt.

Calcaria.

(*Calcaria usta*. Aetzkalk, gebrannter Kalk.)

*Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.*

Mehr oder weniger dichte, weisse oder grauweisse Masse, wesentlich aus Calciumoxyd oder Kalkerde ($\text{CaO} = 28$) bestehend, wovon ein Bruchstückchen auf dem Oehre des Platindraths in der äusseren Löthrohrflamme erhitzt mit intensivem weissen Lichte erglüht, sonst aber keine Veränderung erleidet. Zerrieben und mit Wasser geschüttelt wird, je nach der Quantität des Wassers und der Reinheit des Präparats, mehr oder weniger davon gelöst und giebt filtrirt eine Flüssigkeit, welche stark alkalisch reagirt, überhaupt alle Eigenschaften besitzt, die das Kalkwasser charakterisiren (vgl. u.). Zerrieben und in verdünnte Salzsäure eingetragen wird Kalk ohne erhebliches Aufbrausen mehr oder weniger vollständig aufgenommen; je geringer der Rückstand (Thon und Sand), desto reiner ist der Kalk (z. B. gebrannter Marmor oder gebrannte Austernschalen). Die filtrirte Lösung bleibt beim Zusatze von Gypswasser ungetrübt, wird aber nach vorgängigem Zusatze von aufgelöstem essigsäuren Kali oder Natron durch Kleesäurelösung reichlich gefällt. Erleidet die durch Kleesäure ausgefällte und nach einiger Zeit abfiltrirte Flüssigkeit bei nachherigem Zusatze von verdünnter Aetzatron- oder Aetzkalklösung in Ueberschuss abermals eine Fällung, so ist der Kalk magnesiahaltig und zwar um desto reicher daran, je reichlicher der Niederschlag.

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

Kalkwasser.

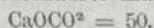
Das Kalkwasser enthält zuweilen ausser Kalk auch etwas Kali, wenn nämlich zu dessen Bereitung, wie mehrentheils der Fall, gebrannter roher Kalkstein, durch Brennen von thonigem Kalkstein gewonnen, verwendet worden. Um solchen Kaligehalt erforderlichen Falls zu erkennen, lässt man eine nicht zu kleine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

Prüfung auf Kaligehalt.

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

Calcaria carbonica.*)

(Carbonas calcicus, Calcaria carbonica pura v. praecipitata.
Kohlensaurer Kalk.)



Rein weisses Pulver, dessen kleinste Theilchen unter dem Mikroskop betrachtet die rhomboëdrische Kalkspathform darbieten, geschmack- und geruchlos, befeuchtetes Curcumapapier nicht bräunend; dies geschieht aber sogleich, wenn etwas davon auf dem Oehre des Platindraths in der äusseren Flamme des Löthrohrs erhitzt und nach dem Erkalten mit dem befeuchteten Papier in Berührung gebracht wird. In Wasser unlöslich, aber vollständig und unter Aufbrausen löslich, wenn etwas davon in erwärmte verdünnte Essigsäure eingetragen wird. Die saure Lösung wird durch Kleesäure augenblicklich gefällt, nicht aber durch Gypslösung (Unterschied von kohlen saurem Baryt und Strontian), ebenso auch nicht durch Aetzammoniak (Unterschied von Thonerde), Aetzkalklösung (Unterschied von Magnesia) und Schwefelwasserstoffwasser weder vor noch bei nachträglichem Zusatze von kohlen säurefreiem Aetzammoniak.

Charakteristische Kennzeichen.

Arzneilich wird der kohlen saure Kalk mehrentheils in der Form von präparirten Austerschaalen (Conchae praeparatae, Calcaria carbonica animalis) angewandt und kommt zu diesem Zwecke als weisse, leicht zerreibliche Plätzchen oder auch als weisses Pulver in dem Handel vor. Mit bewaffnetem Auge betrachtet erweist sich dieser kohlen saure Kalk als aus perlmutterglänzenden Schüppchen bestehend und unterscheidet sich hierdurch wesentlich von präparirter Kreide. Es ist ebenfalls geruch- und geschmacklos, nimmt aber beim Erhitzen auf Platinblech vorübergehend eine graue Farbe an, verhält sich übrigens auf dem Oehre

Conchae praeparatae.

des Platindrathes wie im Vorhergehenden vom präcipitirten kohlen-sauren Kalk angegeben. Von erwärmter Essigsäure wird es unter Aufbrausen und Zurücklassung eines geringen Rückstandes aufgenommen. Die filtrirte Lösung wird durch aufgelöste Kleesäure reichlich gefällt, nicht aber durch Gypswasser; Schwefelwasserstoffwasser darf ebenfalls weder Färbung noch Fällung darin veranlassen. Der bei Behandlung mit erwärmter Essigsäure ungelöst gebliebene geringe Antheil wird bei nachträglicher Behandlung mit officineller reiner Salzsäure aufgenommen, und nur sehr wenig flockige, organische Substanz bleibt zurück. Die mit Wasser verdünnte und filtrirte salzsaure Flüssigkeit darf ebenfalls weder durch Gypswasser, noch durch Schwefelwasserstoffwasser die geringste Trübung erleiden. Wird die schwefelwasserstoffhaltige Mischung nachträglich mit Ammoniak übersättigt, so entsteht wohl allmählig ein geringer grünlichschwarzer Niederschlag (phosphorsaurer Kalk mit Schwefeleisen gemengt).

*Creta
praeparata.*

Die sogenannte Schlämkreide, *Creta praeparata*, ist ebenfalls kohlen-saurer Kalk, kann aber leicht mancherlei theils absichtliche, theils zufällige fremde Zuthaten enthalten. Sie ist um so reiner, je geringer der Rückstand bei Behandlung mit officineller reiner Salzsäure und je geringer die Trübung beim Vermischen dieser Lösung mit Aetzammoniak in Ueberschuss. Die saure salzsaure Lösung darf beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers weder unmittelbar noch nach längerer Zeit eine Fällung erleiden und ebenso auch nicht die ammoniakalische Mischung nach vorgängigem Filtriren. Mit der Schlämkreide in der Zusammensetzung und dem chemischen Verhalten übereinstimmend sind der Wienerkalk, Bologneserkalk, das Marmorweiss.

Kalkstein.

Der gemeine Kalkstein, welcher hauptsächlich zur Darstellung des in vielfacher Beziehung so überaus wichtigen gebrannten Kalkes dient, besteht im Wesentlichen auch aus kohlen-saurem Kalk, enthält aber nebenbei noch manche andere Mineralsubstanzen (Kieselsäure, Phosphorsäure, Thon, Magnesia, Eisen- und Manganoxyd), welche bei dessen Verwendung zu technischen und industriellen Zwecken mehr oder weniger in Betracht kommen, daher auch in vielen Fällen eine vorgängige, wenn auch mehrentheils nur approximative Analyse des Kalksteins wünschenswerth sein kann. Man verwandelt zu diesem Behufe einzelne Bruchstücke des Minerals in das feinste Pulver, trocknet es bei 100° C., wägt in einem Becherglase 4 Grmm. davon ab, übergießt mit 10 Grmm. Wasser und fügt dann allmählig unter Umrühren mit einem Glasstabe 20 Grmm. officinelle reine Salpetersäure (1,18) hinzu. Man lässt hierauf in mässiger Wärme eintrocknen, nimmt dann mit Wasser, dem man einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt, auf und filtrirt durch ein doppeltes Filter von je gleichem Gewichte. Man spült alles Ungelöste mit reinem Wasser in das Filter ein, süsst mit Wasser solange aus, bis das Abfließende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet bei 100° C. und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Dieses Ungelöste besteht aus den kieselligen und thonigen Gemengtheilen, nebst nahehin allem Eisen- und Manganoxyd, des Kalksteins. — Die salpetersaure Lösung wird in ein Platinschälchen gegossen, nach Zusatz von 4 Grmm. reiner concentrirter Schwefelsäure eingetrocknet und der Rückstand zuletzt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit klarer, gesättigter Gypslösung aus einem tarirten Gefässe übergossen, eine Zeit lang digerirt, darauf das Ungelöste in einem Filter gesammelt, Schaale und Filter mit derselben Gypslösung ausgesüsst, bis das Abfließende auf Lackmuspapier nicht mehr sauer reagirt, dann getrocknet, endlich der trockene Filterinhalt schwach gegläht und gewogen. Es ist wasserleerer, schwefelsaurer Kalk, dessen Gewicht durch 1,36 getheilt die entsprechende Menge kohlen-sauren Kalks ergibt. — Das wässerige Filtrat enthält alle Magnesia in der Form von schwefelsaurer Magnesia und ausserdem so viel schwefelsauren Kalk, als der Menge der verbrauchten Gypslösung entspricht. Man lässt in dem tarirten Platinschälchen eintrocknen, erhitzt zuletzt eine Zeit lang bis nahe zum schwachen Glühen, lässt erkalten und wägt. Das Uebergewicht der Schaale ergibt nach Abzug des Gehalts der verwandten Gypslösung an wasserleerem, schwefelsaurem Kalk ($\frac{1}{400}$) das Gewicht der schwefelsauren Magnesia (mit Spuren von Alkali und Phosphorsäure) und dieses durch Division mit 1,43 die entsprechende Menge kohlen-saurer Magnesia (H. Schwarz).

*) Die neueste österreichische Pharmakopöe (1869) gebraucht für das betreffende Präparat anstatt der von der früheren Pharmakopöe ebenfalls adoptirten obigen Bezeichnung die Bezeichnung Calcium carbonicum, und so, nach gleichem Princip verfahren, in den übrigen Fällen (jedoch keineswegs consequent durchgehend) bei Bezeichnung der aufgenommenen Verbindungen von Erd- und Alkalimetallen, so z. B. Kalium sulfuricum, Magnesium sulfuricum. Es ist diese Nomenclatur zwar adäquat den bisher von vielen Pharmakopöen recipirten Benennungen Ferrum sulfuricum, Cuprum sulfuricum etc., wohl aber keinesweges um solcher Consequenz willen, sondern mehr gewissen modernen chemischen Anschauungen zu Liebe befolgt worden. Zweckmässiger wäre es nach meinem Dafürhalten gewesen, umgekehrt zu verfahren, d. h. der Benennung Ferrum sulfuricum die Bezeichnung Ferrum oxydulatum sulfuricum und der Benennung Cuprum sulfuricum die Bezeichnung Cuprum oxydatum sulfuricum u. s. w. zu substituiren. Ich kann mich mit der befolgten Namenänderung nicht einverstanden erklären, denn, auch abgesehen davon, dass hierdurch die ohnehin schon übermässige Anzahl vorhandener wissenschaftlich klingender Synonyme für officinelle chemische Präparate noch eine weitere Zunahme erfahren, ich halte es nicht für angemessen, bei Abfassung einer Pharmakopöe ohne zwingende Nothwendigkeit auf Grund vergänglicher hypothetischer Theorien in der Nomenclatur Veränderungen vorzunehmen, welche vielleicht nach Verlauf weniger Jahre von dem eigenen Urheber schon nicht mehr als zutreffend erkannt werden. Eine Pharmakopöe ist ja doch kein Lehrbuch, sondern ein Gesetzbuch, darf sich nur an das factisch Nachweisliche halten, muss daher jede verfängliche und noch mehr jede mehrdeutige Bezeichnung und alle Inconsequenz möglichst vermeiden. Synthetisch und analytisch nachweislich ist z. B. die Richtigkeit der Bezeichnung Calcaria carbonica, kohlenaurer Kalk, nicht aber die der Bezeichnung Calcium carbonicum, kohlenaurer Calcium, Mehrdeutig und unbestimmt sind z. B. die Bezeichnungen Ferrum phosphoricum und F. sulfuricum; inconsequent z. B. sind die Bezeichnungen Ferrum lacticum und Malas Ferri, ferner Alumina hydrica und Magnesium hydrico-oxydatum (anstatt, dem erstern Namen entsprechend, Magnesia hydrica), Kalium sulfuricum und Kalium hydrico-oxydatum (anstatt Kalium hydricum); eine gleiche Inconsequenz ist es ferner, die citronsaure Magnesia an einem Orte als Magnesium citricum, an andern als Magnesia citrica zu bezeichnen. In allen Fällen, wo ein Nomenclaturprincip für eine Pharmakopöe Schwierigkeiten und praktische Unmöglichkeiten in Betreff der allgemeinen Durchführung darbietet, halte ich es für angemessen, es beim Alten zu lassen und nur da Aenderungen zu treffen, wo die eine oder die andere bisher übliche Bezeichnung bewiesener Maassen entweder factisch Falsches oder Zweideutiges einschliesst, so z. B. bei Hydrargyrum iodatum flavum, welche falsche und gleichzeitig auch zweideutige Bezeichnung der fünften Ausgabe der österreichischen Pharmakopöe auch in die neue übergegangen ist. Wie gesagt, eine Pharmakopöe soll kein Lehrbuch sein (daher Vorschriften zur Bereitung chemischer Präparate auch darin überflüssig), sondern ein Gesetzbuch für Apotheker und Aerzte, welches nur die Praxis vor Augen hat und auf das Sorgfältigste Alles vermeiden muss, was missverstanden oder auch ausserhalb der Grenzen des Landes, für welches das betreffende Buch zunächst bestimmt ist, irgendwie verschiedendartig sein könnte. So halte ich z. B. in beiden Beziehungen Calcaria chlorata für besser als Calcaria hypochlorosa (Ph. bor.) und als Calcium hypochlorosum (Ph. austr.), ferner Cerussa für besser, richtiger und allgemeiner verständlich als Plumbum carbonicum, Alumen kalinum für praktisch besser als Aluminio-Kalium sulfuricum cryst., wie bei consequenter Durchführung des adoptirten Nomenclaturprincipis der Kalkalaun hätte bezeichnet werden müssen, Kali sulfuricum für thatsächlich begründeter und in pharmakologischer Beziehung praktischer als Kalium sulfuricum, welches dem Namen Kalium sulfuratium so nahe verwandt, während pharmakodynamisch beide Körper soweit von einander abstehen u. s. w.

Die pharmakologische chemische Nomenclatur betreffend.

Calcaria hypochlorosa cruda.

(Hypochloris calcicus crudus, Calcaria chlorata. Roher unterchlorigsaurer Kalk, Chlorkalk, Bleichkalk.)

Krümeliges, weisses Pulver von eigenthümlichem, schwach chlorähnlichem Geruche, welcher aber sehr stark hervortritt, wenn irgend eine verdünnte Säure oder die Lösung eines sauren Salzes (z. B. Alaun) damit in Wechselwirkung gebracht wird. In Wasser nur theilweise löslich. — Es ist ein Gemenge aus Kalkhydrat, Chlorcalcium und unterchlorigsaurem Kalk, beide letzteren in dem Verhältnisse von je einem Aequivalent

Charakteristische Kennzeichen.

(also $\text{CaCl} + \text{CaOClO}$). Der unterchlorigsaure Kalk bedingt im Wesentlichen die Wirksamkeit, daher je höher der Gehalt, d. h. desto geringer der Gehalt an Kalkhydrat, desto besser¹). Die Ermittlung geschieht am zweckmässigsten mittelst

Bestimmung
des
wirksamen
Chlors.

schwefelsauren Eisenoxyduls. Man bereitet sich eine Lösung von $15\frac{1}{2}$ Decigrmm. krystallinischem schwefelsauren Eisenoxydul (wie man solches durch Fällung einer mittelst offic. verdünnter Schwefelsäure und Eisenfeile unmittelbar bereiteten wässerigen Lösung des Salzes durch höchstrectificirten Weingeist erhält) in 30 Grmm. (oder 30 C. C.) destillirtem

Fig. 14.



Wasser, zu welchem nach gescheneher Lösung noch 10 bis 12 Grmm. officinelle reine Salzsäure zugefügt worden. Andererseits wägt man 100 Decigrmm. (= 10 Grmm.) von dem zu prüfenden Chlorkalk ab, zerreibt denselben in einem Mörser mit Ausguss mit Wasser fein, giesst dann die trübe Mischung in ein tarirtes Glas (oder in einen mindestens 200 C. C. fassenden und in 100 oder 200 Volumtheile getheilten Messcylinder mit Stöpsel und Ausguss, Fig. 14) und spült den Mörser nachträglich mit soviel Wasser nach, dass das Gewicht des Ganzen 1000 Decigrmm. (= 100 Grmm.) betrage (oder dass der Messcylinder bis zum obersten Theilstriche gefüllt sei). Man schüttelt das Ganze wohl um, lässt ein wenig absetzen und setzt von dieser Lösung zu der vorerwähnten Eisenoxydullösung allmählig und unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe soviel zu, als erforderlich ist, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd überzuführen. Ob dies geschehen, ermittelt man dadurch, dass man von Zeit zu Zeit mittelst des zum Umrühren dienenden Glasstabes etwas von der Mischung mit einem der auf einer Glastafel oder Porzellanplatte verbreiteten Tropfen von einer verdünnten (1:100) Lösung von Kalium-Eisencyanid (rothes Blutlaugensalz) zusammenbringt — so lange hierbei noch eine Bläuung eintritt, ist die Oxydation noch unvollendet, und es muss von der Chlorkalklösung noch weiter hinzugesetzt werden. Nachdem die vollständige Oxydation erreicht worden, wägt oder liest man ab, wieviel zu diesem Zwecke von der Chlorkalklösung dem Gewichte oder dem Volum nach nöthig gewesen und erfährt durch Division der in Decigrammen ausgedrückten Gewichtsmenge (oder des verbrauchten Volums) dieser letztern durch 10 (oder durch 20, wenn der Messcylinder nicht in 100, sondern in 200 Raumtheile getheilt ist) sogleich das Gewicht des verbrauchten Chlorkalks in Decigrmm. ausgedrückt, dessen Gehalt an wirksamem Chlor = 2 Decigrmm. ist, insofern nämlich $15\frac{1}{2}$ Decigrmm. krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul zur Verwandlung in Oxyd genau 2 Decigrmm. Chlor bedürfen²).

Anm. 1. Die Wirksamkeit des unterchlorigsauren Kalks als bleichendes und Miasmen zerstörendes Mittel ist bei gleichzeitiger Anwendung einer Säure gleich der eines gleichen Gewichts freien Chlors (nämlich:

$$\text{CaCl} + \text{CaOClO} + 2 \text{ Säure} = 2 [\text{CaOSäure}] + \overset{71}{2 \text{ Cl}},$$

daher man auch letzteres für den ersteren setzen kann. Bei dem im Handel vorkommenden Chlorkalk schwankt aber dieser Gehalt nicht selten zwischen 20 und 30%, kann auch zuweilen je nach dem Alter und der Aufbewahrungsweise des

Präparats weit darunter herabsinken, und es lassen daher auch die verschiedenen Pharmakopöen einen weiten Spielraum zu. — Im Handel versteht man unter chlorimetrische Grade gewöhnlich, wieviel Gewichtstheile wirksamen Chlors in 100 Gewichtsth. Chlorkalk enthalten sind. Die französischen chlorimetrischen Grade haben jedoch eine andere Bedeutung. Sie bedeuten wieviel Liter Chlorgas 1 Kilogramm. des betreffenden Chlorkalks bei der Temperatur von 0° und dem Luftdrucke von 760 Millim. zu liefern vermag. 32 Grade in der erstern Bedeutung entsprechen 100 Graden in der letztern.

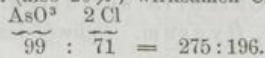
Chlori-
metrische
Grade.

Ann. 2. Das Aequiv. des krystallinischen schwefelsauren Eisenoxyduls ($\text{FeOSO}^3 7\text{HO}$) ist nämlich $28 + 8 + 40 + 63 = 139$ und erfordert zur vollständigen Oxydation $\frac{1}{2}$ Aeq. Sauerstoff = 4, welchem in dieser Beziehung $\frac{1}{2}$ Aeq. Chlor = 17,75 gleichwerthig ist, folglich $139 : 17,75 = 15,5 : 2$. — Bei Ausführung des Versuchs in der oben beschriebenen Weise wird der grössere Theil der Chlorkalklösung noch übrig sein, man kann daher den Versuch leicht noch ein- oder zweimal wiederholen und so das erste Ergebniss controliren.

Anstatt des Eisenoxydulsalzes als chlorabsorbirendes Mittel kann auch arsenige Säure benutzt werden. Sowie ersteres durch Chlor in Oxydsalz übergeführt

Chlori-
metrische
Prüfung mit
arseniger
Säure

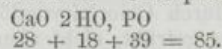
$$\begin{array}{r} 99 \\ 71 \end{array}$$
 wird, so die arsenige Säure in Arsensäure, nämlich $\text{AsO}^3 + 2\text{HO} + 2\text{Cl} = 2\text{HCl} + \text{AsO}^3$. 556 Gewichtsth. Eisenvitriol = 4 ($\text{FeOSO}^3 7\text{HO}$) sind somit 99 Gewth. arseniger Säure (= AsO^3) in dieser Beziehung gleichwerthig, und 15,5 Decigrmm. Eisenvitriol entsprechen 2,8 Decigrmm. arseniger Säure oder 252 Decigrmm. (= 25,2 Grmm.) der offic. Lösung von arsenigsaurem Kali ($\frac{1}{100}$ arsenige Säure enthaltend). Um nun mit Hilfe dieser letztern die Prüfung auszuführen, wägt man in einem Setzkölbchen oder Becherglase von passender Grösse 25,2 Grmm. Kali arsenicosum solutum (Ph. Bor.) ab, macht mit Salzsäure stark sauer, färbt dann durch einige Tropfen Indigolösung blau und fügt unter Umschütteln oder Umrühren von einer abgewogenen oder abgemessenen Menge der in oben beschriebener Weise bereiteten Lösung des fraglichen Chlorkalks hinzu, bis die bläuliche Färbung zu verschwinden beginnt, was ein Zeichen ist, dass alle arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt, die Prüfung somit vollendet ist. — Die Ph. Austr. (1869) fordert, dass 1 Grmm. (1000 Milligrmm.) officinellen Chlorkalkes mehr als hinreichend sein soll, um 275 Milligrmm. in verdünnter Salzsäure gelöste arsenige Säure in Arsensäure zu überführen, der officinelle Chlorkalk folglich in 1000 Gewichtsth. mindestens 200 Gewichtsth. (also 20%) wirksamen Chlors enthalte, denn



Um dieses zu controliren, schreibt die genannte Pharmakopöe vor, 1 Gramm (1000 Milligrmm.) des fraglichen Chlorkalks mit der 100fachen Menge Wasser zu zerrühren, hierzu eine Auflösung von 275 Milligrmm. arseniger Säure in verdünnter Salzsäure zuzugeben und endlich zu dieser Mischung 2–3 Tropfen schwefelsaure Indigolösung (1 Th. sehr trockenen fein zerriebenen Indigos auf 4 Th. reiner concentrirter Schwefelsäure und Verdünnen mit 9 Th. Wasser nach 5–6 Tagen) zuzusetzen. Bei richtiger Beschaffenheit des Chlorkalks muss die blaue Farbe in eine grüne oder gelbbraune übergehen. — Ph. Bor. und Germ. fordern nur einen Gehalt von mindestens 10% wirksamen Chlors; dies ist aber offenbar zu niedrig gegriffen.

Calcaria hypophosphorosa.

(Hypophosphis calcicus. Unterphosphorigsaurer Kalk.)



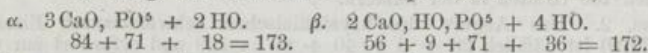
Trockene, farblose, durchscheinende Krystalle oder weisses, krystallinisches Pulver, geruchlos. Wird eine kleine Probe davon in einem trockenen Reagireylinder über der Weingeistflamme erhitzt, so verknistert es und giebt leicht entzündliche phosphorige Dämpfe aus; der Rückstand erscheint nach dem Erkalten röthlich gelb. In Wasser reichlich löslich, nicht in Weingeist. Die wässrige Lösung wird nach grosser Verdünnung

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

durch verdünnte Schwefelsäure nicht getrübt, wohl aber durch Kleesäure und durch Höllesteinlösung. Der letzte Niederschlag, anfangs weiss, wird bald schwarz, besonders beim Erwärmen.

Calcaria phosphorica.

(Phosphas calcicus. Phosphorsaurer Kalk.)

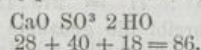


Charakteristische Kennzeichen.

Weisses, erdiges (α) oder aus zarten weissen Blättchen bestehendes (β), geruch- und geschmackloses Pulver, beim Erhitzen in einem trockenen Reagireylinder Wasser abgebend (präparirte weiss gebrannte Knochen oder weiss gebranntes Hirschhorn geben kein oder nur Spuren von Wasser ab), sonst aber unveränderlich; mit einer verdünnten Lösung von Höllestein übergossen sich schön dottergelb färbend. Die Verbindung α (Calcium phosphoricum Ph. Austr.) zeigt diese Reaction sowohl vor als auch nach dem Glühen; die Verbindung β zeigt die Reaction nach dem Glühen nicht mehr, da sie hierdurch in pyrophosphorsauren Kalk ($2\text{CaO}, \text{bPO}^5$) übergeführt worden, welcher mit Höllesteinlösung weisses pyrophosphorsaures Silberoxyd liefert. Beide Verbindungen sind in Wasser unlöslich. Setzt man zu dem wässerigen Gemische tropfenweise Salpetersäure zu, so wird das Pulver ohne Aufbrausen (gebrannte Knochen brausen auf) leicht und vollständig gelöst. Die Lösung darf durch Gypswasser weder bald noch nach einiger Zeit eine Trübung erleiden (Abwesenheit von Baryt- und Strontiansalz), und wird dieselbe mit einer Auflösung von essigsaurem Natron versetzt, das Gemisch, wenn nöthig, filtrirt, so entsteht darin durch Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung, durch Kleesäurelösung aber eine reichliche weisse Trübung (Nachweis des Kalks).

Calcaria sulfurica.

(Sulfas calcicus, Gypsum. Schwefelsaurer Kalk, Gyps.)



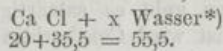
Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, durchsichtige, rhomboëdrische, blättrige (Marienglas) oder säulenförmige (Gypsspath) Krystalle oder faserig-krystallinische (Fasergyps) oder körnig krystallinische (Alabaster) Massen oder feines weisses Pulver (gemahlener Gyps), oder Krystallmehl (gefällter schwefelsaurer Kalk*), beim Erhitzen in einem trockenen Reagireylinder Wasser abgebend, sonst aber unveränderlich. Mit Wasser gekocht wird das Pulver mehr oder weniger vollständig gelöst, je nach der Wassermenge; bei Anwendung der 500fachen Wassermenge darf kaum etwas zurückbleiben (Abwesenheit unlöslicher Beimengungen, z. B. Schwerspath). Die klare oder klar filtrirte Lösung ist neutral, wird durch Chlorbaryumlösung und durch Kleesäurelösung augenblicklich weiss getrübt, nicht aber durch Schwefelwasserstoffwasser, weder vor noch nach dem Zusatze von etwas Salzsäure.

*) Solcher künstlich, durch Fällung einer Auflösung von Chlorcalcium mittelst verdünnter Schwefelsäure, dargestellter schwefelsaurer Kalk kommt im Handel unter dem Namen Pearl hardening vor und wird bei der Papierfabrikation als Zusatz zum Ganzzeug angewandt (vgl. Dingler's Journ. Bd. 189. S. 391).

Calcium chloratum.

(Chlorethum calcicum, Calcaria muriatica. Chlorcalcium, salzsaurer Kalk.)



Sehr hygroskopisches, krümeliges, weisses Pulver oder, wenn geschmolzen, durchscheinende, dichte Massen von körnig krystallinischem Gefüge. In Wasser sehr löslich, die Lösung ist neutral oder schwach alkalisch (beim geschmolzenen), giebt auch bei grösster Verdünnung mit Auflösungen von Höllenstein und oxalsaurem Ammon weisse Niederschläge, welche beim Zusatze von verdünnter Essigsäure nicht verschwinden. Im Uebrigen darf die unverdünnte Lösung durch Weingeist, Schwefelwasserstoffwasser, Kalkwasser und Gypslösung keinerlei Veränderung erleiden und durch Salmiakgeist entweder gar nicht oder nur unbedeutend getrübt werden. — Das rohe Chlorcalcium des Handels entspricht diesen Anforderungen natürlicher Weise nur unvollkommen. Je grösser die Abweichungen, desto unreiner ist die Waare.

Charakteristische Kennzeichen.

*) Das bei einer Temperatur unterhalb 130° C. ausgetrocknete Salz enthält, wie das krystallisirte, 6HO = 50%, das bei einer bis 200° C. gesteigerten Temperatur ausgetrocknete enthält nur 2HO oder 24½% Wasser. Eine Lösung des ersteren Salzes in der doppelten Menge Wassers (Calcium chloratum solutum Ph. Ross., Liquor Calcii chlorati Radem.) hat ein specif. Gewicht = 1,200.

Calcium sulfuratum.

(Sulfurethum calcicum, Hepar Sulfuris calcareum. Schwefelcalcium, Kalkschwefelleber.)

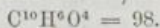
Weisses oder graulichweisses oder röthlichweisses Pulver, je nach der Bereitungsweise, wesentlich aus Einfach-Schwefelcalcium (CaS) bestehend. Mit Wasser gekocht, wird es theilweise aufgenommen; die filtrirte Lösung reagirt alkalisch, wird durch Gypswasser nicht getrübt, wohl aber, auch bei grosser Verdünnung, durch Auflösungen von kohlen-saurem Natron weiss, von essigsäurem Bleioxyd schwarz gefällt. Der vom Wasser ungelöst gebliebene Antheil muss beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure reichlich Schwefelwasserstoffgas entwickeln und mit Hinterlassung von nur wenig Rückstand aufgenommen werden.

Charakteristische Kennzeichen.

Die österreichische Pharmakopöe (1869) hat unter dem Namen Solutio Calcii oxysulfurati (Solutio Vlemingckx) ein Präparat aufgenommen, welches wesentlich eine wässrige Lösung von Dreifach-Schwefelcalcium (CaS₃) ist und bereitet wird durch Kochen von 3 Theilen eines Gemisches aus 5 staubig gelöschten Kalks und 6 Schwefelblumen mit 20 Wasser bis auf 12 Colatur. Während des Einkochens geht der anfangs erzeugte unterschweflige Kalk zum grössten Theil in schweflige Kalk über, welcher ungelöst zurückbleibt.

Cantharidinum.

(Cantharidin, Cantharidinsäure, Cantharidenkampher.)



Kleine, glänzende, farblose, glimmerartige Schüppchen, geruchlos, bei gewöhnlicher Temperatur nicht verdunstend, auf Platinblech behutsam erhitzt zunächst schmelzend, dann in weissen Dämpfen sich verflüchtend,

Charakteristische Kennzeichen.

welche Augen, Nase und Schlund stark reizen und sich an kalten Körpern in feinen Nadeln theilweis wieder verdichten. In reinem Wasser unlöslich, dagegen löslich in säure- und alkalihaltigem Wasser. Mit Alkalien, überhaupt mit basischen Oxyden geht es salzartige Verbindungen ein. Von höchst rectificirtem Weingeist wird Cantharidin in der Kälte (18° C.) in höchst geringer Menge ($\frac{1}{3333}$) aufgenommen, fast viermal mehr von Aether und gegen 40mal mehr ($\frac{1}{83}$) von Chloroform (Bluhm). Diese Lösungen können verdunstet werden, ohne dass nachweisbare Spuren von dem Cantharidin mit den Dämpfen fortgehen. In flüchtigen und fetten Oelen ist es in reichlicher Menge löslich und besonders letztere Lösung zeigt auch bei sehr geringem Gehalt daran eine starke reizende und blasenziehende Wirkung auf die Haut, überhaupt ist diese Wirksamkeit bis jetzt das charakteristischeste Kennzeichen für Cantharidin.

Carbonium bichloratum (Zweifach-Chlorkohlenstoff)

$C Cl^2 = 77$

oder Trichlormethylum chloratum.

(Dreifachgechlortes Methylchlorür.)

$C^2 Cl^3, Cl = 154.$

Charakteristische Kennzeichen

Farblose schwere Flüssigkeit von campherartigem gewürzhaften Geruche, für sich nicht entzündlich, siedet zwischen 77 und 78° C., in Wasser schnell untersinkend (spec. Gewicht = $1,56$ bis $+ 12^{\circ}$), damit nicht mischbar, demselben bei vollkommener Reinheit auch keine saure Reaction ertheilend, was jedoch allmählig eintritt, wenn es damit in Berührung dem Lichte ausgesetzt bleibt. Mit Weingeist und Aether mischbar; mit einer Lösung von Aetzkali in Weingeist in einem verschlossenen Gefäße digerirt, wird es allmählig ohne Gasentwicklung zersetzt unter Ausscheidung von Chlorkalium und kohlen-saurem Kali (letzteres und der höhere Siedpunkt unterscheiden das Präparat wesentlich von Chloroform).

Carbonium bichloratum sulfurosum

(Schwefeligsaurer Zweifach-Chlorkohlenstoff)

$C Cl^2, SO^2 = 109$

oder Trichlormethylum chloratum bisulfurosum.

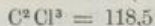
(Zweifachschwefeligsaurer Dreifachgechlortes Methylchlorür.)

$C^2 Cl^3, Cl + 2SO^2 = 218.$

Charakteristische Kennzeichen.

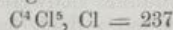
Weisse, krystallinische, campherähnliche Masse von eigenthümlichem starken Geruche, die Augen zu Thränen reizend, von scharfem säuerlichen Geschmacke, in Wasser nicht löslich; wird es damit gekocht, so verdampft es zum Theile mit den Wasserdämpfen, zum Theile wird es aber auch zersetzt und es lassen sich dann in der Flüssigkeit Salzsäure und Schwefelsäure nachweisen.

Carbonium sesquichloratum (Anderthalb-Chlorkohlenstoff)



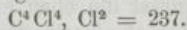
oder Penta-chloraethylum chloratum

(Fünffach gechlortes Chloräthyl)



oder Tetra-chloraethylenium chloratum.

(Vierfach-gechlortes Chloräthylen.)

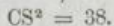


Farblose krystallinische Masse von campherartigem Geruch, fast geschmacklos, in der Wärme schmelzend, dann verdampfend, die Dämpfe sind nicht entzündlich; wird es aber mit Weingeist befeuchtet und dieser dann entzündet, so verbrennt es mit rother Flamme unter Bildung von Salzsäuredämpfen; in Wasser ist es nicht löslich, wird auch davon nicht zersetzt. Es ist löslich in Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen.

Charakteristische Kennzeichen.

Carbonium sulfuratum.

(Sulfidum carbonicum, Alcohol Sulfuris. Kohlenstoffsulfid, Schwefelkohlenstoff, Schwefelalkohol.)



Farblose, stark lichtbrechende, sehr bewegliche und leicht entzündliche Flüssigkeit, von eigenthümlichem unangenehmen Geruche, schon bei $48^\circ C.$ siedend, in Wasser untersinkend (spec. Gewicht = 1,27 bei $+ 15^\circ C.$), damit nicht mischbar, wohl aber mit Weingeist, Aether, Chloroform, flüchtigen und fetten Oelen. Mit etwas von einer wässerigen Jodlösung geschüttelt, entzieht es dem Wasser das wenige Jod und färbt sich dadurch prachtvoll violettroth. — Der Schwefelkohlenstoff verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch und dessen Dampf giebt mit atmosphärischer Luft gemengt ein bei Annäherung eines brennenden Körpers sich entzündendes explosives Gemeng, ähnlich wie Aether. Daher grosse Vorsicht bei dessen Handhabung nöthig.

Chinioidium.

(Chinium crudum. Chinioidin, rohes Chinin.)

Trockene, glänzende, harzähnliche Masse von brauner Farbe und bitterm Geschmack, in reinem und kalihaltigem Wasser nicht löslich, sehr löslich in säurehaltigem Wasser, ebenso im Weingeist und Aether. Diese Lösungen sind braun gefärbt, schmecken intensiv bitter. Wird etwas von der sauren Lösung mit Chlorwasser bis zur Entfärbung versetzt und darauf Salmiakgeist hinzugegeben, so färbt sich die Mischung grün (Nachweis des Chinins, welches in der That in einer eigenthümlichen Modification, β Chinin, den wesentlichen Bestandtheil des Chinioidins ausmacht).

Kennzeichen und

a. Wasser: man übergiesst in einem Kölbchen etwas von dem zerriebenen Präparate mit Wasser, schüttelt unter gelindem Erwärmen durch Eintauchen des Kölbchens in warmes Wasser, lässt erkalten und filtrirt — das Filtrat muss fast farblos sein, auch beim Zusatze von etwas Kalilösung und Erwärmen farblos bleiben, und überhaupt beim Verdunsten

Prüfung.

nur einen unerheblichen Rückstand hinterlassen. Gegenfalls enthält das Präparat in Wasser lösliche Beimengungen (Aloë, Lakritzensaft, Gummi, Zucker u. dgl.).

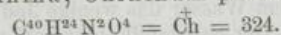
b. Verdünnte Schwefelsäure: man fügt zu dem Rückstande im Kölbchen etwas stark verdünnte Schwefelsäure und erwärmt gelinde — die Lösung muss vollständig oder doch fast vollständig vor sich gehen. Gegenfalls sind fremde in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Einnengungen (z. B. Harz) vorhanden.

c. Weingeist: man giesst die eben erwähnte wässrige schwefelsaure Lösung in ein Becherglas ab, worin das 3—4fache Volum stärksten Weingeistes enthalten ist — es darf nichts gefällt werden (weiterer Beweis für die Abwesenheit von Gummi, Lackritzensaft u. s. w.)

d. Blankes Eisen: in die soeben erwähnte saure Mischung wird ein blank geschuenerter eiserner Spatel eingesenkt — auch nach längerer Zeit darf letzterer nicht überkuppert erscheinen.

Chinioideum citricum. Wird Chinioidin in einer wässrigen Lösung von Citronsäure bis zur Sättigung gelöst und die Lösung auf flachen Tellern in trockener Luft bei mässiger Wärme abdunsten gelassen, so bleibt citronsaures Chinioidin als eine trockene durchscheinende braunblättrige Masse zurück. Diese ist in Wasser und Weingeist leicht löslich zu einer Flüssigkeit von stark bitterem säuerlichen Geschmacke. Wird etwas von der wässrigen Lösung mit Chlorwasser und darauf mit Salmiakgeist versetzt, so nimmt das Gemisch eine grasgrüne Farbe an (Nachweis des Chinioidins). Wird ein anderer Theil der wässrigen Lösung mit einem Ueberschusse von mit Wasser angerührtem gebranntem Marmor innig gemischt, darauf filtrirt und das Filtrat gekocht, so trübt es sich durch Abscheidung eines flockigen weissen Niederschlages (citronsaurer Kalk).

Chinium. (Chinina, Chininum purum. Reines Chinin.)



Eckennung
und Nach-
weis der
Reinheit.

Weisses, amorphes oder krystallinisches (= $\overset{\dagger}{Ch} + 6HO = 378$) Pulver, dessen Gewicht im ersten Falle durch Trocknen bei 100° C. oder im Exsiccator über Schwefelsäure nur sehr wenig, in letzterem Falle aber nahe an 15 % abnimmt. Es ist geruchlos, schmeckt bitter, schmilzt, auf Platinblech erwärmt, harzartig, verkohlt bei stärkerem Erhitzen und verbrennt endlich bei fortgesetztem Glühen ohne Rückstand. Wird eine Probe davon (etwa 2 Decigrmm.) in einem Reagireylinder mit der 100fachen Menge (20 C. C.) Wasser übergossen und geschüttelt, so löst es sich nicht, wohl aber sehr schnell bei Zusatz von 1 bis 2 Tropfen officineller Salzsäure. Diese Lösung darf in Chlorbaryumlösung keine oder doch nur eine sehr unbedeutende Trübung veranlassen, wird aber durch Lösungen von Gerbsäure, Jod, Kalium-Quecksilberjodid reichlich gefällt (den Alkaloiden überhaupt gemeinsame Reactionen), ebenso durch Pikrinsäurelösung, ferner durch eine Lösung von zweifach kohlensaurem Kali (Unterschied von Morphin und Strichnin) und durch Aetzkalilösung. Wird letztere trübe alkalische Mischung in 3 Reagirgläser vertheilt, darauf zu der einen Portion Weingeist, zu der zweiten Aether, zu der dritten endlich Chloroform zugefügt und geschüttelt, so verschwindet in allen drei Fällen die Trübung in Folge der Löslichkeit des Chinins in Weingeist, Aether*) und Chloroform. Auch in Benzin (Phenylhydrür) ist Chinin reichlich löslich. — Mit Chlorwasser übergossen und geschüttelt wird Chinin gelöst; Aetz-

ammoniak färbt diese Lösung smaragdgrün und beim Zusatze von etwas aufgelöstem rothen Blutlaugensalze geht diese Farbe in das Rothe über (charakteristische Reactionen für Chinin). Die letzte Reaction tritt übrigens am schönsten ein, wenn die Lösung des Chinins in Chlorwasser zunächst mit wenig von der Blutlaugensalzlösung und darauf mit Salmiakgeist versetzt wird. — Officinelle reine Salpetersäure löst Chinin ohne Färbung auf, ebenso auch reine concentrirte Schwefelsäure und ein nachheriger Zusatz von wenig aufgelöstem chromsauren Kali zu letzter Lösung ruft nur eine schwach grüne Färbung hervor durch Bildung von Chromoxyd.

*) Die Auflöslichkeit des Chinins in Aether wird sehr verschieden angegeben, was darin seine Erklärung findet, dass in der That dieselbe auch sehr verschieden ist, jenachdem das Chinin im amorphen oder im kristallinischen Zustande dem Aether dargeboten wird. Löst man 1 Decigramm. von dem offic. schwefelsauren Salze in etwa der 10fachen Menge schwach angesäuerten Wassers auf und giebt darauf etwas Aetzammoniak hinzu, so ist 1 Grmm. Aether mehr als hinreichend, um sehr schnell den Niederschlag verschwinden zu machen. Lässt man aber die trübe Mischung vor dem Zusatze des Aethers 24 Stunden stehen, so wird nun mehr denn die dreifache Aethermenge erforderlich sein, um den theilweis krystallinisch gewordenen Niederschlag in Lösung überzuführen.

Chinin ist nebst Cinchonin der wesentliche arzneilich wirksame Bestandtheil der Königschinarinde (*Cortex Chinae Calisayae*). Die preuss. Pharmacopöe fordert, dass die in den Apotheken vorrätzig gehaltene Rinde mindestens $3\frac{1}{2}\%$ an Alkaloiden enthalten, was allerdings eine sehr hohe Annahme ist (Ph. Austr. fordert nur 2%). Um nun im Allgemeinen diesen Gehalt festzustellen, verfährt man folgendermaassen.

Prüfung der
Chinarinde.

Man bricht von verschiedenen grössern Theilen der fraglichen Rinde kleine Stücke ab bis zum Gewichte von etwa 100 Grmm., verwandelt diese in ein nicht allzufines Pulver, wägt davon 10 Grmm. ab, mischt diese mit einem gleichen Volum Glas- oder Quarzpulver von gleichem Korn und schüttet das Gemenge in ein Verdrängungsrohr von etwa $\frac{1}{2}$ Zoll innerer Weite und 20 Zoll Länge oder darüber, dessen unteres Ende etwas ausgezogen und durch ein wenig Baumwolle und darüber geschüttetes grobes Glaspulver lose verstopft ist. Nachdem das Gemenge eingetragen, wird es noch mit einer etwa $\frac{1}{2}$ Zoll hohen Schicht von grobem Glaspulver überdeckt. Das also beschickte Rohr wird mittelst eines Halters lothrecht gestellt und hierauf das Rohr mit Wasser, dem $\frac{1}{100}$ reine concentrirte Schwefelsäure beigemischt worden, behutsam vollgefüllt. Sobald die Flüssigkeit das Gemisch vollständig durchdrungen und durch die untere Oeffnung in das untergestellte Becherglas abzutropfen beginnt, verschliesst man die obere Oeffnung mittelst eines bereits abgepassten Kork- oder Kautschukpfropfens und lässt nun das Ganze einige Stunden stehen. Nach Verlauf dieser Zeit nimmt man den Stöpsel hinweg und lässt die Flüssigkeit abfließen, wobei man von Zeit zu Zeit von dem sauren Wasser nachfüllt und so fortfährt, so lange als das Abfließende noch bitter schmeckt oder durch Salmiakgeist getrübt wird. Ist dies nicht mehr der Fall, so wird die Flüssigkeit in eine Porcellanschale übergegossen, $\frac{1}{2}$ soviel, als von dem Chinapulver in Arbeit genommen, oder ebensoviel, als die verbrauchte concentrirte Schwefelsäure beträgt, gebrannten Marmors zugemischt und das Ganze im Wasserbade bis zur Trockene verdunsten gelassen. Der trockene Rückstand wird zerrieben und in einem Kölbchen zu wiederholten Malen mit stärkstem Weingeiste ausgezogen. Die vereinigten geistigen Filtrate werden in einem kleinen Becherglase allmählig verdunstet und der Rückstand schliesslich längere Zeit bei $+100^{\circ}$ C. getrocknet. Das Mehrgewicht des Glases entspricht nun sehr nahe dem Gehalte des in Arbeit genommenen Rindenpulvers an Chinabasen (wesentlich Chinin und Cinchonin).

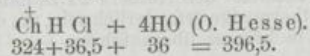
Aus dem im Vorhergehenden erhaltenen Gesamtrückstande kann erforderlichen Falls mittelst Aethers das Chinin ausgezogen werden. Das Cinchonin bleibt zurück. Es wird mittelst Weingeist unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure aufgenommen und die Lösung durch Platinchlorid gefällt. Der scharf getrocknete

Niederschlag, Cinchonin-Platinchlorid ($\text{C}_i 2\text{HCl}, 2\text{PtCl}_2 = 720,4$), wird in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte gesammelt, mit Weingeist ausgesüsst, dann bei 100°C . getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 2,34 getheilt, giebt zum Quotienten die entsprechende Menge Cinchonin. In ähnlicher Weise kann auch das Chinin sehr genau bestimmt werden. Die ätherische Lösung wird zunächst mit Weingeist versetzt, mit wenig Salzsäure angesäuert, dann durch Platinchlorid gefällt. Mit dem Niederschlage wird wie im Vorhergehenden verfahren, dessen Gewicht aber behufs der Berechnung des Chiningehalts durch 2,274 getheilt. — Durch Glühen der Niederschläge im offenen Platintiegel kann das darin enthaltene Platin wieder gewonnen werden.

Eine andere Prüfungsmethode der Chinarinde, welche sich auf die Unlöslichkeit der pikrinsauren Chinaalkaloide gründet, ist von H. Hager angegeben und in dessen Pharm. Centralhalle 1869 Nr. 18 und 19 ausführlich beschrieben.

Chinum hydrochloratum.

(Chinum muriaticum s. chlorhydricum, Hydrochloras Chininae s. chinicus. Salzsaures oder chlorwasserstoffsäures Chinin).

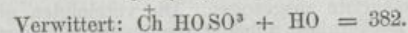
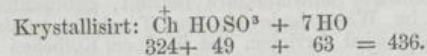


Erkennung
und Prüfung.

Weisse feine nadelförmige Krystalle oder krystallinisches Pulver, an der Luft nicht verwitternd, beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand verbrennlich. In Weingeist reichlich und vollständig löslich, ebenso in Wasser, obwohl weit minder reichlich (1 : 40 bei $+ 10^\circ \text{C}$). Wird etwas von der wässrigen Lösung zunächst mit Chlorwasser und dann mit Salmiakgeist versetzt, so erscheint die Mischung schön smaragdgrün gefärbt. Ein anderer Theil von der Lösung zunächst mit etwas Salpetersäure und dann mit einem Tropfen Höllesteinlösung versetzt, erleidet eine reichliche käsigweisse Trübung. Die wässrige Lösung wird ferner durch Salmiakgeist weiss gefällt; die trübe Mischung verhält sich gegen Weingeist, Aether und Chloroform wie bei Chinum purum angegeben (eine bleibende weisse Trübung bei Anwendung der beiden letzten Flüssigkeiten würde auf Cinchoningehalt hinweisen). — Beim Uebergiessen mit reiner concentrirter Schwefelsäure tritt keine Färbung ein und ein nachträglicher Zusatz eines Tropfens aufgelösten chromsauren Kalis veranlasst nur eine grüne Färbung in Folge Entstehung von Chromoxyd. Auch reine Salpetersäure löst das Präparat ohne Färbung auf. Endlich darf die wässrige Lösung weder durch verdünnte Schwefelsäure (Abwesenheit von Baryt) noch durch Chlorbaryumlösung (Abwesenheit von Schwefelsäure) eine Trübung erleiden.

Chinum sulfuricum.

(Sulfas Chininae s. chinicus. Officinelles schwefelsaures Chinin).



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Sehr weisse, zarte, nadelförmige Krystalle oder verwittertes krystallinisches Pulver, geruchlos, von sehr bitterem Geschmacke; auf Platinblech erhitzt, zunächst schmelzend, dann sich roth färbend, verkohlend und endlich bei fortgesetztem Erhitzen ohne allen Rückstand, obwohl schwierig (daher zum Versuche nur eine sehr kleine Probe zu verwenden), verbrennend. In kaltem Wasser wenig ($\frac{1}{800}$ — $\frac{1}{700}$, jenachdem es mehr oder

weniger verwittert ist), beim Zusatze von verdünnter Schwefelsäure jedoch reichlich löslich zu einer bläulich schillernden Flüssigkeit. In Chlorwasser gelöst und dann mit Salmiakgeist versetzt, tritt sofort die für Chinin charakteristische Färbung ein (vgl. S. 122). Die mit Wasser und wenig reiner Salzsäure gewonnene sehr verdünnte Lösung giebt mit einer Auflösung von Chlorbaryum einen weissen Niederschlag (Schwefelsäure).

a. Weingeist: man übergiesst in einem Probircylinder einige Decigramme von dem Präparate mit der 20fachen Menge rectificirten Weingeistes und erwärmt durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser — es muss eine vollständige Lösung stattfinden. Ein Rückstand könnte Gyps u. dgl. sein.

Nachweis
der Reinheit.

b. Wasser: man versetzt die vorstehende klare Flüssigkeit mit dem doppelten Volum Wasser und erwärmt die trübe gewordene Mischung von Neuem — es muss eine vollständige Lösung eintreten und nichts Oeliges sich darin wahrnehmen lassen, was im Gegentheile auf Beimischung von Stearin- oder Margarinsäure hinweisen würde.

c. Kohlensaurer Baryt: man zerreibt in einem Schälchen soviel kohlensauren Baryt, als in a von dem Chininsalz zur Prüfung angewandt, mit Wasser zu einer Milch, giesst die vorstehende Lösung von dem Präparate hinzu und lässt im Wasserbade eintrocknen. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt und lässt das Filtrat in einem Becherglase verdunsten. Der Rückstand darf nur ganz unbedeutend sein. Gegenfalls ist das Chininsalz verfälscht und zwar entweder mit Salicin, Zucker oder Mannit.

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

d. Concentrirte Schwefelsäure: schwefelsaures Chinin erleidet beim Uebergiessen mit reiner concentrirter Schwefelsäure in einem trockenen Reagircylinder weder unmittelbar noch auch beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser eine Färbung, daher man es auch unmittelbar mittelst concentrirter Schwefelsäure auf Salicin und Zucker prüfen kann. Ein nachträglicher Zusatz eines Tropfens aufgelösten chromsauren Kalis zu der farblosen Schwefelsäuremischung veranlasst nur eine grüne Färbung durch Bildung von Chromoxyd.

Da eine Röthung durch concentrirte Schwefelsäure nicht ausschliesslich auf Salicin hinweist, weil noch manche andere Glycoside in dieser Beziehung sich ähnlich verhalten, so können bei erfolgter Röthung erforderlichen Falls noch andere specielle Prüfungen auf Salicin vorgenommen werden.

α. Man trägt 1—2 Decigramm. von dem Präparate in die 10fache Menge eines Gemisches aus 1 Th. offic. reiner Salzsäure und 5 Th. Wasser, erhitzt bis zum Sieden und unterhält dieses einige Minuten lang — bei Vorhandensein von Salicin wird das Gemisch durch Bildung von Saliretin weiss getrübt.

Prüfung auf
Salicin.

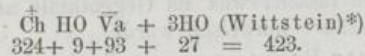
β. Man übergiesst in einem kleinen Destillirkolben (vgl. S. 3) 0,5 bis 1 Grmm. von dem fraglichen Präparate mit der 8fachen Menge officineller verdünnter Schwefelsäure, giebt ebensoviel von einer kalten gesättigten wässerigen Lösung von rothem chromsauren Kali hinzu, destillirt aus dem Drathnetze über der Weingeistlampe etwa 2 Grmm. ab und giebt zu diesem Destillate einen Tropfen verdünnter Eisenchlorid- oder schwefelsaurer Eisenoxydlösung, welche frei ist von überschüssiger Säure, hinzu. Enthielt das Chininsalz Salicin, so tritt, in Folge entstandener salicyliger Säure, eine mehr oder weniger intensive violette Färbung ein.

Prüfung auf
Cinchonin.

e. Aether: man übergiesst in einem Reagireylinder 2—3 Decigramm. von dem Präparate mit dem 20—25fachen Gewichte reinen Aethers, verschliesst das Glas mit einem vorher abgepassten Korke, schüttelt, fügt dann doppelt soviel, als man Chininsalz zur Prüfung genommen, mit gleich viel Wasser verdünnten Salmiakgeist hinzu, verkorkt und schüttelt abermals — es müssen bei ruhigem Stehen zwei klare Flüssigkeitsschichten sich bilden. Enthielt das Chininsalz Cinchonin, so bleibt dieses vom Aether ungelöst und bildet einen weissen Absatz zwischen der wässerigen und der ätherischen Flüssigkeit. Noch auffallender tritt diese Erscheinung hervor, wenn, anstatt mit Aether, der Versuch mit Benzin ausgeführt wird, worin Chinin sehr, die übrigen Chinaalkaloide aber nur spurweise löslich sind.

Chinium valerianicum.

(Valeras s. Valerianas chinicus s. quinicus. Baldriansaures Chinin.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Weisses, aus feinen nadelförmigen oder auch schuppigen Krystallen bestehendes Pulver, oder perlmutterglänzende rhombische Tafeln, nach Baldriansäure riechend, auf Platinblech erwärmt leicht schmelzend, bei stärkerer Erhitzung unter Entwicklung leicht entzündlicher Dämpfe verkohlend und endlich ohne Rückstand verbrennend. Beim Uebergiessen mit reiner concentrirter Schwefelsäure, ohne Färbung sich lösend; bei nachträglichem Zusatze eines Tropfens aufgelösten chromsauren Kalis färbt sich die Mischung grün durch Bildung von Chromoxyd. — In kaltem Wasser wenig (1:110), in Weingeist und Aether reichlich löslich, ebenso in Chlorwasser. Diese letztere Lösung wird durch Ammoniak grün gefärbt.

Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt (oder Chlorbaryum): man löst eine kleine Prise von dem Präparate in Wasser, wozu man einen Tropfen offic. reiner Salpetersäure zugesetzt, auf, theilt die Lösung in zwei Portionen und setzt zu der einen einen Tropfen von der Silbersalzlösung, zu der andern einen Tropfen von der Baryumsalzlösung — in keinem Falle darf eine Fällung eintreten.

*) Wittstein hat auch ein Salz mit 24 Aequ. Wasser dargestellt, welches von der Ph. Ross. aufgenommen ist. Das obige Salz ist aber das im Handel vorkommende und wird auch bei Befolgung des von der Ph. Germ. und Gall. vorgeschriebenen Bereitungsverfahrens erhalten, welches darin besteht, dass man zu einer heiss bereiteten Lösung von 3 Th. Chinin in 10 Th. heissem höchstrectificirten Weingeist Baldriansäure bis zur schwachsauren Reaction zufügt (man wird davon 1 Th. bedürfen), die Lösung mit gleichviel heissem destillirten Wasser vermischt und die Mischung bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur der Verdunstung überlässt. Die Ph. Gall. giebt dem so gewonnenen Präparate die Formel $\text{Ch } \bar{\text{V}}\text{a } 2\text{HO} = 435$. 1 Grmm. des Präparats in Weingeist gelöst und mit einer weingeistigen Lösung von Natriumplatinchlorid gefällt, lieferte einen Niederschlag, welcher mit Weingeist ausgesüsst, dann getrocknet und vorsichtig geglüht 0,425 Grmm. Platin zurückliess, was mit der ersteren Formel besser übereinstimmt als mit der letztern. — Das in Nadeln krystallisirte Salz, durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Chinin und baldriansaurem Natron gewonnen, hat C. Stalman gemäss der Formel $\text{ChHO } \bar{\text{V}}\text{a} = 426$ zusammengesetzt gefunden (Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 147. S. 132.)

Ausser den im Vorhergehenden besprochenen Chininsalze sind in neuerer Zeit noch einige andere als Heilmittel in Anwendung gekommen, finden sich somit im Handel und in Apotheken vor und sollen in Rücksicht hierauf, so weit es zur Feststellung der Aechtheit erforderlich, hier kurz charakterisirt werden.

1. Chinium arsenicum (arsensaures Chinin) = $2 (\overset{+}{\text{Ch}} \text{HO}), \text{HO As O}^{\ominus} + 16 \text{Aq.} = 934$, enthält sehr nahe 70% Chinin und $12\frac{1}{2}\%$ Arsensäure. Es sind zarte weisse nadelförmige Krystalle, geruchlos, in warmer Luft verwitternd; in reine concentrirte Schwefelsäure eingetragen sich nicht färbend, bei nachträglichem Zusatze eines Tropfens aufgelösten chromsauren Kalis nimmt die Mischung nur eine grünliche Farbe an durch Bildung von Chromoxyd. In heissem Wasser reichlich löslich, viel weniger in kaltem. Mit Chlorwasser und Salmiakgeiste die Reaction des Chinins darbietend. Mit einer Lösung von Höllenstein übergossen sich ziegelroth färbend. Wird eine kleine Probe davon in einem dünnen Porcellanschälchen bis zur Verkohlung erhitzt, so wird der Geruch nach Knoblauch wahrnehmbar. Die Lösung in mit Salzsäure angesäuertem Wasser giebt mit Schwefelwasserstoffwasser sogleich keine Reaction, wohl aber wenn der Reagireylinder mit dem Gemisch eine Zeit lang in heisses Wasser getaucht wird.

Ander-
weitige offic.
Chininsalze.

Das arsensaure Chinin ist in der russischen Pharmakopöe aufgenommen (vgl. Chem. Apothekerbuch, S. 823, doch ist die a. a. O. angegebene Formel nach der obigen umzuändern).

2. Chinium citricum (citronsaures Chinin) = $2 (\overset{+}{\text{Ch}} \text{HO}), \text{HO } \bar{\text{C}}\text{i} + 10 \text{Aq.} = 930$, enthält sehr nahe 70% Chinin. Es sind zarte weisse nadelförmige Krystalle, geruchlos, in warmer Luft verwitternd. Mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen sich sogleich nicht färbend, beim Zusatze eines Tropfens aufgelösten chromsauren Kalis geht aber die Reduction der Chromsäure zu Oxyd sehr rasch vor sich. In einem Reagireylinder mit der 40fachen Menge Wassers erwärmt, wird es vollständig gelöst zu einer Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem Krystallbreie erstarrt. Wird etwas von diesem Breie in Chlorwasser gebracht, so wird alles klar gelöst; die Lösung wird durch Chlorbaryumlösung nicht getrübt (Abwesenheit von Schwefelsäure), durch Salmiakgeist aber grün gefärbt (Nachweis des Chinins). Wird der übrige Theil mit Kalkmilch (gebrannter Marmor, welchen man mit Wasser zu einem dünnen Breie zerrieben) bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, dann filtrirt und das Filtrat zum Sieden erhitzt, so wird es milchicht getrübt (Nachweis der Citronensäure). Die trübe Mischung wird beim Erkalten wieder klar, beim Erwärmen wieder trübe (vgl. Chemisches Apothekerbuch 1867. S. 823).

3. Chinio-Ferrum oxydatum citricum (Chinum ferro-citricum Ph. ross. et. hols., Citras ferrico-chinicus, citronsaures Eisenoxyd-Chinin) = $2 (\overset{+}{\text{Ch}} \text{HO}), \text{HO } \bar{\text{C}}\text{i} + 12 (\text{Fe}^{\ominus} \text{O}^{\ominus} \bar{\text{C}}\text{i}) = 3780$, enthält etwas über 17% Chinin und nahehin 25% Eisenoxyd. — Es sind glänzende durchscheinende schuppenförmige Blättchen von bräunlichgelber Farbe, oder, wenn zerrieben, ein bräunlichgelbes Pulver, geruchlos, von sehr bitterem, schwachintenhaftem Geschmacke. In Wasser reichlich löslich zu einer gelben Flüssigkeit von schwachsaurer Reaction, welche durch aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz blau wird (Nachweis des Eisenoxyds). In Weingeist viel weniger löslich. Wird etwa 1 Decigramm. von dem Präparate mit gleichviel Aetzkalk (gebrannter Marmor) und Wasser fein zerrieben, die Mischung nach einiger Zeit filtrirt und das Filtrat zum Sieden erhitzt, so wird es weiss getrübt (Nachweis der Citronensäure). Wird hierauf der Rückstand im Filter mit höchstrectificirtem Weingeiste ausgekocht, filtrirt, das Filtrat in einem Becherglase oder Porcellanschälchen verdunsten gelassen, der Rückstand mit Chlorwasser aufgenommen und hierzu endlich Salmiakgeist gegeben, so tritt die für Chinin charakteristische Reaction hervor.

Das citronsaure Eisenoxyd-Chinin ist von der Ph. Germ., Brit. und Ross. aufgenommen (vgl. Chemisches Apothekerbuch. 1867. S. 823).

4. Chinio-Ferrum oxydatum valerianicum (Valerianas s. Valeras ferrico-chinicus, Baldriansaures Eisenoxyd-Chinin) = $\overset{+}{\text{Ch}} \text{HO } \bar{\text{V}}\text{a} + 3 (\text{Fe}^{\ominus} \text{O}^{\ominus} \text{H} \text{O}^{\ominus} \bar{\text{V}}\text{a}) = 1251$, enthält sehr nahe 26% Chinin. — Es ist ein rostfarbenedes krümeliges Pulver von starkem Geruche nach Baldriansäure. Wird etwas davon mit Wasser abgerieben, eine kurze Weile in der Wärme digerirt und dann filtrirt, so ist das Filtrat farblos und giebt mit Chlorwasser und Salmiakgeist die Chininreaction, erleidet aber durch Chlorbaryumlösung keine Fällung. Der Rückstand im Filter

mit etwas erwärmter stark verdünnter Salzsäure übergossen, giebt ein gelbes Filtrat, das durch aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz blau wird.

Zur Gewinnung des vorstehenden Präparats werden 3 Th. reines Chinin in der fünffachen Menge höchstrectificirten Weingeistes gelöst, hierzu 7 Th. dreifach-gewässerte Baldriansäure zugefügt und mit dieser Mischung den aus 18 Th. schwefelsaurer Eisenoxydlösung gewonnenen noch feuchten Eisenoxydniederschlag (vgl. Chem. Apothekerbuch. 1867. S. 542. § 307) auf das sorgfältigste zerrieben und hierauf das Ganze unter zuweiligem Umrühren bei gelinder Wärme eingetrocknet.

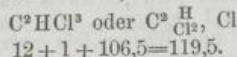
Anderweitige offic. Chininsalze.

5. *Chinium phosphoricum* (*Phosphas chinicus s. quinicus s. Quininae*, phosphorsaures Chinin) = 2 (Ch HO), HO PO⁵ + 16 Aq. = 890, enthält nahe an 73 % Chinin. — Es sind blendend weisse zarte nadelförmige Krystalle. Mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen keine Färbung, weder unmittelbar, noch beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser erleidend; der Zusatz eines Tropfens aufgelösten chromsauren Kalis ruft in dem Gemisch nur eine grünliche Färbung hervor durch Bildung von Chromoxyd. In Weingeist und heissem Wasser reichlich löslich, viel weniger in kaltem Wasser (1:784 bei 10° C.). Gegen Chlorwasser und Salmiakgeist verhält es sich dem schwefelsauren Chinin ähnlich, mit verdünnter Höllesteinlösung übergossen färbt es sich gelb. Die Lösung in mit Salzsäure angesäuertem Wasser wird durch Chlorbaryumlösung nicht getrübt (Abwesenheit von Schwefelsäure), erfährt auch durch Schwefelwasserstoffwasser weder sogleich, noch bei längerem Erwärmen der Mischung irgend eine farbige Fällung (Abwesenheit von arseniger und Arsensäure).

6. *Chinium tannicum* (*Gallotannas chinicus s. quinicus s. Quininae*, Gallusgerbsaures Chinin) = 3 (Ch HO) 3HO 2Gt = 2208, enthält sehr nahe 44 % Chinin. — Es ist ein gelblichweisses Pulver, geruchlos, von anfangs zusammenziehendem, dann anhaltend bitterm Geschmacke, in kaltem Wasser wenig (1:500), in Weingeist reichlich löslich. Die wässrige Lösung wird durch einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung sogleich tief blauschwarz gefärbt. Wird ein wenig von dem Präparate mit gleichviel Zinkoxyd und etwas Wasser zerrieben, das Gemenge nach einigen Stunden mit starkem Weingeiste aufgenommen, filtrirt, das Filtrat in einem Porcellanschälchen oder Becherglase verdunsten gelassen, der Rückstand darauf mit etwas Chlorwasser übergossen und dann Salmiakgeist hinzugefügt, so tritt die Chininreaction deutlich hervor.

Das vorstehende Präparat wird durch Fällung einer Lösung von Chinin in verdünnter Essigsäure durch eine wässrige Lösung von Gallusgerbsäure gewonnen, oder, nach Wittstein, durch Fällung einer Auflösung von 2 Th. offic. schwefelsauren Chinin in 48 Th. Wasser, unter behutsamem Zutropfen von verdünnter Schwefelsäure bereitet, mit einer wässrigen Lösung von 4 Th. Gerbsäure.

Chloroformium. Chloroform, zweifachgechlortes Methylechlorür.)



Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, klare, schwere Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem, angenehmem, stüsslich-ätherischem Geruche, nicht entzündlich. Wird jedoch ein damit getränkter Baumwollendocht einer brennenden Kerze genähert, so lässt es sich entzünden, und giebt dabei stechende Salzsäuredämpfe aus; die Flamme zeigt an den Rändern eine grüne Farbe. In Wasser sinkt es schnell unter, ist darin nur sehr wenig löslich, mit Weingeist und Aether aber in allen Verhältnissen mischbar, die Lösung wird durch Höllesteinlösung nicht getrübt.

Nachweis des Chlors.

Werden in einem Kölbchen zunächst 1—2 Tropfen Chloroform, darauf etwas rectificirter Weingeist und einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure gegeben, endlich ein linsengrosses Stückchen Natriumamalgam (vgl. unter Art. Natrium Anm.) hinzugehan und, nachdem die Gasentwicklung aufgehört und das Quecksilber regenerirt ist, die Flüssigkeit mit Höllesteinlösung geprüft, so wird Chlor-silber ausgefällt.

Specif. Gewicht: 1,485—1,490 bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ C. bis 18° C.; 1,492 bis 1,496 bei 15° C.; 1,525 bei 0° .

Aether, Weingeist, holländische Flüssigkeit erniedrigen, Zweifach-Chlorkohlenstoff, drei- und vierfach gechlortes Aethylchlorür erhöhen das specifische Gewicht.

Siedpunkt: innerhalb eines Wasserbades mit eingesenktem Thermometer der Destillation unterworfen = $61-62^{\circ}$ C. bis zum Ende.

Aethylchlorür, Aether, Amylen erniedrigen, Holländische Flüssigkeit, Zweifach-Chlorkohlenstoff, gechlortes Chloräthyl erhöhen den Siedpunkt.

a. Wasser: man schüttelt etwas von dem Präparate mit reinem Wasser und lässt absetzen. Das Wasser darf nicht milchicht trübe erscheinen (was auf Weingeistgehalt hinweisen würde), eingetauchtes blaues Lackmuspapier nicht röthen, auch Höllesteinlösung nicht fällen — gegenfalls ist freie Chlorwasserstoffsäure vorhanden. Dies ist besonders dann der Fall, wenn das Chloroform durch einen Gehalt an Zweifach-Chlorkohlenstoff verunreinigt ist, durch welche Einnengung auch, wie bereits erwähnt, das specif. Gewicht und der Siedpunkt des Präparats eine Erhöhung erfahren.

Prüfung auf
Reinheit.

Um bei Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure die etwaige gleichzeitige Anwesenheit von freiem Chlor zu erkennen, giebt man von dem fraglichen Chloroform allmählig zu einer verdünnten Lösung (1:20) von reinem (jodsäurefreiem) Jodkalium zu und schüttelt — bei Abwesenheit von freiem Chlor erscheint das sich am Boden ansammelnde Chloroform ungefärbt, gegenfalls ist es mehr oder weniger roth gefärbt (Biltz). — Die Prüfung der zu vorstehendem Versuche anzuwendenden Jodkaliumlösung auf völlige Abwesenheit von jodsaurem Kali geschieht nöthigenfalls schnell auf die Weise, dass man etwas von der betreffenden Lösung mit verdünnter reiner Schwefelsäure ansäuert, darauf Schwefelkohlenstoff hinzugebt und schüttelt — der am Boden sich ansammelnde Schwefelkohlenstoff muss farblos erscheinen.

b. Mandelöl: man mischt in einem Reagircylinder etwas von dem Präparate mit klarem fetten Mandelöle — die Mischung muss vollkommen klar erscheinen. Eine mehr oder weniger milchichte Trübung weist auf die Anwesenheit von Weingeist hin, welche übrigens auch durch ein vermindertes specif. Gewicht sich zu erkennen giebt, doch kann letzterer Umstand durch gleichzeitige Anwesenheit von Zweifach-Chlorkohlenstoff ausgeglichen sein.

Ein sehr empfindliches Reagens zur Erkennung von Weingeist und von Aether in Chloroform ist auch krystallisirtes Nitro-Natrium-Eisensulfid, welches in reinem Chloroform trocken bleibt, in weingeist- oder ätherhaltigem aber zerfließt. — Durch einen so geringen Weingeistgehalt des Chloroforms, dass dadurch dessen spec. Gewicht bei 15° C. nicht unter 1,490 herabgedrückt, auch dessen Verhalten zu Mandelöl nicht verändert wird, wird übrigens dessen arzneiliche Anwendung nicht beeinträchtigt, vielmehr, wie durch Versuche vielfach nachgewiesen, dessen Stabilität erhöht. — Vgl. ausserdem unter c.

c. Concentrirte Schwefelsäure: man giebt etwas reine concentrirte Schwefelsäure in ein Setzkölbchen, ohne jedoch die Mündung zu benetzen, und darauf etwa ein gleiches Volum Chloroform, verschliesst das Kölbchen, schüttelt und lässt ein Weilchen stehen — es darf keine Färbung der Schwefelsäure eintreten, welche auf die Gegenwart von Fuselalkohol hinweisen würde.

Wenn eine Färbung nicht eingetreten, Fuselalkohol also nicht vorhanden ist, so kann derselbe Versuch auch dazu dienen, einen sehr kleinen Gehalt an Weingeist (Aethylalkohol) zu erkennen. Zu diesem Behufe wird das farblose Gemisch behutsam mit reinem Wasser verdünnt, das Chloroform absetzen gelassen, die aufschwimmende saure Flüssigkeit in ein Becherglas abgegossen, unter Umrühren

mit einem Glasstabe kohlensaurer Baryt, welchen man mit reinem Wasser zu einer Milch angerührt hat, hinzugefügt, bis alle saure Reaction verschwunden, das Gemisch etwas erwärmt, auf ein vorher genässtes Filter gegeben und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure geprüft — bei Abwesenheit von Weingeist bleibt die Flüssigkeit klar und ungetrübt; enthielt aber das Chloroform nur eine sehr kleine Spur davon, so ist eine dem entsprechende Menge Aetherschwefelsäure, folglich ätherschwefelsaurer Baryt entstanden, welcher in die Lösung übergegangen ist und bei der Prüfung mit verdünnter Schwefelsäure eine Ausfällung von schwefelsaurem Baryt veranlasst. Wird mit dem abgesonderten Chloroform, nachdem derselbe gut ausgewaschen worden, der Versuch wiederholt, so tritt nun die Reaction nicht mehr ein.

Prüfung auf
Aethylen-
chlorid.

d. Weingeistige Kalilösung: man löst in einem Reagireylinder etwas reines Aetzkali in alkoholirtem Weingeist auf, lässt absetzen, giesst von dem Absatze in ein anderes Gefäss klar ab und trägt dann in die klare Flüssigkeit von dem fraglichen Chloroform ein — es darf weder Erwärmung (mittelst eines eingesenkten Thermometers wahrnehmbar) noch Gasentwicklung eintreten, auch sogleich nichts Salziges (Chlorkalium) abgeschieden werden. Dieses Alles tritt aber ein, wenn dem Chloroform holländische Flüssigkeit (Chloräthylen = C^2H^4, Cl^2) beigemischt ist, indem letztere durch eine weingeistige Kalilösung ziemlich rasch unter Erwärmung in Chlorkalium und gasförmiges gechlortes Aethylen (= C^2H^3Cl , auch als Acetylchlorür = C^2H^3, Cl betrachtet) übergeführt wird. Reines Chloroform dagegen wird durch eine weingeistige Kalilösung nur sehr allmähig und ohne Gasentwicklung in Chlorkalium und ameisenensaures Kali (nämlich: $C^2HCl^3 + 4KO = 3KCl + KO, C^2HO^3$) verwandelt.

Chloral
und Chloral-
hydrat.

Dem Chloroform nahestehend ist das Chloral = $C^4HCl^3O^2$ (Trichloraldehyd = $C^4 \frac{H}{Cl^3} O^2$ oder Trichloracetoxyhydrür = $C^4Cl^3O^2, H$, oder endlich Trichloromethyl-Carboxylhydrür*) = $(C^2Cl^3, C^2O^2)H$, dessen Hydrat (Chloralhydrat, Hydras Chlorali, Chloralum hydratum s. hydricum = $C^4HCl^3O^2, 2HO$) in neuester Zeit auf Grund der von Dr. Liebreich aus seinen Versuchen gewonnenen günstigen Resultate, welche vielseitig Bestätigung erfahren, arzneilich angewandt und besonders als Ersatzmittel für Morphin angepriesen wird. Chloroform ist das Product der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und Sauerstoff auf wässrigen Weingeist bei Gegenwart eines Alkalis (Kalk), Chloral ist das Endproduct der Einwirkung von trockenem Chlorgas auf wasserfreien Weingeist. Zunächst entsteht Aldehyd und Chlorwasserstoff ($C^4H^6O^2 + 2Cl = C^4H^4O^2 + 2HCl$) und gleichzeitig durch Einwirkung des letztern auf einen andern Antheil des Weingeistes Chloräthyl und Wasser ($2HCl + 2C^2H^6O^2 = 2C^2H^5Cl + 4HO$), darauf durch weitere Einwirkung des nachströmenden Chlors auf das Aldehyd abermals Chlorwasserstoff und gechlortes Aldehyd oder Chloral (nämlich: $C^4H^4O^2 + 6Cl = 3HCl + C^4HCl^3O^2$), welches letztere mit dem erzeugten Wasser in Chloralhydrat sich umsetzt, so dass zuletzt das Ganze beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Dieses Rohproduct wird dann in zweckmässiger Weise gereinigt. — Von den obigen Gleichungen ausgehend würde die Ausbeute an Chloralhydrat die Menge des verbrauchten Alkohols um etwa $\frac{1}{5}$ übersteigen. Nun haben aber die Herren D. Müller und R. Paul, deren Bemühungen um die Vervollkommnung der Chloralhydraterzeugung es wesentlich zu danken, dass der anfangs so hohe Preis dieses neuen wichtigen Arzneimittels gegenwärtig bis auf den achten Theil des ursprünglichen gesunken ist, nahehin das Doppelte von angewandtem Alkohol erhalten (vgl. Bericht der deutschen chemischen Gesellsch. 1869. S. 541 und Pharmac. Zeitung 1869. S. 590), woraus hervorgeht, dass die Chloräthylbildung nicht gleichen Schritt mit der Chloralhydratbildung hält. Es scheint sogar, dass erstere, die Chloräthylbildung, keine *conditio sine qua non* sein dürfte, sich vielmehr durch rasche Zuführung des Chlors und einen bedingten Wasserdampfgehalt des letztern, wenn nicht ganz verhindert, so doch sehr erheblich vermindert werden könne**).

Das Chloralhydrat erscheint als ein schneeweisses krümeliges krystallinisches Pulver oder auch als feine nadelförmige Krystalle von eigenthümlichem ätherischen, an Aderthalb-Chlorkohlenstoff erinnernden Gerüche, bitterlich scharfem Geschmacke. In einem trockenen Reagirylinder gelind erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit; bei 120° C. zerfällt es in Wasser und Chloral, welche sich in dem kältern Theile des Apparats wiederum zu krystallinischem Chloralhydrat vereinigen. Mit Wasser giebt es eine farblose Lösung, welche Lackmuspapier nicht röthen darf, auch durch Höllensteinlösung nicht getrübt wird. Auch wenn letzterer Mischung etwas Aetzammoniak zugetropfelt wird, findet keine Trübung statt, wird aber die ammoniakalische Mischung gelind erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, so tritt alsbald eine grauschwarze Trübung ein und unter Aufbrausen findet Abscheidung von Chlorsilber und von metallischem Silber statt, welches letztere zum Theil die Wandungen des Cylinders überkleidet. Aetzkalklösung in die wässrige Lösung des Chloralhydrats getropfelt ruft eine milchichte Trübung hervor und das Chloral zerfällt in Ameisensäure und Chloroform (nämlich: $C^4HCl^2O^2 + KOHO = KOC^2HO^3 + C^2HCl^3$); eine Färbung darf nicht eintreten.

Chemisches
Verhalten
des Chloral-
hydrats.

*) Wenn das einfache reine Aldehyd (Acetaldehyd = $C^4H^4O^2$) als Acetoxylhydrür ($C^4H^3O^2, H$), das Acetoxyl selbst als Methyl-Carboxyl (C^2H^3, C^2O^2) aufgefasst wird. Für diese nahe Beziehung des Chlorals zum Aldehyd sprechen mehrere analoge Reactionen. Es geht mit zweifach-schwefeligsaurer Natron eine krystallisirbare Verbindung ein; giebt mit Ammoniak eine Verbindung, welche die Silberoxydsalze reducirt, und Schwefelwasserstoff gegenüber gleich dem Aldehyd-Ammoniak sich verhält; veranlasst beim Erhitzen mit Blausäure und Salzsäure die Entstehung einer der Milchsäure analogen Säure u. s. w.

**) Durch unmittelbare Einwirkung von Chlor auf fertig vorhandenes Aldehyd wird kein Chloral erzeugt, sondern, indem das Chlor zunächst auf den ausserhalb des Radicals befindlichen Wasserstoff substituirt einwirkt, entsteht zuerst Acetoxylchlorür (nämlich: $C^4H^3O^2, H + 2Cl = HCl + C^4H^3O^2, Cl$) und dann in weiterer Folge Chloracetoxylchlorür = $C^4 \frac{H^2}{Cl} O^2, Cl$.

Chlorum solutum.

(Aqua chlorata s. oxymuriatica. Chlorwasser.)

Klare, in grösserer Menge betrachtet, blassgrünlich-gelblich gefärbt erscheinende Flüssigkeit von eigenthümlichem höchst verletzenden Gerüche, Lackmuspapier zunächst röthend, dann bleichend.

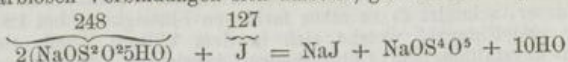
Der Gehalt des Chlorwassers an freiem Chlor kann wohl an $\frac{2}{3}\%$ (2 Decigramme in 30 Grmm. oder 30 C. C., nahehin 3 Grane in der Unze alten Medicinalgewichts) betragen, beträgt aber selten mehr als halb soviel. Zur genauen Feststellung dieses Chlorgehalts kann man erforderlichen Falls auf verschiedene Weise verfahren, nämlich:

α. Man löst in einem Becherglase 7,83 Decigramm. krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul ($FeO SO^2 7HO = 139$) in wenig Wasser auf, giebt einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, fügt darauf allmählig, unter Umrühren mit einem Glasstabe, von einer abgewogenen oder abgemessenen Menge des fraglichen Chlorwassers hinzu, bis alle Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydirt ist, und wägt dann, wieviel von dem Chlorwasser zur Erreichung dieses Zweckes erforderlich gewesen. Dessen Gehalt an freiem Chlor ist = 1 Decigramm., denn $139,00 : 17,75 = 7,83 : 1,00$ (vgl. S. 117). Der Zeitpunkt, wo die Oxydation vollendet ist, wird erkannt, indem man von Zeit zu Zeit einen von den auf einer Glas- oder Porzellanplatte vertheilten Tropfen einer verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz mit dem Rührstabe berührt, und hierbei eine blaue Färbung nicht mehr eintritt.

Quantitative
Ermittlung
des Chlor-
gehalts.

β. Man löst 1 Grmm. Jodkalium in 30 Grmm. oder 30 C. C. Wasser, giebt dazu 30 Grmm. oder 30 C. C. von dem zu prüfenden Chlorwasser, darauf von einer wässrigen Lösung von unterschwefeligsaurer Natron von bekanntem Gehalt an krystallisirtem Salze bis alle Farbe verschwunden, und dividirt die verbrauchte Menge des Salzes mit 7. Der Quotient ergiebt die Menge freien Chlors in 30 Grmm. oder 30 C. C. von dem Wasser in Grammen. — Diese Bestimmungsweise beruht darauf: 1) dass das in dem Chlorwasser enthaltene freie Chlor aus dem Jodkalium

eine äquivalente Menge Jod frei macht, und zwar in dem Verhältnisse von 35,5:127,0, welches in der salzhaltigen Flüssigkeit gelöst bleibt und dieser eine braune Farbe ertheilt, und 2) dass das freie Jod mit dem unterschwefeligen Natron zu farblosen Verbindungen sich umsetzt, gemäss der folgenden Gleichung:



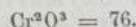
Chlori-
metrische
Prüfung.

also $\frac{248}{35,5} = 7$, d. h. 7 Gewichtstheile krystallisirtes unterschwefeligen Natron = 1 Gewichtstheil Chlor. Die Prüfung selbst ist sehr schnell ausgeführt, wenn man eine sorgfältig bereitete titrirte Lösung des genannten Salzes in Vorrath hat, so z. B. eine Lösung, welche in 1 Liter oder 1000 C. C. genau 14 Grmm. Salz enthält. 50 C. C. von solcher Lösung sind = 1 Decigrmm. Chlor. — Als jodabsorbirendes Mittel kann anstatt unterschwefeligen Natrons auch Cyanquecksilber benutzt werden. Es ist leichter direct abwägbar als jenes. Seine jodabsorbirende Wirksamkeit ist aber nahe viermal (genau 3,936) so gross; man würde daher anstatt 14 Grmm. nun 3,556 Grmm. davon auf 1 Liter Flüssigkeit zu nehmen haben, um eine Einwirkung des Jods auf das Cyanquecksilber hervorzubringen, sind Quecksilberjodid und Jodeyan; beide bleiben in der Flüssigkeit farblos gelöst, das erstere durch Vermittelung des überschüssigen Jodkaliums.

7. Man wägt in einem Setzkölbehen von passender Grösse 12,55 Grmm. oder $125\frac{1}{2}$ Decigrmm. von der officinellen Lösung arsenigen Kali's ($\frac{1}{100}$ arsenige Säure enthaltend) ab, macht mit Salzsäure sauer, färbt dann mittelst sehr wenig Indigolösung bläulich und fügt hierauf, unter Umrühren mit einem Glasstabe, von einer abgewogenen oder abgemessenen Menge des fraglichen Chlorwassers hinzu, bis die bläuliche Farbe zu verschwinden beginnt. In der zur Erreichung dieses Zweckes verbrauchten Menge des Chlorwassers war 1 Decigrmm. freies Chlor enthalten gewesen, dann $(99 \times 90) : 71 = 125,5 : 1$ (vgl. S. 117).

Chromium oxydatum viride.

(Chromoxyd, ächtes Chromgrün, ächter grüner Zinnober.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Dunkelgrünes Pulver, am Licht und in der Hitze unveränderlich, färbt Glasflüsse grün (daher die Anwendung in der Glasfärberei und Porzellanmalerei), in Wasser unlöslich; mit reiner Salzsäure erwärmt, wird es je nach der Art der Gewinnung entweder gar nicht oder nur sehr unvollständig mit grüner Farbe aufgenommen; Salmiakgeist damit digerirt, färbt sich nicht blau. Wird ein Minimum davon einer auf dem Oehre des Platindraths aufgeschmolzenen Boraxperle zugesetzt und letztere von Neuem in die innere Flamme umgeschmolzen, so wird es gelöst und färbt die Perle smaragdgrün in der innern Flamme, gelblichgrün in der äussern. Mit Soda in gleicher Weise behandelt, färbt es die Perle in der äussern Flamme gelb, durch Uebergang in Chromsäure.

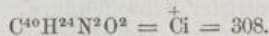
Chromoxyd-
haltige
Malerfarben.

Das sogenannte Guignet'sche Grün ist ein Chromoxydhydrat ($\text{Cr}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{HO}$) und wird gewonnen durch Calcination eines Gemenges aus 3 Th. Borsäure und 1 Th. zweifach chromsaurem Kali und nachherige Behandlung der Schmelze mit alkalischem Wasser, wodurch das gleichzeitig entstandene borsäure Kali und die überschüssige Borsäure entfernt werden. Vor dem Löthrohre zeigt es das eben beschriebene Verhalten, wird von Alkalien und von Salpetersäure nicht angegriffen, von heisser Salzsäure aber langsam und mit grüner Farbe aufgenommen. — Es wird sowohl für sich allein, als auch durch Beimischung von gelben Farben (chromsaures Bleioxyd, Pikrinsäure) mannigfaltig nuancirt in der Leinwand-, Tapeten- und Blumenmalerei angewendet. Ebenso auch die im Handel unter dem Namen Pannetier's Grün, Mittlergrün, Smaragdgrün, Arnaudon's Grün, Plessy's Grün, Kaisergrün vorkommenden und Reagentien gegenüber ähnlich sich verhaltenden Chromgrüne, welche neben Chromoxyd, als wesentlichen färbenden

Bestandtheil, noch grössere oder geringere Mengen von Bestandtheilen anderer Art (Borsäure, Phosphorsäure, Kalk, Magnesia) enthalten.

Die unächten Chromgrüne sind Gemenge aus Chromgelb (chromsaures Bleioxyd oder chromsaurer Baryt) und Berlinerblau; deren Farbe wird durch Erhitzen und ebenso durch Digeriren mit alkalischen Flüssigkeiten zerstört (vgl. Plumbum chromicum).

Cinchonium. (Cinchoninum, Cinchonina. Cinchonin.)

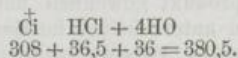


Weisse glänzende nadelförmige Krystalle oder weisses krystallinisches Pulver, auf Platinblech über der Weingeistlampe behutsam erhitzt, zunächst schmelzend, theilweise verdampfend, dann verkohlend und endlich bei fortgesetztem Glühen ohne allen Rückstand verbrennend. In Wasser, Aether und Chloroform unlöslich oder kaum merklich löslich, reichlich löslich in heissem Weingeist (1 : 20) und daraus beim Erkalten zum Theile auskrystallisirend. In Wasser, dem ein wenig Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure zugesetzt worden, reichlich löslich. Diese Lösung schmeckt sehr bitter, wird durch Lösungen von Gerbsäure, Kalium-Quecksilberjodid und Jod in Jodkalium stark gefällt, ebenso auch bei vorwaltender Säure durch eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali (Unterschied von Morphin und Strychnin); die letztere trübe Mischung wird durch Schütteln mit Aether nicht klar (Unterschied von Chinin). In einem trockenen Reagircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, wird es ohne Färbung gelöst (Unterschied von Salicin, Brucin u. s. w.) und ein nachheriger Zusatz von einem Tropfen aufgelöstem chromsauren Kali ruft in der sauren Mischung nur eine grünliche Färbung hervor in Folge Entstehung von Chromoxyd (wesentlicher Unterschied von Strychnin). Ebenso indifferent verhält sich offic. reine Salpetersäure, sowohl vor als beim Eintauchen des Reagircylinders in heisses Wasser (weiterer Unterschied von Morphin). Durch Chlorwasser wird Cinchonin gelöst, Salmiakgeist färbt diese Lösung nicht grün (weiterer Unterschied von Chinin).

Erkennung
und
Prüfung.

Cinchonium hydrochloratum.

(Cinchonium chlorhydricum s. muriaticum, Chlorhydras Cinchoninae. Chlorwasserstoffsäures oder salzsaures Cinchonin.)

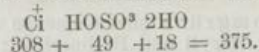


Weisse Krystalle oder krystallinisches Pulver; beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe ohne Rückstand verbrennend; gegen concentrirte Schwefelsäure und officinelle Salpetersäure wie das säurefreie Cinchonin sich verhaltend, ebenso gegen Chlorwasser und Ammoniak. In Wasser reichlich löslich zu einer Flüssigkeit, welche stark bitter schmeckt und im Uebrigen alle im Vorhergehenden beschriebenen Reactionen einer Lösung von Cinchonin in säurehaltigem Wasser darbietet, ausserdem aber beim Eintröpfeln in etwas sehr stark verdünnte Höllesteinlösung eine reichliche weisse käsige Fällung veranlasst, welche durch Salpetersäure nicht verschwindet.

Erkennung.

Cinchonium sulfuricum.

(Sulfas Cinchoninae s. cinchonicus. Schwefelsaures Cinchonin.)



Charakteristische Kennzeichen.

Weisse glänzende Krystalle oder krystallinisches Pulver, geruchlos, von stark bitterem Geschmacke; auf Platinblech über der Weingeist- oder Gaslampe erhitzt, schmilzt es, färbt sich dann roth, wird zersetzt und verbrennt endlich bei hinreichend lang fortgesetztem Glühen ohne Rückstand. Es verhält sich zu concentrirter Schwefelsäure, officineller Salpetersäure, Chlorwasser und Salmiakgeist wie das säurefreie Cinchonin. 1 Decigramm. mit 6 C. C. Wasser erwärmt, wird rasch gelöst; die Lösung setzt beim Erkalten nichts ab, schmeckt sehr bitter und zeigt im Uebrigen alle Reactionen der Lösung des Cinchonins in säurehaltigem Wasser. In die verdünnte Lösung eines Baryumsalzes getropft, ruft sie sogleich eine weisse Trübung hervor, welche durch Salpetersäure nicht verschwindet.

Chinidin und Cinchonidin.

Von gleicher qualitativer und quantitativer Zusammensetzung als Cinchonin ist das von L. Winkler entdeckte Chinidin (Chinidium s. Chinidinum = $\overset{+}{\text{C}}\text{hd}$), daher auch von Pasteur, welcher es näher untersuchte, Cinchonidin*) genannt. Es zeigt jedoch mehrere constante Verschiedenheiten sowohl vom Chinin als vom Cinchonin. Es ist in höchst rectificirtem Weingeist viel reichlicher löslich als letzteres, denn eine heiss bereitete Lösung in 15 bis 20 Th. Weingeist setzt beim Erkalten keine Krystalle ab. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirt es in prismatischen Krystallen aus. Aether löst, wie vom Cinchonin, nur sehr wenig (etwa $\frac{1}{120}$) davon auf, immerhin aber weit mehr als von Cinchonin, und weit weniger als von Chinin. Das salzsaure Salz enthält nur 2 Aequ., das schwefelsaure 6 Aequ. Wasser (= $\overset{+}{\text{C}}\text{hdHOSO}^{\cdot} 6\text{HO}$), letzteres bedarf etwa die 100fache Menge Wasser zur Lösung. Die Lösung des Chinidins in Chlorwasser wird durch Salmiakgeist nicht grün gefärbt. — Das Chinidin kommt gemeinschaftlich mit Chinin in der Calisayarinde vor, wird gleichzeitig mit dem Chinin bei der Chininfabrikation gewonnen, findet sich daher nicht selten dem letzteren beigemengt, und kann mittelst Aether oder Benzin darin erkannt werden. Die arzneiliche Wirksamkeit dürfte kaum verschieden sein, wenigstens liegen keine Erfahrungen vor, welche dem widersprechen.

*) Von dem Chinidin oder Cinchonidin von Pasteur ist das Cinchonidin von Wittstein verschieden (vgl. Chem. Apothekerbuch. 1867. S. 374).

Cobaltum oxydatum. (Oxydirtes Kobalt.)

Kobaltoxyde des Handels.

Das oxydirte Kobalt wird hauptsächlich auf nassem Wege in den Nickelfabriken als Nebenprodukt gewonnen und sehr verschiedenartig in den Handel gebracht. Man unterscheidet im Handel schwarzes Kobaltoxyd (RKO), als schwarzes Pulver vorkommend, phosphorsaures Kobaltoxydulhydrat (PKO), arsensaures Kobaltoxydulhydrat (AKO) und kohlensaures Kobaltoxydulhydrat (KOH), sämmtlich als blassrosenrothes oder blassviolettrothes Pulver vorkommend. Das allgemeinste Kennzeichen dieser Kobaltpräparate als solche ist ihre Eigenschaft, die auf dem Oehre des Platindraths aufgeschmolzene farblose Boraxperle sehr schön blau zu färben, wenn davon auch in der allerkleinsten Menge der Perle zugesetzt und diese nun umgeschmolzen wird, und zwar gleichviel in der äussern und in der innern Flamme. Bei einer verhältnissmässig etwas grössern Menge erlangt die Perle eine so dunkle Farbe, dass sie fast schwarz erscheint. Man muss in diesem Falle die Perle,

während sie noch heiss ist, platt drücken, um die blaue Farbe zu erkennen. Die letztere erscheint übrigens nur im Tageslichte schön blau, bei Kerzenlichte aber violett. — In erwärmte reine Chlorwasserstoffsäure eingetragen, werden die genannten Kobaltpräparate zu einer dunkelblauen Flüssigkeit gelöst, das schwarze Kobaltoxyd (RKO) unter Auftreten von Chlor, welches am Geruche leicht erkenntlich, die kohlensaure Verbindung (KOH) unter Aufbrausen. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser geht die blaue Farbe in eine blassrosenrothe über.

Erkennung
und

Die verdünnte Lösung wird unmittelbar durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt (Abwesenheit von Blei, Kupfer, Cadmium, Antimon und arseniger Säure); entsteht nach längerer Zeit zunächst eine weisse Trübung und dann ein gelber Niederschlag, rascher bei gelindem Erwärmen unter erneuertem Zusatze von Schwefelwasserstoff, so ist das vorliegende Kobaltpräparat eine arsensaure Verbindung (AKO), welche ausserdem auch dadurch charakterisirt ist, dass sie beim Uebergiessen mit Höllesteinlösung eine ziegelrothe Farbe annimmt. Wird die durch Schwefelwasserstoff nicht veränderte oder von dem etwaigen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit einer angemessenen Menge von einer Auflösung von essigsauerm Natron versetzt, darauf die freie Säure durch aufgelöstes kohlensaures Natron neutralisirt und nun abermals Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen (unter zuweiliger Neutralisation der frei gewordenen Säure), so wird schwarzes Schwefelkobalt abgeschieden (ähnlich verhält sich Nickellösung, deren Farbe jedoch nicht roth, sondern grün ist). Die von dem schwarzen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos (Abwesenheit von Chromoxyd), erleidet durch kohlensaures Natron in Ueberschuss keine Fällung (Abwesenheit von alkalischen Erden, Talkerde, Thonerde). Bei Vorhandensein von Phosphorsäure giebt die in letzter Instanz erhaltene alkalische Flüssigkeit beim Zusatze von ammoniakalischer Bittersalzlösung einen krystallinischen weissen Niederschlag. Charakteristisch ist ausserdem auch für die phosphorsaure Kobaltverbindung (PKO), dass sie beim Uebergiessen mit Höllesteinlösung eine gelbe Farbe annimmt. — Wird zu der blassrothen salzsauren Kobaltoxydulösung Aetzkalilösung in Ueberschuss zugesetzt, so entsteht zunächst ein blauer Niederschlag, welcher bei längerem Erwärmen, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, allmählig blassroth wird. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird nun durch Schwefelammonium nicht weiter gefällt (Abwesenheit von Zink). — Wird ein anderer Theil von der sauren Lösung zunächst mit einer Lösung von essigsauerm, darauf von salpetrigsaurem Kali versetzt und die Mischung längere Zeit hingestellt, so ist alles Kobalt in Form eines gelben krystallinischen Niederschlages abgeschieden und die darüberstehende Flüssigkeit ist farblos (Abwesenheit von Nickel).

Prüfung.

Oxydirtes Kobalt ist ein wesentlicher Bestandtheil verschiedener im Handel vorkommender blauer, grüner und gelber Mineralfarben. Zu den blauen Kobaltfarben gehören das sogenannte Kobaltultramarin (Leuthnerblau, Thénard'sblau), die Smalte und das Coeruleum oder Englischblau. Zu den grünen Kobaltfarben gehört das Rinmann'sche Grün oder Zinkgrün (vgl. d. Art.).

Kobaltultra-
marin.

Das Kobaltultramarin besteht im Wesentlichen aus Kobaltoxydul und Thonerde, zuweilen mit einem Gehalt an Phosphorsäure oder Arsensäure, und nur in diesem letzteren Falle ist es den giftigen Malerfarben beizuzählen. Es ist im Feuer unveränderlich (nächster Unterschied von Kupferblau), widersteht auch der Einwirkung von Säuren (Unterschied von ächtem Ultramarin) und

alkalischen Flüssigkeiten. Auch beim Uebergiessen mit Schwefelammoniumflüssigkeit erleidet es anfangs keine Veränderung (weiterer Unterschied von Kupferblau), wird aber bei längerer Digestion schwarz. Wird etwas davon im Silbertiegel mit Aetzkali geschmolzen, die blaue Masse nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen und die verdünnte Lösung in einem Becherglase durch einige Zeit hingestellt, so scheidet sich das Kobaltoxyd ab, die Säure und die Thonerde gehen in die alkalische Flüssigkeit über. Wird diese letztere mit Salzsäure angesäuert, erwärmt und Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen, so entsteht bei Anwesenheit von Arsensäure zunächst ein weisser, dann ein gelber Niederschlag (Schwefelarsen). Die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Uebersättigen mit Aetzammoniak einen Niederschlag von Thonerde oder phosphorsaurer Thonerde. Um sich von der Gegenwart von Phosphorsäure zu überzeugen, löst man den Niederschlag von Neuem in Salzsäure auf, versetzt zunächst mit Weinsäurelösung, hierauf mit Aetzammoniak in Ueberschuss, wobei, wenn Weinsäure in hinreichender Menge vorhanden, eine Fällung nicht entsteht, und endlich mit ammoniakalischer Bittersalzlösung — bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia. — Die Smalte oder Schmalte (von Schmelze abgeleitet) ist ein durch Kobaltoxydul gefärbtes, aus Kieselsäure, Thonerde und Alkali bestehendes Glas, welches nachträglich gemahlen und geschlämmt worden, wodurch Producte von verschiedener Feinheit (Espel, Couleur, Streublau u. s. w.) erhalten werden. Die beste, d. h. kobaltreichste Sorte heisst Königsblau oder auch Kaiserblau. Es ist, wie das vorhergehende, feuerbeständig, wird durch saure und alkalische Flüssigkeiten nicht verändert und ist bei völliger Abwesenheit von Arsensäure, was jedoch selten der Fall ist*), nicht giftig. Die unfertige Smalte, d. h. das Gemenge aus geröstetem Kobalterz und Sand oder Glas, wird unter dem Namen Zaffer oder auch Safflor (von Saphir abgeleitet) in den Handel gebracht und in den Glas- und Faiencefabriken benutzt. — Das Coeruleum oder Englischblau ist zinnsaures Kobaltoxydul mit überschüssigem Zinnoxid und schwefelsaurem Kalk gemengt. Es ist feuerbeständig, verdünnte saure und alkalische Flüssigkeiten sind ohne Einwirkung, heisse Salpetersäure nimmt Kobaltoxydul auf und lässt Zinnoxid zurück, woraus Wasser schwefelsauren Kalk auszieht.

Smalte.

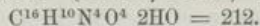
Englischblau.

Kobaltgelb.

Eine Kobaltfarbe von eigenthümlicher Zusammensetzung ist das Kobaltgelb, welches in der Oel- und Wassermalerei als gelbe Farbe, und in der Porzellan- und Glasmalerei in Ermangelung reinen Kobaltoxyds zur Herstellung eines reinen Blauen benutzt wird. Es ist salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali (bei 100° C. getrocknet = $\text{Co}^2\text{O}^3\text{KO}_5\text{NO}^2\text{HO}$), färbt die Boraxperle blau, wird beim Erhitzen in einem trockenen Reagireylinder orange gelb, giebt Wasser, Salpetersäure und salpetrige Säure ab und hinterlässt ein Gemenge aus Kobaltoxyd und salpetrigsaurem Kali; es wird von kaltem Wasser wenig gelöst, von kochendem theilweise zersetzt. Salpetersäure und Salzsäure wirken in der Kälte nicht ein, wohl aber in der Siedehitze, wobei salpetrige Dämpfe auftreten. Es ist der oben erwähnte Niederschlag, welcher entsteht, wenn zu einer sauren Kobaltlösung zunächst essigsaures und dann salpetrigsaures Kali zugesetzt wird. Dessen chemische Constitution (die obige Formel rührt von A. Stromeyer her) ist neuerdings Gegenstand weiterer Forschung gewesen (vgl. C. D. Braun in Zeitschr. f. anal. Chemie. VII. S. 313).

*) Behufs der Prüfung der genannten Kobaltfarben auf etwaigen Arsengehalt im Allgemeinen kann man folgendermassen verfahren. Einige Gramme von der fraglichen Substanz werden mit dem doppelten Gewichte Kalihydrats in einem Silbertiegel geschmolzen, die erkaltete Masse wird mit Wasser aufgenommen, die trübe Flüssigkeit in einen kleinen Setzkolben übergossen, absetzen gelassen, dann in eine Porzellanschale klar abgossen, mit dreifach-gewässerter Schwefelsäure stark übersättigt und die Mischung nach Zugabe von etwas schwefeligsaurer Natron abgedunstet. Der Rückstand wird mit offic. reiner Salzsäure aufgenommen, die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen schwefelsauren Kali in einen kleinen Destillirkolben abgossen, hiervon in der S. 38 beschriebenen Weise ein Theil abdestillirt und das Destillat mit Schwefelwasserstoffwasser geprüft — bei Abwesenheit von Arsen findet weder gelbe Trübung noch Fällung statt, wohl aber im Gegenfalle.

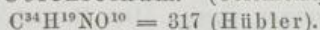
Coffeinum. (Coffein, Thein, Guaranin.)



Voluminöse, weisse, lange, seidenartig glänzende, nadel- und haarförmige Krystalle, bei vorsichtigem Erwärmen schmelzend und in weissen Dämpfen sich verflüchtigend. In einem trockenen Reagireylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen löst es sich ohne Färbung auf und ein Tropfen aufgelösten chromsauren Kalis bringt in dieser Lösung nur eine gelbe Färbung hervor; ebenso verhält sich officinelle Salpetersäure. In einem Porzellanschälchen mit gutem Chlorwasser übergossen und auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, hinterlässt einen purpurrothen Rückstand, welcher bei weiterem Erwärmen goldgelb wird, beim Betupfen mit Salmiakgeist aber dann prachtvoll roth. Mit Wasser übergossen und erwärmt, wird es in reichlicher Menge (1 : 10) gelöst und krystallisirt beim Erkalten wieder aus, so dass nur etwa $\frac{1}{100}$ gelöst bleibt. Die Lösung schmeckt schwach bitter, reagirt nicht alkalisch, wird durch Gallustinktur weiss gefällt, durch Lösungen von Jod, Kalium-Quecksilberjodid, Pikrinsäure nicht getrübt, wohl aber bei vorgängigem oder nachträglichem Zusatze von wenig verdünnter Säure. Mit etwas Salmiakgeist versetzt nimmt die wässerige Lösung an der Luft keine violette Färbung an (wesentlicher Unterschied von Phloridzin). In Chloroform ist Coffein sehr reichlich löslich, weniger in Weingeist, noch weniger in Aether; es geht mit Säuren keine constante Verbindungen ein.

Charakteristische Kennzeichen.

Colchicinum. (Colchicin.)



Mehrentheils amorphes, gelblichweisses, krümeliges Pulver, welches leicht harzartig zusammenbäckt; auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, bläht sich auf, verkohlt und verbrennt endlich vollständig. In einem trockenen Reagireylinder mit reiner concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, bäckt es zunächst zusammen, löst sich dann beim Schütteln mit safrangelber Farbe auf, welche allmählig gelbbraun wird, aber nicht violett. Ebenso verhält es sich zu officineller Salpetersäure; concentrirte Salpetersäure oder concentrirte Schwefelsäure, wozu ein wenig officinelle Salpetersäure zugesetzt worden, färben sich damit sogleich dunkelgelbroth, dann vorübergehend violett, olivengrün und gelb. Von Wasser und Weingeist wird es reichlich gelöst, ebenso auch von Chloroform, weniger von Aether. Die wässerige Lösung schmeckt anhaltend bitter, reagirt nicht alkalisch, wird aber durch Gallustinktur, Lösungen von Jod, Kalium-Quecksilberjodid gefällt, nicht aber durch Platinechlorid.

Charakteristische Kennzeichen.

Coninium. (Coniinum, Conicium, Cicutina. Coniin.)



Farblose oder wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit von höchst durchdringendem Schierlingsgeruche, auf Wasser aufschwimmend (spec. Gew. 0,88 bis 0,89), in nahelin 100 Th. desselben löslich zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich beim Erwärmen trübt, alkalisch reagirt, durch Jodlösung braun, durch Gerbsäurelösung und durch Kalium-Quecksilberjodidlösung weiss gefällt wird, durch eine gesättigte wässerige Lösung von Pikrinsäure aber keine Fällung erleidet. In dreifach-gewässerte oder auch

Erkennung und Prüfung.

reine concentrirte Schwefelsäure getropfelt, löst sich Coniin sogleich ohne alle Färbung auf; beim Zusatze eines Tropfens aufgelösten chromsauren Kali's zu der Schwefelsäuremischung entsteht zunächst eine braunrothe Färbung, welche aber schnell in Blassgrün übergeht durch Bildung von Chromoxyd. Mit Weingeist, Aether und Oelen ist Coniin in allen Verhältnissen mischbar. Es nimmt selbst etwas Wasser auf und trübt sich dann bei gelindem Erwärmen, wird aber in der Kälte wieder klar. Siedpunkt nahe an 200° C.

Chlorwasserstoffsäure: man verdünnt in einem Uhrglase oder kleinen Reagircyliner einen Tropfen von dem Präparate mit etwa 10 Tropfen Wasser und giebt dann einen Tropfen offic. reine Chlorwasserstoffsäure hinzu — das auf dem Wasser aufschwimmende Coniin muss sogleich zu einer homogenen Flüssigkeit sich lösen, gegenfalls ist es mit einem flüchtigen oder fetten Oele verfälscht. Die salzsaure Lösung darf auch beim Hinzutropfen von aufgelöstem Platinchlorid nicht getrübt werden, gegenfalls ist das Präparat ammoniakhaltig.

Cuprum. (Aës, Venus. Kupfer.)

Cu = 31,7.

Erkennung
und
Prüfung.

Ein dehnbares, schwierig schmelzbares (etwas über 1000° C.) Schwermetall (spec. Gew. = 8,9) von eigenthümlicher rother Farbe, kommt im Handel gewöhnlich in Blech- und Drathform, ebenso auch gemünzt vor, kann aber auch durch Reduction auf nassem Wege*) als höchst feines rothbraunes Pulver gewonnen werden. Das Handelskupfer ist mehrentheils durch grössere oder geringere Spuren fremder Metalle (Zinn, Eisen, Silber, Blei, Wismuth, Arsen) verunreinigt, doch gilt das gemünzte russische Kupfer (Kopeken) als sehr reines Kupfer, daher man auch solche Münzen benutzt, um daraus durch Auswalzen Blechstreifen behufs analytischer Zwecke herzustellen. — Mit dem 9—10fachen Gewichte offic. reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1,18) übergossen und gelind erwärmt, wird Kupfer rasch oxydirt und zu einer blauen Flüssigkeit gelöst, mehrentheils unter Verbleiben eines geringen aus Schwefelkupfer bestehenden und von sonstigen Verunreinigungen des angewandten Kupfers abstammenden Rückstandes (Zinn- und Antimonoxyd). Die mit Wasser bis fast zur Farblosigkeit verdünnte Lösung wird, partienweis geprüft, durch Salmiakgeist blau gefärbt, durch eine verdünnte Lösung von gelbem Blutlaugensalz roth, durch Schwefelwasserstoffwasser bräunlichschwarz gefärbt und allmählig gefällt, und überzieht, auf blankes Eisen getropfelt, letzteres Metall mit einer kupferrothen Haut.

Kupfer-
pulver.

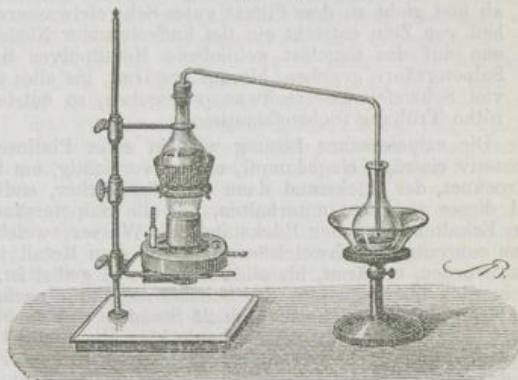
*) Das von R. Büttger mitgetheilte Verfahren zur Darstellung chemisch reinen Kupferpulvers besteht in Folgendem: Man löst 3 Loth eisenfreien Vitriol in 8 Loth Wasser in der Siedehitze auf, setzt dieser Lösung unter beständigem Umrühren 3 Loth Honig zu und unterhält das Kochen etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang. Hierauf nimmt man das Gefäss vom Feuer, setzt der Flüssigkeit noch kaltes Wasser zu und lässt das in der Flüssigkeit suspendirte, überaus zarte, höchst fein zertheilte Kupfer in dem Gefässe sich absetzen. Man giesst dann die darüber stehende Flüssigkeit ab, bringt den zarten Kupferstaub auf ein Papierfilter, süsst ihn zunächst mit Wasser, darauf mit Weingeist aus, und trocknet ihn in gelinder Wärme. Die Ausbeute wird $\frac{1}{12}$ vom angewandten Kupfervitriol betragen. — Noch ein anderes Verfahren hat Fr. Stolba angegeben (vgl. Dingler's polytechn. Journ. B. 190. S. 495).

Das auf nassem Wege gewonnene Kupferpulver hat viel Aehnlichkeit mit Kupferoxydul, unterscheidet sich aber von letzteren wesentlich dadurch, dass es beim Reiben mit einem harten Körper Metallglanz annimmt, was mit Kupferoxydul nicht der Fall ist; ferner durch sein Verhalten gegen officinelle reine Salzsäure (1,124), welche es nicht auflöst, während Kupferoxydul dadurch zu einer braunen Flüssigkeit aufgenommen wird, die beim Verdünnen mit Wasser einen weissen Niederschlag (Kupferchlorür) giebt. Sehr concentrirte Salzsäure verwandelt Kupferpulver unter Wasserstoffentwicklung ebenfalls, obwohl sehr langsam, in Kupferchlorür (Cu^2Cl). — Die sogenannten Bronzefarben bestehen mehrtheils aus fein zertheiltem metallischen Kupfer, durch Reduction von Kupferoxyd auf trockenem Wege gewonnen und in den helleren Sorten durch Zink- oder Cadmiumdämpfe cementirt (vgl. R. Wagner in Dingler's pol. Journ. B. 186. S. 463).

Prüfung des Kupfers auf Arsen. Es ist in gewissen Fällen wichtig, sich von der An- oder Abwesenheit von Arsen im Kupfer, besonders in gewalztem Kupferblech, welches zur Prüfung auf arsenige Säure dienen soll, zu überzeugen. Man verfährt zu diesem Zwecke am besten nach der Methode von Odling.

Prüfung
auf Arsen.

Fig. 15.



Mehrere Gramme des zusammengerollten dünnen Blechs werden in einem kleinen Kolben mit der achtfachen Menge offic. Eisenchloridflüssigkeit (mit 15% Eisengehalt) und halbsoviel officineller reiner Salzsäure übergossen, das Kölbchen mittelst eines durchbohrten Pfropfens mit einem dreischenkeligen Rohre verbunden, dessen äusserer längerer vertikaler Schenkel in einer wenig Wasser enthaltenden Vorlage ausmündet (Fig. 15), und die Flüssigkeit aus dem Kolben abdestillirt. War das Kupfer arsenhaltig, so ist letzteres als Chlorarsen überdestillirt und kann in dem Destillate durch Schwefelwasserstoffwasser nachgewiesen werden. Das Kupfer ist als Kupferchlorür in die Auflösung übergegangen, und das Eisenchlorid zum grossen Theile zu Eisenchlorür reducirt, denn $\text{Cu}^2 + (\text{Fe}^2\text{Cl}^3 + \text{Wasser}) = \text{Cu}^2\text{Cl} + 2\text{FeCl}$.

Prüfung des Kupfers auf anderweitige Metalle. Wenn die Prüfung metallischen Kupfers nicht ausschliesslich die Ermittlung der An- oder Abwesenheit von Arsengehalt zum Endzwecke hat, sondern ausserdem auch auf metallische Einmengungen anderer Art Bedacht genommen werden soll, so kann in solchem Falle folgendermaassen verfahren werden. Man übergiesst in einem Digerirkolben einige Grmm. von dem Metall mit der 10fachen Menge offic. reiner Salpetersäure (spec. Gewicht 1,18); sobald die erste, ohne Anwendung äusserer Erwärmung erfolgende Einwirkung nachgelassen, stellt man den Kolben auf das Sandbad oder über der Lampe mit untergelegtem Drathnetze und erwärmt allmählig stärker, bis alles Metall verschwunden und keine gelben Dämpfe mehr wahrzunehmen. Man verdünnt hierauf mit Wasser und stellt den Kolben zum Abklären des Inhalts bei Seite. Ein etwaiger weisser Absatz wird nach Abgiessen der klaren Flüssigkeit in einem kleinen tarirten Becherglase gesammelt, von Neuem mit etwas Salpetersäure erwärmt, dann durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser, Absetzenlassen, Abgiessen u. s. w. ausgesüsst, endlich scharf getrocknet und, wenn der Betrag nicht allzuger gering, gewogen. Dieser Absatz kann aus Zinnoxid oder Antimonoxyd oder auch aus beiden zugleich bestehen, möglicherweise auch Kieselsäure enthalten.

Behufs specieller Prüfung auf die genannten Metalle wird der Absatz aus dem Bechergläschen mittelst einer Lösung von reinem Aetzkali in einem

Erkennung
von Zinn
und

Antimon.

kleinen Silbertiegel eingeschweift, die Flüssigkeit behutsam abgedunstet und der trockene Rückstand durch stärkeres Erhitzen in glühenden Fluss gebracht. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser aufgenommen, mit officin. reiner Salzsäure in Ueberschuss versetzt, darauf filtrirt. Von dem sauren Filtrate giesst man nun etwas in einen Reagirylinder, worin gutes klares Schwefelwasserstoffwasser enthalten ist, ab. Entsteht hierbei nur eine blassgelbe Trübung, so ist nur Zinn vorhanden; erscheint aber die Trübung mehr oder weniger orangeroth, so ist Antimon anwesend, möglicher Weise aber auch gleichzeitig Zinn. Man fügt nun zu der übrigen sauren Flüssigkeit Wasser zu, bis dieselbe sich zu trüben beginnt, senkt dann einen Stab reinen Zinks hinein und lässt diesen so lange darin verharren, als noch merklich Gasblasen aufsteigen. Man giesst hierauf in ein tiefes Porzellanschälchen ab und schweift mittelst eines kleinen steifen Pinsels den schwarzen Ueberzug von dem Zinkstab ab. Man lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit von den schwarzen Metalltheilchen ab, bringt diese mittelst der Spritzflasche in einen Reagirylinder, giesst nach einiger Zeit das überstehende Wasser so weit als möglich ab, giesst darauf officinelle reine Salzsäure auf und senkt einen am untern Ende spiralförmig gewundenen Platindrath ein. Sobald von diesem keine Gasblasen mehr aufsteigen, nimmt man denselben heraus, setzt der sauren Flüssigkeit etwas Wasser zu, lässt absetzen, filtrirt ab und giebt zu dem Filtrat gutes Schwefelwasserstoffwasser — bei Anwesenheit von Zinn entsteht ein tief kaffeebrauner Niederschlag (Zinnsulfür). Wird nun auf das ungelöst gebliebene Metallpulver Salzsäure und ein Tropfen Salpetersäure gegeben, hierauf erwärmt, bis alles gelöst ist und zu der Lösung viel Schwefelwasserstoffwasser gegeben, so entsteht abermals eine orange-rothe Trübung (Schwefelantimon).

Prüfung auf Blei,

Die salpetersaure Lösung wird in einer Platinschaale, worin man dieselbe successiv einträgt, eingedampft, zuletzt vorsichtig, um Spritzen zu vermeiden, eingetrocknet, der Rückstand dann allmählig stärker, endlich bis zum Glühen erhitzt und dieses so lange unterhalten, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit Wasser, welchem naehin doppelt soviel reine concentrirte Schwefelsäure, als von dem Metall in Arbeit genommen, zugesetzt worden, erwärmt, bis alles Kupferoxyd gelöst ist. Die Lösung wird in ein Becherglas übergossen, die Schaale sorgfältig nachgespült und das Glas zum Abklären der Flüssigkeit durch 24 Stunden und darüber ruhig hingestellt. Man giesst hierauf in eine Porzellanschaale klar ab, sammelt den etwaigen Niederschlag (schwefelsaures Bleioxyd) in einem tarirten kleinen Filter, süsst sorgfältig aus, bis das Abfließende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet und wägt. Das Gewicht durch 1,4615 getheilt, ergiebt die entsprechende Menge reinen Bleis.

Arsen,

Die schwefelsaure Flüssigkeit wird nach vorgängigem Zusatz von etwas wässeriger schwefeliger Säure oder auch von etwas schwefligsaurem Natron von Neuem bis nahe zur Trockene verdunstet gelassen. Der Rückstand wird mit reiner officineller Salzsäure aufgenommen, die Lösung in einem kleinen Destillirapparate (vgl. S. 139 Fig. 15) der Destillation unterworfen und diese fortgesetzt, bis der grösste Theil der Flüssigkeit überdestillirt ist. Zu dem Destillate wird ein gleiches Volum oder mehr klaren guten Schwefelwasserstoffwassers gegeben — bei Anwesenheit von Arsen in dem fraglichen Kupfer nimmt die Mischung eine mehr oder weniger gelbliche Farbe an, und nach längerer Zeit bildet sich darin ein gelber flockiger Niederschlag (Schwefelarsen.)

Silber- und Wismoth.

Der Rückstand im Destillirkolben wird mit heissem Wasser aufgenommen, in eine Porzellanschaale gegossen und darin bei gutem Luftabzuge von Neuem verdunstet, bis die Salzsäure zum allergrössten Theil ausgetrieben ist. Man nimmt dann von Neuem mit vielem Wasser auf, giesst die Lösung in ein Becherglas über, spült die Schaale sorgfältig mit Wasser nach, rührt das Ganze wohl um und stellt es durch mehrere Tage bei Seite. Ein nach Verlauf dieser Zeit am Boden des Gefässes angesammelter Absatz kann Chlorsilber oder basisches Chlorwismoth oder auch beide zugleich enthalten und wird nach beiden Richtungen hin geprüft.

Zu diesem Behufe wird die Flüssigkeit abgossen, der Niederschlag in einem kleinen Filter gesammelt und wiederholt mit Wasser ausgesüsst. Man übergiesst hierauf das Filter mit etwas erwärmtem, verdünnten Salmiakgeist, wodurch das Chlorsilber, wenn vorhanden, gelöst wird und säuert das Filtrat

mit Salpetersäure an — eine weisse Trübung beweist die Anwesenheit von Chlorsilber. Der vom Salmiakgeiste nicht aufgenommene Inhalt des Filters ist basisches Chlorwismuth.

Die von dem soeben besprochenen Absatze, wenn ein solcher sich gebildet, in ein Becherglas abgessene Flüssigkeit wird darin bis nahe zum Kochen erhitzt und bei fortdauernder Erwärmung und Umrühren mit einem Glasstabe Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen, bis alles Kupfer als Schwefelkupfer ausgefällt ist. — Diese bei der grossen Menge des Kupfers etwas langwierige Operation kann nicht durch Anwendung von unterschwefligsaurem Natron anstatt Schwefelwasserstoffs abgekürzt werden, da hierdurch auch etwa vorhandenes Nickel theilweise ausgefällt wird.

Prüfung auf
Eisen,
Aluminium,

Die vom Schwefelkupfer getrennte Flüssigkeit wird in einer Porzellanschale bis zur Austreibung allen Schwefelwasserstoffs erhitzt, dann gutes Chlorwasser bis zum Verbleiben des Geruchs zugegeben, erkalten gelassen, in einen Setzkolben übergossen und mit Aetzammoniak in einigem Ueberschusse versetzt. Der Kolben wird hierauf gut verschlossen und durch längere Zeit bei Seite gestellt. Bei vorhandenem Eisengehalt des Kupfers hat sich nach längerer Zeit ein rostfarbener Niederschlag (Eisenoxydhydrat, mit Thonerdehydrat gemengt, wenn das fragliche Kupfer mit Aluminium legirt war) am Boden des Gefässes angesammelt.

In die durch Abgiessen und Filtriren vom Eisenoxydniederschlag getrennte und in einem Setzkolben gesammelte ammoniakalische Flüssigkeit lässt man nun abermals Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen, verschliesst dann den Kolben und stellt unter zuweiligem Schütteln durch einige Tage bei Seite. Hat sich nach Verlauf dieser Zeit ein Bodensatz gebildet, so giesst man die Flüssigkeit behutsam davon ab, giebt von Neuem Wasser, dem etwas Schwefelwasserstoff zugefügt ist, auf, lässt wiederum absetzen, giesst ab und trägt endlich den Bodensatz in ein kleineres Kölbchen über, worin man ihn wiederum absetzen lässt und nach Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit mit offic. reiner Salzsäure und einem kleinen Zusatze von Salpetersäure heiss behandelt. Die nachträglich mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird in ein anderes Kölbchen abfiltrirt, darauf Aetznatronlösung bis zur stark alkalischen Reaction zugegeben, dann, wenn nach einiger Zeit ein Niederschlag (α) sich eingestellt, die alkalische Flüssigkeit davon abfiltrirt und das Filtrat mit Natriumsulphydratlösung versetzt — eine weisse Trübung und allmählig sich einstellender flockiger, weisser Niederschlag ist Schwefelzink. Der im Vorhergehenden erwähnte, in einem kleinen Filter gesammelte und durch wiederholtes Uebergiessen mit Wasser ausgesüßte Niederschlag α kann kaum etwas anderes als Nickeloxydulhydrat sein, erscheint in solchem Falle blassgrünlich gefärbt, wird beim Uebergiessen des Filters mit einer Auflösung von kohlen-saurem Ammon mit bläulicher Farbe gelöst und aus dieser Lösung durch Natron oder Kali mit gelblich grüner Farbe wieder abgeschieden.

Zink und
Nickel.

Das metallische Kupfer erfährt in Künsten, Gewerben und Haushaltungen eine sehr grosse und mannigfaltige Verwendung, auch macht es einen wesentlichen Gemengtheil sehr vieler häufig benutzter Metallegirungen aus. Das gemünzte und das Bijouteriegold ist mehrentheils kupferhaltig (vgl. S. 93), ebenso das gemünzte und das Bijouteriesilber (vgl. S. 86). Mit Zinn legirt ist es in der Bronze, dem Glocken- und Stückgut enthalten; mit Zink im Messing und dessen verschiedenen Modificationen (Bathmetall, Knopfmessing, Tombak, Pinchbeck, Smilor, Oréide, Prinzmetall, Talmigold u. s. w.), mit Zink und Nickel in den verschiedenen Arten des sogenannten Neusilbers oder Argentans (Chinasilber, Christoffelmetall, Alfénide, Alpaka, schweizerisches und belgisches Münzmetall u. s. w.) mit Nickel, Antimon und Aluminium im Mineargent, mit Aluminium allein in der Aluminiumbronze (vgl. S. 66), mit Eisen und Zink im Sterro- und Aichmetall u. s. w. Das Nähere, die chemische Analyse dieser verschiedenen Kupferlegirungen betreffend, ist bei den Art. Aurum, Argentum, Aluminium, Niccolum, Stannum, Zincum angeführt. Es sei jedoch hier noch bemerkt, dass in manchen von diesen Legirungen sehr häufig noch geringe Mengen anderer Metalle sich vorfinden, welche keine absichtliche wesentliche Zuthat sind, sondern aus den verwandten rohen Metallen abstammen. Auch ist nicht ausser Acht zu lassen, dass die aus den goldgelben Legirungen verfertigten Schmuckgegenstände gewöhnlich oberflächlich übergoldet, die aus den

Kupfer-
legirungen.

silberweissen Legirungen verfertigten Haushaltungsgegenstände (Löffel, Gabeln, Leuchter u. s. w.) gewöhnlich galvanisch übersilbert sind.

Cuprum oxydatum.

(Oxydum cupricum. Schwarzes Kupferoxyd.)

$\text{CuO} = 39,7.$

Erkennung
und

Schwarzes Pulver, dicht und schwer, wenn durch Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd gewonnen, minder dicht und sehr zart im Anfühlen, wenn auf nassem Wege durch Fällung bereitet. Auf Platinblech erhitzt, keine Veränderung erleidend; in offic. reiner Salpetersäure bei mässigem Erwärmen leicht und vollständig löslich zu einer blauen Flüssigkeit, welche, mit Wasser bis fast zur Farblosigkeit verdünnt, durch Salmiakgeist blau gefärbt, durch Schwefelwasserstoffwasser braunschwarz, durch aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz roth gefärbt und allmählig gefällt wird. — Die Reinheit ergibt sich aus nachstehendem Verhalten:

Prüfung.

a. Beim Erhitzen einer Probe in einem trockenen Reagircylinder über der Weingeist- oder Gasflamme bis zum Glühen dürfen keinerlei sauer reagierende Dämpfe entwickelt werden, was sich leicht mittelst eines innerhalb der Mündung des Cylinders gehaltenen benässen Streifens blauen Lackmuspapiers erkennen lässt. Das Auftreten saurer Dämpfe würde auf eine unvollständige Zersetzung des zur Darstellung verwandten Kupferoxydsalzes hinweisen.

b. Beim Erhitzen von 3—5 Grmm. des Präparats mit der 10fachen Menge officineller verdünnter reiner Schwefelsäure in einer Porzellanschale muss eine vollständige Lösung stattfinden;

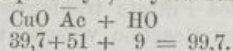
c. wird in die vorstehende saure Flüssigkeit ein bohnergrosses Stückchen schwefligsaures Natron gegeben, dieselbe dann bis zur Trockene abgedampft, der Rückstand mit reiner officineller Salzsäure aufgenommen, diese Lösung aus einem kleinen Destillirapparate (vgl. S. 139 Fig. 15) bis zur Hälfte oder darüber abdestillirt und das Destillat mit dem doppelten Volum guten klaren Schwefelwasserstoffwassers vermischt — so darf weder Färbung noch Fällung eintreten. Eine gelbe Färbung und ein ähnlicher Niederschlag würde auf einen Arsengehalt des Präparats hinweisen.

d. Der in dem Destillirkölbehen verbliebene Rückstand wird mit reinem Wasser aufgenommen, in einen geräumigen Setzkolben übergossen, nachträglich noch mit soviel reinem Wasser verdünnt, dass die Flüssigkeit nur noch wenig gefärbt erscheint und das Gefäss längere Zeit bei Seite gestellt — es darf kein Absatz sich wahrnehmen lassen. Ein etwaiger Absatz könnte basisches Chlorwismuth oder Chlorsilber enthalten.

e. Die vorstehende Flüssigkeit oder ein Theil derselben wird bis nahe zum Sieden erhitzt, darauf Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen Ausfällung des Kupfers einströmen gelassen und dann filtrirt. Das Filtrat wird abermals bis zum Sieden erhitzt, kohlenensaures Natron bis zur alkalischen Reaction hinzugefügt und das Gemisch stehen gelassen — es darf weder alsbald noch nach längerer Zeit ein Niederschlag sich einstellen.

Cuprum oxydatum aceticum.

(Acetas cupricus, Aerugo crystallisata, Flores Viridis Aeris.
Essigsäures Kupferoxyd, krystallisirter Grünspan.)



Dunkelgrüne, undurchsichtige Krystalle, oberflächlich gewöhnlich etwas verwittert; zerrieben und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen einen starken Geruch nach Essigsäure ausgebend; mit der 15—20fachen Menge Wasser übergossen und gelind erwärmt zu einer bläulich-grünen Flüssigkeit sich lösend, wovon etwas mit Salmiakgeist und ebenso mit einer Auflösung von kohlen-saurem Ammon in Uebermaass versetzt eine vollkommen klare, tiefblaue Mischung giebt, die durch verdünnte Aetzkali-lösung nicht getrübt wird. — Die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte und erwärmte wässrige Lösung muss durch Schwefelwasserstoffgas vollständig ausgefällt werden, so dass die von Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit zu einem Theile mit aufgelöstem kohlen-sauren Natron versetzt, zu einem andern Theile verdunsten gelassen, im ersten Falle keinerlei Trübung erfährt, im zweiten keinen Rückstand zurücklässt.

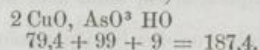
Erkennung
und
Prüfung.

Der gemeine Grünspan (Aerugo communis, Viride Aeris, Cuprum oxydatum hydrico-aceticum, Subacetas cupricus) stellt eine dichte, theils erdige, theils aus krystallinischen Theilchen bestehende, zerreibliche Masse von grüner oder bläulichgrüner Farbe dar, aus welcher concentrirte Schwefelsäure beim Aufgiessen Essigsäuredämpfe entwickelt. In Wasser theilweis, in verdünnter Schwefelsäure mit hellblauer, in Salmiakgeist mit tiefblauer Farbe fast vollständig löslich. — Die nähere Prüfung auf fremde Einnengungen geschieht am einfachsten folgendermassen: man übergiesst in einem Setzkölbchen etwa 2—3 Grmm. mit der 6fachen Menge offic. verdünnter Schwefelsäure, erwärmt bis zum Sieden und filtrirt (Unreinigkeiten, manche erdige Einnengungen bleiben zurück). Man fällt das mit Wasser verdünnte Filtrat heiss mit Schwefelwasserstoffgas aus und filtrirt abermals. War der Grünspan unverfälscht, so enthält das Filtrat nun nichts weiter als Wasser, Essigsäure und Schwefelsäure, erleidet nach Austreibung alles überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Aufkochen beim Zusatze von kohlen-saurem Natron bis zur alkalischen Reaction und Erwärmen keine weitere Fällung und hinterlässt auch beim Verdampfen keinen feuerbeständigen Rückstand.

Gemeiner
Grünspan.

Cuprum oxydatum arseniosum.

(Arseniis bicupricus. Basisch-arsenigsäures Kupferoxyd, Scheele's Grün.)



Gelblich-grünes Pulver oder leicht zerreibliche Aggregate; ein wenig davon in einem schmalen Reagireylinder über der Weingeist- oder Gasflamme erhitzt, giebt zunächst Feuchtigkeit aus, dann ein krystallinisches weisses Sublimat (arsenige Säure); hat man aber die Probe von dem Auftreten dieser letztern und nach Hinwegnahme der Feuchtigkeit mit einigen frisch ausgeglüheten Kohlenplitterchen überdeckt und erhitzt dann beides gleichzeitig bis zum Glühen, so sublimirt metallisches Arsen auf. Wird ferner ein wenig davon in einem Porzellanschälchen mit Wasser fein zerrieben, die Mischung dann in einen Reagireylinder gegeben, Aetzkali-lösung zugetröpfelt und geschüttelt, so löst es sich mit hellblauer Farbe auf; wird der Cylinder nun in heisses Wasser getaucht, so färbt sich die

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Mischung bald roth oder gelbroth durch Ausscheidung von Kupferoxydul, und die farblose Flüssigkeit enthält nun Arsensäure und arsenige Säure an Kali gebunden. Wird dieselbe nach vorgängigem Zusatze von etwas Wasser filtrirt, ein Theil des Filtrats tropfenweise mit verdünnter Essigsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt und hierauf von einer verdünnten ammoniakalischen Höllesteinlösung (1 Th. Höllestein, 20 Th. Wasser und tropfenweise soviel Salmiakgeist als erforderlich, um die anfangs entstehende Trübung wieder aufzuheben) zugetropfelt, so entsteht zunächst ein ziegelrother (arsensaures Silberoxyd) und darauf ein gelber Niederschlag (arsenigsaures Silberoxyd). Wird zu dem andern Theile des alkalischen Filtrats etwas von einer Auflösung von Natriumsulphydrat (mit gleichviel Wasser verdünnte officinelle Aetznatronlösung, worin Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet worden) zugemischt und darauf verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzugesetzt, so entsteht in letzter Instanz ein gelber Niederschlag von Schwefelarsen; welcher durch weitere Prüfung leicht als solches unzweifelhaft erkannt werden kann (vgl. S. 13). Wenn beim Zusatze von Natriumsulphydratlösung unmittelbar eine Trübung eintritt, so muss die trübe Mischung vor dem Ansäuern mit Salzsäure filtrirt werden.

Arsenikalische Kupferfarben.

Arsenigsaures Kupferoxyd ist, ungeachtet seiner grossen Giftigkeit, ein wesentlicher Bestandtheil sehr vieler grüner Malerfarben, welche unter den mannigfaltigsten Namen (Schwedischgrün, Pickelgrün, Papageygrün, Schweinfurtergrün*) und die verschiedenen Sorten des letztern, so Englischgrün, Wienergrün, Kirchnergrün, Mitisgrün) vorkommen. Aber auch manche andere grüne Kupferfarben, welche in der ursprünglichen Art dargestellt keine arsenige Säure enthalten, so Braunschweigergrün** (ursprünglich basisches Chlorkupfer), Bremer, Berg- und Mineralgrün (ursprünglich nur basisches kohlenensaures Kupferoxyd als färbenden Bestandtheil enthaltend) erweisen sich gegenwärtig bei näherer Untersuchung sehr häufig als arsenhaltig.

Deren Erkennung.

Alle diese grünen Farben werden als Kupferfarben im Allgemeinen zunächst daran erkannt, dass sie von Salmiakgeist mehr oder weniger vollständig (je nach der Art und der Menge der Beimischungen) mit tiefblauer Farbe gelöst werden und dass, wenn ein wenig von der blauen Flüssigkeit zunächst mit etwas Wasser verdünnt, darauf mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert wird, wobei die blaue Farbe fast völlig verschwindet, der Zusatz einiger Tropfen aufgelösten gelben Blutlaugensalzes nun eine rothe Färbung und Fällung in der sauren Mischung veranlasst. Gibt man vor Anstellung der letzten Prüfung einen Tropfen von der sauren Flüssigkeit auf eine blanke Eisenfläche (Messer Klinge, Spatel), so entsteht sofort ein kupferfarbener Beschlag auf dem Eisen. — Behufs der Erkennung der arsenigen Säure, was die Hauptsache ist, kann man auf verschiedene Weise verfahren, nämlich:

a. man versetzt ein wenig von der blauen ammoniakalischen Flüssigkeit zunächst mit etwas Wasser, darauf mit nahezu dem doppelten Volum officineller reiner Salzsäure, senkt dann einen Streifen blanken Kupferblechs in diese Mischung, so dass er von letzterer überragt wird, und lässt nun den Cylinder durch 15 Minuten und darüber in siedendem Wasser tauchen — bei Anwesenheit von arseniger Säure läuft das Kupfer dunkelgrauschwarz an, durch Bildung eines Ueberzugs von Arsenkupfer (Reinsch'e Probe).

b. man giebt einige Tropfen von der blauen ammoniakalischen Flüssigkeit auf eine weisse Untertasse oder ein flaches Porzellanschälchen, stellt diese auf einen Topf, worin Wasser siedet, und lässt eintrocknen — bei Anwesenheit von arseniger Säure erscheint der Rückstand schmutzig gelbgrün (C. Puscher). Oder, was noch charakteristischer ist,

c. man giebt einige Tropfen von der blauen ammoniakalischen Lösung auf ein flaches Porzellanschälchen, fügt dazu 1—2 Tropfen Aetzkali- oder Aetznatronlösung, rührt mit dem Glasstabe ein wenig um und vertührt im Uebrigen wie im

Vorhergehenden — bei Anwesenheit von arseniger Säure erscheint der Rückstand gelbroth oder braunroth (Kupferoxydul). Wird nun dieser rothe Rückstand nachträglich mit ein wenig Wasser aufgenommen, mittelst der Spritzflasche in ein kleines Filter gespült, das Filtrat schwach mit Essigsäure angesäuert und darauf von der oben erwähnten ammoniakalischen Höllesteinlösung hinzugefügt, so entsteht eine ziegelrothe Trübung (arsensaures Silberoxyd).

d. man giebt etwas von dem Farbmaterial oder von dem damit bemalten oder gefärbten Gegenstände (Abschnitzel, wenn es Papiertapete oder gefärbtes Gewebe, Abschabel, wenn es eine bemalte Holz- oder Conditorwaare oder Kerze ist) in einen kleinen Destillirkolben, übergießt mit officineller reiner Salzsäure, verbindet den Kolben mittelst eines durchbohrten Korkstöpsels und eines darin eingelassenen dreischenkeligen Dampfableitungsrohrs mit einer Vorlage (S. 139 Fig. 15), worin ein wenig Wasser enthalten, ohne jedoch das Abflussrohr in letzteres eintauchen zu lassen, destillirt einen Theil der Flüssigkeit über und vermischt das Destillat mit dem gleichen Volum oder mehr klaren guten Schwefelwasserstoffwassers — bei Vorhandensein von arseniger Säure in dem Farbmaterial ist diese als Chlorarsen überdestillirt, und Schwefelwasserstoffwasser ruft in dem Destillate eine gelbe Färbung und einen gelben Niederschlag hervor.

*) Das Schweinfurtergrün, in seiner reinsten Form eine Verbindung von essigsaurem Kupferoxyd mit arsenigsaurem Kupferoxyd = $\text{CuOAc} + 3(2\text{CuO}, \text{HOAsO}_3)$, wird beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge roth, ist in Salmiakgeist mit tiefblauer Farbe vollständig löslich, sofern es keine verdünnenden fremden Zusätze enthält. Die ammoniakalische Lösung kann auf arsenige Säure, wie im Obigen angegeben, noch weiter speciell geprüft werden. Um nöthigenfalls die Essigsäure nachzuweisen, übergießt man in einen kleinen Destillirkolben mehrere Gramme von dem Material mit der 10–15fachen Menge offic. verdünnter reiner Schwefelsäure, destillirt bis fast zur Trockene ab, versetzt das sauer reagirende Filtrat mit kohlensaurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction, lässt eintrocknen, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, macht mit verdünnter Schwefelsäure sehr schwach sauer und giebt dann ein wenig schwefelsaure Eisenoxydlösung oder einen Tropfen offic. Eisenchloridlösung hinzu — bei Anwesenheit von Essigsäure färbt sich die Mischung roth.

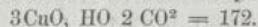
Schweinfurtergrün.

**) Aechtes Braunschweigergrün ($\text{CuCl} + 3\text{CuOHO}$) wird beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge schwarz, ist in Salmiakgeist mit tiefblauer Farbe, in verdünnter Salpetersäure mit hellblauer Farbe löslich. Die salpetersaure Lösung giebt mit verdünnter Höllesteinlösung einen weissen käsigen Niederschlag (Chlorsilber).

Braunschweigergrün.

Cuprum oxydatum carbonicum coeruleum.

(Hydro-carbonas sesquicupricus. Blaues kohlen-saures Kupferoxyd, zweidrittel-kohlen-saures Kupferoxyd.)



Smalteblaues Pulver; beim Erhitzen im Glaseylinder für sich allein wird es schwarz, giebt Wasser ab, welches blaues Lackmuspapier nicht röthet. Auch beim Kochen mit verdünnter Kalilauge wird es schwarz. Von Salmiakgeist wird es mit tiefblauer Farbe, von Salzsäure unter Brausen mit grüner Farbe gelöst. Wird etwas von letzterer Lösung mit viel Wasser verdünnt und davon ein Tropfen auf eine blanke Eisenfläche (Messerklinge, Spatel) gebracht, so entsteht auf letzterer sofort ein kupferrother Ueberzug. Wird in den übrigen Theil der verdünnten salzsauren Lösung aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz getropft, so entsteht eine rothe Färbung und ein ähnlicher Niederschlag. Die blaue ammoniakalische Lösung darf beim Zusätze von ammoniakalischer Bittersalzlösung keine Fällung erleiden — das Gegentheil würde auf Phosphorsäure oder auch Arsensäure hinweisen, welche beide mit Kupferoxyd ebenfalls blaue Verbindungen eingehen. Die specielle Prüfung auf Arsensäure geschieht nöthigenfalls auf die Weise, dass man einige Gramme von dem Präparate in einem Porzellanschälchen mit der 10fachen Menge officineller verdünnter Schwefelsäure

Erkennung und Prüfung.

übergiesst, nach geschehener Lösung ein bohngrosses Stückchen schweflig-saures Natron hinzugiebt, die Mischung eintrocknet, den Rückstand mit offic. reiner Salzsäure aufnimmt und mit dieser Lösung weiter, wie S. 139 bei der gleichen Prüfung des Kupferoxyds angegeben, verfährt.

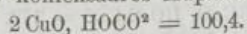
*Blaue
Kupfer-
farben.*

Das blaue kohlen-saure Kupferoxyd wird als Malerfarbe benutzt und zu diesem Zwecke durch Mahlen und Schlämmen der natürlich vorkommenden Verbindung (Kupferlasur) gewonnen und führt im Handel den Namen Berg- oder Mineralblau, oder auch künstlich bereitet (Bremerblau, Bleu verditre). Doch kommen unter gleichen Namen auch Handelswaaren vor, deren färbender Bestandtheil anderer Art ist, oder welche zwar blaues kohlen-saures Kupferoxyd oder auch Kupferoxydhydrat enthalten, nebenbei aber anderweitige verdünnende Zuthaten. Das eben beschriebene Verhalten gegen Salmiakgeist, verdünnte Schwefelsäure und Blutlaugensalz, ferner gegen Salzsäure und blankes Eisen führen unzweifelhaft zur Erkennung des Kupfers. Die unvollständige Unlöslichkeit in Salmiakgeist weist auf das Vorhandensein von erdigen Einnengungen hin, oder man fällt die vorgängig verdünnte salzsaure Lösung heiss durch Schwefelwasserstoffgas vollständig aus, filtrirt, erhitzt das Filtrat von Neuem bis zum Sieden und giebt kohlen-saures Natron bis zur alkalischen Reaction hinzu — ein weisser Niederschlag kann von erdigen Zusätzen oder von Zinkoxyd herrühren. — Das sogenannte Kalkblau, auch Neuwiederblau genannt, ist ein Gemenge aus Kupferoxydhydrat und schwefelsaurem Kalk, daher in Salmiakgeist und verdünnter Salzsäure nur unvollständig löslich. Die mit Wasser verdünnte und abfiltrirte salzsaure Flüssigkeit giebt in Chlorbaryumlösung einen weissen Niederschlag. Die wässerige Abkochung giebt ein Filtrat, worin aufgelöstes oxalsaures Ammon eine weisse Fällung veranlasst.

Im chemischen Verhalten verschieden von allen diesen blauen Kupferfarben ist das sogenannte Oelblau, welches mit Oelen und Firnissen abgerieben ein schönes Veilchenblau giebt. Es ist Schwefelkupfer und zwar entweder das im Mineralreiche als Kupferindig vorkommende oder künstlich durch Zusammenschmelzen von fein zertheiltem Kupfer mit Schwefelkalium dargestellte. Es wird von Salmiakgeist und Salzsäure nicht aufgenommen. Wird aber der Salzsäure etwas chlorsaures Kali zugegeben, so geht das Kupfer unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure als Chlorkupfer in Lösung über.

Cuprum oxydatum carbonicum viride.

(Hydro-Carbonas bicupricus. Grünes kohlen-saures Kupferoxyd, halb-kohlen-saures Kupferoxyd.)



Spangrünes Pulver; beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem trockenen Reagircylinder bis zum Glühen schwarz werdend und Feuchtigkeit abgebend, welche nicht sauer reagirt. Gegen Kalilauge, Salmiakgeist, Salzsäure u. s. w. wie das Vorhergehende sich verhaltend.

*Grüne
Kupfer-
farben.*

Das grüne kohlen-saure Kupferoxyd macht den wesentlichen Bestandtheil mancher im Handel vorkommender grünen Malerfarben aus, so des Berg- oder Mineralgrüns (ursprünglich durch Mahlen und Schlämmen des im Mineralreiche vorkommenden und mit dem Namen Malachit bezeichneten halb-kohlen-sauren Kupferoxyds gewonnen), ferner des Bremergrüns und gewisser Sorten Braunschweigergrüns. Doch werden nicht selten mit gleichem Namen auch arsenikalische Kupferfarben von ähnlichem Ansehen bezeichnet, daher bei Verwendung käuflichen grünen kohlen-sauren Kupferoxyds stets grosse Vorsicht und eine vorgängige Prüfung auf etwaigen Arsengehalt unerlässlich ist (vgl. S. 144).*)

Noch andere arsenfreie grüne Kupferfarben sind: a) *Gentile's Grün* oder zinn-saures Kupferoxyd, durch Fällen von Kupfervitriollösung mit einer Lösung von zinn-saurem Natron gewonnen. Mit officineller Salpetersäure erhitzt, giebt es Kupferoxyd an diese ab und Zinnoxid bleibt zurück, dessen Identität dann weiter festgestellt werden kann. b) *Casselmann's Grün*, wasserhaltiges vierfach-basisches

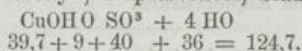
schwefelsaures Kupferoxyd, durch Fällen einer siedendheissen Lösung von Kupfervitriol mit einer gleichen Lösung von essigsauerm Natron dargestellt. Es ist in Salmiakgeist mit tiefblauer, in Salpetersäure mit hellblauer, in Salzsäure mit blaugrüner Farbe löslich. Beide saure Lösungen werden durch Chlorbaryumlösung reichlich gefällt. — Die Abwesenheit von arseniger Säure in beiden Präparaten ergibt sich am unzweideutigsten durch Destillation mit Salzsäure und Prüfung des Destillats (vgl. S. 145).

9) Giebt man etwas von einer sehr stark verdünnten und sehr schwachsauren Kupferlösung in ein Platinschälchen und senkt ein Bruchstück von einer Stricknadel hinein, so überzieht sich das eingesenkte Ende des Eisendraths mit metallischem Kupfer, gleichzeitig entsteh aber auch von Eisen aus ein gleicher Ueberzug über die gesammte Fläche des Platins. Wird nach einiger Zeit der Eisendrath entfernt, das Platinschälchen wiederholt mit Wasser abgespült, so kann mittelst einiger Tropfen officin. reiner Salpetersäure der Kupferüberzug leicht hinweggenommen werden. Ist die Kupferlösung arsenhaltig, so findet zwar anfangs dasselbe statt, aber sehr bald wird der Kupferüberzug mit einem schwarzen Ueberzug von reducirtem Arsen überdeckt. Giebt man nun in die Schaale etwas von einer wässerigen Lösung von Chlornatron (guter Chlorkalk wird mit der 10fachen Wassermenge sorgfältig zerrührt, darauf die Flüssigkeit abfiltrirt, mit kohlen-saurem Natron, welches man etwas im Ueberschuss anwendet, ausgefällt und nach 24 Stunden abermals abfiltrirt), wozu noch einige Tropfen reiner Aetznatronlösung zugefügt werden und erwärmt, so wird der schwarze Ueberzug aufgelöst und der rothe kommt wieder zum Vorschein. Wird nun die alkalische Flüssigkeit auf ein kleines Filter gegeben, letzteres mittelst der Spritzflasche ein wenig ausgesüsst, zu dem Filtrate etwas Salmiaklösung und darauf ammoniakalische Bittersalzlösung hinzugegeben, so entsteht nach kurzer Weile ein weisser Niederschlag von arsensaurem Ammon-Magnesia.

Prüfung auf
Arsengehalt.

Cuprum oxydatum sulfuricum.

(Sulfas cupricus, Vitriolum de Cypro s. coeruleum. Schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfervitriol, blauer Vitriol.)



Blaue, durchscheinende, rhomboëdrische Krystalle, in Wasser zu einer blauen Flüssigkeit löslich, welche mit Wasser bis fast zur Farblosigkeit verdünnt beim Zusatze von Salmiakgeist abermals blau gefärbt und durch Chlorbaryumlösung weiss gefällt wird.

Erkennung
und Prüfung.

a. Aetzammoniak: man löst etwa 2 Gramme von dem Salze in Wasser auf, giebt etwas Chlorwasser hinzu, darauf nach vorgängigem Schütteln Salmiakgeist in Uebermaass, filtrirt nach einer kurzen Weile und spült das Filter nach Ablauf der Flüssigkeit wiederholt mit ammoniakhaltigem Wasser aus — es darf kein rostfarbener Rückstand (Eisenoxyd) darauf verbleiben.

b. Schwefelwasserstoff: man löst eine neue gleiche Portion von dem Salze in der 20—30fachen Menge Wasser auf, giebt ein wenig Salzsäure hinzu, erwärmt bis zum Sieden, lässt Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen Ausfüllung des Kupfers einströmen, giesst auf ein Filter und stösst nach Abfluss der Flüssigkeit das rückständige Schwefelkupfer mit Schwefelwasserstoffwasser aus. Das Filtrat lässt man in einem dünnen Porzellanschälchen oder besser Platinschälchen unter allmählichem Nachgiessen verdunsten, wobei man zuletzt die Hitze etwas steigert. Es darf nach Austreibung der Salzsäure und der Schwefelsäure nichts Feuerbeständiges (schwefelsaures Alkali, schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaure Magnesia) zurückbleiben, folglich beim Spülen des erkalteten Schälchens mit wenig Wasser eine Flüssigkeit erhalten werden, welche successiv mit Aetzammoniak, Schwefelammonium und aufgelöstem phosphorsaurem Natron versetzt — in keinem Falle eine Fällung erfährt.

Gemischte
Vitriole.

Die sogenannten gemischten Vitriole des Handels bestehen aus Kupfer- und Eisenvitriol, welche zusammen in der Form des Eisenvitriols auskrystallirt sind. Man unterscheidet Salzburger Vitriol (doppelter Adler) mit 76%, Admonter Vitriol mit 80% und Doppelt-Admonter mit 83% Eisenvitriol. Den absoluten Gehalt eines solchen gemengten Vitriols an reinem Kupfer, resp. an reinem Kupfervitriol, ermittelt man folgendermassen: man wägt von dem fraglichen Fabrikate in einem tarirten kleinen Becherglase 2,5 Grmm. ab, löst in 30 Grmm.

Fig. 16.



oder 30 C. C. Wasser auf, giebt 2,5 bis 3 Grmm officinelle reine Salzsäure hinzu, hängt in diese Mischung mittelst eines dünnen Gold- oder Platindraths ein $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Zoll langes Bruchstück von einer federkiel dicken Stange reinen Zinks in horizontaler Lage (vgl. Fig. 16) auf, umgiebt das Glas mit kaltem Wasser und stellt es durch 24 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit wird alles Kupfer in Gestalt einer porösen schwammigen Masse von schön kupferrother Farbe um das Zinkstäbchen herum sich nieder-

geschlagen haben, wovon man sich leicht überzeugen kann, indem man etwas von der farblos gewordenen Flüssigkeit mit Salmiakgeist zusammenbringt — es darf keine Bläuung eintreten. Man reibt hierauf mittelst eines kleinen Pinsels das Kupfer von dem rückständigen Zink und dem Drath sorgfältig ab, spült beide ausserdem noch mittelst der Spritzflasche gut ab, zerrührt das Kupfer in dem Becherglase mit einem Glasstabe fein, giebt noch etwas Salzsäure zu und lässt absetzen. Sobald dies geschehen, wird die saure Flüssigkeit abgossen und das rückständige Kupfer wiederholt durch Aufgiessen von frischem Wasser, Absetzenlassen, Abgiessen so lange ausgewaschen, bis das Wasser Lackmuspapier nicht mehr röthet. Man lässt dann vollständig austrocknen und wägt. Das unmittelbare Gewicht ergiebt den Kupfergehalt und durch Multiplication mit 3,933 die entsprechende Menge reinen Kupfervitriols.

Cuprum
ammoniacale.

Der sogenannte Kupfersalmiak oder ammoniakalische Kupfervitriol (Cuprum ammoniacale, Cuprum sulfuricum ammoniatum, Sulfas cuprico-ammonicus, Ammonum cuprico-sulfuricum), eine Verbindung von Kupferoxyd-Ammoniak mit schwefelsaurem Ammon = NH^4OSO^3 , CuO NH^3 = 122,7, welcher zuweilen noch als Arzneimittel benutzt wird und sich auch noch in einigen neueren Pharmakopöen (Ph. Gall., Germ., Helvet., Russ.) vorfindet, erscheint als dunkellasureblaue Krystalle oder als krystallinisches Pulver von tiefblauer Farbe und schwachem Geruche nach Ammoniak. Mit dem doppelten Gewicht Wasser in einen Reagireylinder übergossen, muss es schnell und ohne erheblichen Rückstand gelöst werden, gegenfalls das Präparat in Folge längerer Aufbewahrung in undichten Gefässen einen Verlust an Ammoniak erlitten hat, was sich auch schon durch ein blaugrünes Ansehen verrathen würde. Eine grosse Menge Wasser ruft aber auch schon ohne vorangegangenen Verlust an Ammoniak eine Fällung hervor, welche jedoch durch einige Tropfen Salmiakgeistes verhindert oder beseitigt werden kann.

Digitalinum. (Digitalina. Digitalin.)

Charakteristische
Kennzeichen.

Man unterscheidet zwei Arten dieses Präparats, nämlich in Wasser unlösliches oder französisches Digitalin und in Wasser lösliches oder deutsches Digitalin (auch Digitalin von Merk genannt, weil in dessen Laboratorium nach einem nicht veröffentlichten Verfahren bereitet). Dieses letztere stellt ein gelblichweisses Pulver dar, mehrentheils zusammen gebacken, geruchlos, von sehr bitterem Geschmacke; bei allmählichem Er-

hitzen auf Platinblech erweicht es, bläht sich auf und verbrennt endlich, obwohl schwierig, vollständig. In Wasser löslich zu einer etwas trüben Flüssigkeit, welche neutral reagirt, sehr bitter schmeckt und beim Schütteln stark schäumt. Die klar filtrirte wässerige Lösung wird durch Kalium-Quecksilberjodid- und Pikrinsäurelösung nicht getrübt, durch Gerbsäurelösung weiss gefällt. Wird die klare wässerige Lösung mit offic. reiner Salzsäure schwach angesäuert, so entsteht alsbald eine weisse Trübung und allmählig ein reichlicher voluminöser weisser Niederschlag, schneller beim Erwärmen durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser. Die nach längerer Zeit vom Niederschlage abfiltrirte und hierauf durch kohlen-saures Natron stark alkalisch gemachte Flüssigkeit färbt sich beim Zusatze eines Tropfens Kupfervitriollösung bläulich und scheidet beim Erwärmen durch längeres Verweilen des Cylinders in siedendem Wasser Kupferoxydul ab. Werden etwa zwei Tropfen von der wässerigen Lösung mit einigen Tropfen conc. Salzsäure (1,18—1,19) versetzt, so bleibt das Gemisch anfangs klar, färbt sich aber beim Eintauchen des Cylinders in siedendes Wasser zunächst gelb, dann gelblichgrün, gelblichbraun, und gleichzeitig entsteht ein Niederschlag, welcher beim Zusatze von Wasser zu dem Gemische weiss, mit einem Stich in's Grünliche, erscheint, und ebenso auch die aufschwimmende Flüssigkeit. Nach einiger Zeit verschwindet alle Farbe, und Niederschlag und Flüssigkeit erscheinen nun farblos^{*)}. — Ganz dieselben Erscheinungen bieten sich dar, wenn die wässerige Digitalinlösung in gleicher Weise, anstatt mit Salzsäure, sowohl in grösserer Menge mit wenig verdünnter Schwefelsäure, als auch bei Anwendung weniger Tropfen von der Lösung mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird. — Das deutsche Digitalin ist auch in Weingeist, nicht aber in Aether löslich; von Chloroform wird es mehrentheils nur unvollständig aufgenommen.

*Deutsches
Digitalin.*

^{*)} Aehnliche Erscheinungen bieten sich dar, wenn man einen Tropfen verdünnter Zuckerlösung in gleicher Weise mit conc. Salzsäure behandelt, nur dass hier ein Niederschlag nicht entsteht, woraus wohl mit Sicherheit zu schliessen, dass jene Reaction zum Theil auch auf Rechnung des durch Spaltung des Glycosids erzeugten Zuckers zu setzen ist.

Von neueren Pharmakopöen haben Ph. Germ., Austr., Gall. und Brit. das Digitalin aufgenommen. Die erstere schreibt kein Bereitungsverfahren vor, die zweite (Ph. Austr.) lässt das im Handel vorkommende deutsche Digitalin einer Reinigung mittelst Chloroform unterwerfen und sagt von dem also gewonnenen Präparate, dass es eine halbweiche, in dünnen Schichten durchsichtige, gelbbraune, in Wasser, Weingeist und Chloroform vollständig lösliche Masse von lange haftendem, sehr bitteren Geschmack und neutraler Reaction sein solle. — Ph. Gall. giebt eine ausführliche Bereitungsverfahren (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 847), ebenso Ph. Brit., welche im Wesentlichen das von Wittstein angegebene Verfahren (Anleitung z. Darstellung und Prüf. chem. u. pharm. Präparate. S. 324) vorschreibt. Das Präparat ist, wie das französische, in Wasser sehr wenig (etwa $\frac{1}{2000}$) löslich. — Die Bereitungsverfahren der Ph. Gall., welche ursprünglich von Homolle und Quevenne herrührt, ist neuerdings von Lefort folgendermassen modificirt worden.

*Digitalin der
Pharmakopöen.*

Man übergiesst in einem Kolben 1000 Grmm. gepulverte Digitalisblätter mit einer Mischung aus je 1 Liter Weingeist von 86% und Wasser, lässt 24 Stunden bei einer Temperatur zwischen 40 und 50° C. maceriren, leert hierauf den Inhalt des Kolbens in einen Verdrängungsapparat aus und verdrängt mit derselben Mischung aus Weingeist und Wasser, bis das Abfliessende farb- und geschmacklos sich zeigt. Der gesammte Auszug wird mit Bleiessig ausgefällt, die Flüssigkeit von dem Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit einer concentrirten Lösung von kohlen-saurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, wobei der Ueberschuss des Bleies mit dem Reste des Farbstoffs abgeschieden wird und

*Bereitung
nach Lefort.*

endlich nochmals filtrirt. Die Niederschläge werden jedesmal mit demselben wässerigen Weingeist ausgesüsst. Von dem zuletzt gewonnenen Filtrat wird nun der grösste Theil des Weingeistes abdestillirt, der Rückstand hierauf im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups verdampft, zu diesem Reste eine Lösung von Gerbsäure in Ueberschuss gegeben und das Ganze durch 12 Stunden sich selbst überlassen. Das am Boden der Schale in Gestalt einer braunen harzigen Masse angesammelte gerbsaure Digitalin wird nach Abguss der überstehenden Flüssigkeit einige Male mit lauem Wasser abgewaschen, darauf mit nahehin seinem gleichen Gewichte fein gepulverter Bleiglätte innig zerrieben, das Gemenge im Wasserbade eingetrocknet und die trockene Masse schliesslich mit Weingeist von 86% ausgezogen. Die etwas gelbgefärbte weingeistige Lösung wird behufs vollständiger Entfärbung mit Thierkohle digerirt, darauf filtrirt und in gelinder Wärme verdunsten gelassen. Hierbei scheidet sich nun ein Theil des Digitalins als unlösliches Digitalin krystallinisch aus, während ein anderer Theil als lösliches Digitalin in der Mutterlauge zurückbleibe und durch Ausschütteln mit Chloroform daraus ausgezogen werden könne. Die Chloroformlösung wird in gelinder Wärme abgedunstet und der Rückstand unterhalb einer Glasglocke über Schwefelsäure vollständig ausgetrocknet.

Krystallisiertes Digitalin.

Das krystallinische Digitalin hat nach der Analyse von Lebaigne eine den Verhältnissen $C^{10}H^{20}O^6$ entsprechende Zusammensetzung. Es ist in Chloroform in jedem Verhältnisse, in 12 Th. höchstrectificirtem Weingeist löslich. Weingeistfreier Aether löst nur Spuren, ebenso Benzin. Wasser nimmt selbst in der Siedehitze nur sehr wenig davon auf, nimmt aber nichtsdestoweniger einen stark bitteren Geschmack an. Conc. Schwefelsäure löst es mit grüner Färbung, welche durch Bromdämpfe in Johannisbeerroth, aber auf Zusatz von Wasser wieder in Grün übergeht. Salpetersäure löst es anfangs ohne Färbung, die Lösung wird aber allmählig gelb und behält auch beim Verdünnen mit Wasser diese Farbe bei. Salzsäure löst es mit gelbgrünlicher Farbe, welche allmählig in smaragdgrün übergeht. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet es sich in harzähnlicher Form wieder ab (C. A. Nativelle).

Emetinum. (Emetina. Emetin.)

$C^{40}H^{30}N^{20}O^{10}$ (Reich).*)

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses, unkrystallinisches Pulver mit einem Stich in das Gelbliche, oder zusammengebackene gelblichweisse Masse; auf Platinblech allmählig erhitzt zunächst schmelzend und sich ausbreitend, sodann sich zersetzend und ohne allen Rückstand ziemlich leicht verbrennend. In Wasser wenig löslich, ebenso in Aether, reichlich in Weingeist, Chloroform und schwefelsäurehaltigem Wasser, wobei bei überschüssigem Emetin die Säure neutralisirt wird. Die wässerige schwefelsaure Lösung ist schwach gelblich gefärbt, schmeckt bitter, wird durch Jodlösung kermesbraun, durch Kalium-Quecksilberjodidlösung und Gerbsäurelösung weiss gefällt, Platinchloridlösung bringt unmittelbar keine Fällung hervor, wohl aber bei nachträglichen Zusätze von starkem Weingeist. Auflösungen von einfach- und zweifach-kohlensaurem Kali, ebenso von Aetzkali, fallen ebenfalls weiss, doch wird durch einen Ueberschuss des letzteren Fällungsmittels der Niederschlag leicht gelöst. Dieselbe wässerige schwefelsaure Lösung reducirt nicht Jodsäure, erleidet durch Zusatz von reiner conc. Schwefelsäure keine auffallende Färbung, weder vor noch nach Zusatz von wenig chromsaurem Kali; officinelle reine Salpetersäure färbt dieselbe anfangs gelblich, dann rothgelb, besonders beim Erwärmen; diese Farbe nimmt nach vorgängigem Verdünnen mit Wasser beim Zusätze von Zinnchlorürlösung eher zu als ab. — Emetin wirkt auch in sehr kleiner Dose heftig brechen-erregend.

*) J. Lefort, welcher in letzter Zeit eine neue Arbeit über das Emetin veröffentlicht hat, giebt für die Zusammensetzung der von ihm analysirten salzsauren Verbindung die Formel $C^{99}H^{44}N^{20}O^{16}, HCl$ (vgl. *Hager's pharm. Centralhalle*. 1869. S. 220, wo auch die von von Lefort befolgte Bereitungs-methode mitgetheilt ist).

Ferrum. (Mars, Chalybs. Eisen.)

Fe = 28.

Ein sehr strengflüssiges Metall von mittlerem spec. Gew. (= 7,7) und bekanntem äusseren Ansehen, wird in der Pharmacie in der Form von Feilspänen (Limatura Ferri) und von äusserst feinem Pulver, welches entweder auf mechanischem Wege (Ferrum subtilissime pulveratum s. alcoholisatum), oder auf chemischem Wege (Ferrum hydrogenio reductum) gewonnen worden, benutzt.

Officinelle
Formen.

Limatura Ferri ist als solche leicht am äussern Ansehen zu erkennen. Soll dieselbe zur Darstellung von Eisenpulver benutzt werden, so muss man beim Einkauf wesentlich darauf sehen, dass die Eisenfeile von sandigen und ähnlichen Einnengungen möglichst frei sei, auch von Schmiedeeisen, nicht aber von Gusseisen abstamme, somit bei der Digestion mit der 6fachen Menge offic. reiner Salzsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt worden, möglichst wenig Ungelöstes zurückbleibe und dabei nicht sehr übelriechendes Wasserstoffgas sich entwickle. Aus Werkstätten entnommen, wo nicht ausschliesslich Eisen, sondern auch Kupfer und Messing verarbeitet werden, können die Eisenfeilspäne Kupfer- und Messingtheile eingemengt enthalten. Eine einfache Lupe reicht mehrentheils schon hin, um solche Einnengungen zu erkennen; am unzweifelhaftesten können sie aber allerdings auf chemischem Wege, wie weiterhin näher angegeben, nachgewiesen werden. Bei Verwendung der Eisenfeilspäne zur Bereitung von nachträglich zu filtrirenden Eisenlösungen ist übrigens die Anwendung von Gusseisen-spänen und ebenso ein geringer Kupfergehalt der Späne ohne Belang, da bei überschüssig vorhandenem metallischen Eisen Kupfer in die Lösung nicht übergeht, weniger sicher ist aber dies mit Zink der Fall.

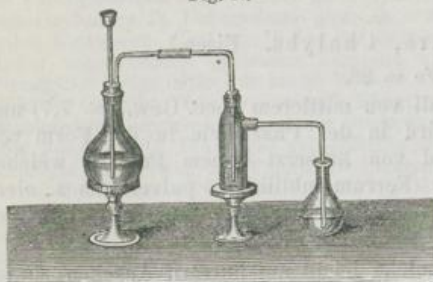
Ferrum pulveratum ist ein sehr feines eisengraues, metallisch-glänzendes schweres Pulver; auf einem flachen dünnen Porzellanschälchen bis zum Glühen erhitzt zu einem röthlichen Rückstand verglühend; in der 6fachen Menge offic. reiner Salzsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt wird, eingetragen, unter Entwicklung von mehr oder weniger riechendem Wasserstoffgas und Zurücklassung eines nur geringen Rückstandes sich lösend zu einer Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren blassbläulichgrün gefärbt erscheint und worin, auch nach sehr starker Verdünnung, aufgelöstes rothes Blutlaugensalz eine tiefblaue Färbung veranlasst. — Behufs näherer Prüfung des Präparats verfährt man folgendermaassen.

a. Man wägt 6 Grmm. von dem Eisenpulver ab, schüttet es in einen Kolben von passender Grösse, übergiesst mit etwas destillirtem Wasser, verschliesst den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kautschuckstöpsel, in dessen eine Oeffnung eine lange Trichterröhre, welche bis in das Wasser reicht, in die andere der kurze Schenkel eines Gasableitungsrohres eingelassen ist, giebt dann durch die Trichterröhre allmählig höchstens das fünffache Gewicht (30 Grmm.), d. h. eine zur Auflösung alles Eisens unzureichende Menge offic. reiner Salzsäure von 25% Säuregehalt hinzu und lässt das sich entwickelnde Gas zunächst durch eine sehr verdünnte ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd (etwa 1 Grmm. Salz in 100 Grmm. Wasser und die erforderliche Menge Salmiakgeist, um den anfangs entstehenden Niederschlag wieder zu lösen), und darauf durch

Prüfung auf
Schwefel.

Arsen und Phosphor. eine in gleichem Grade verdünnte Lösung von Höllenstein strömen (Fig. 17). Eine in ersterer Flüssigkeit entstehende gelbe Trübung verräth Schwefelwasserstoffgas,

Fig. 17.



folglich einen Schwefelgehalt des Eisens; eine in der letztern Lösung entstehende Schwärzung verräth Arsenwasserstoff oder auch Phosphorwasserstoffgas, somit einen Gehalt des Eisens an Arsen oder an Phosphor oder an beiden zugleich. Im erstern Falle enthält die Flüssigkeit neben überschüssigem Silbersalz arsenige Säure, im zweiten Phosphorsäure. Um erstere zu erkennen, fällt man das Silber heiss durch Salzsäure aus, filtrirt und giebt zu dem silberfreien Filtrate Schwefelwasserstoffwasser. Behufs Erkennung der Phosphorsäure kann die

von dem etwaigen Schwefelarsen-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit nach geschehener theilweiser Verdunstung und Uebersättigung mit Aetzammoniak mit ammoniakalischer Bittersalzlösung geprüft werden.

Prüfung auf Kupfer und Blei.

b. Sobald bei dem vorhergehenden Versuche die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Eisenpulver aufgehört hat und der Apparat auseinander genommen ist, verdünnt man den Inhalt des Kolbens mit Wasser, lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit (α) von dem Ungelösten behutsam ab, spült letzteres in ein Becherglas ein, lässt von Neuem absetzen und giebt die überstehende Flüssigkeit der erstern zu. Auf den Rückstand giesst man nun $\frac{1}{2}$ soviel Salzsäure auf, als zuerst angewandt worden, fügt ein wenig Salpetersäure hinzu und lässt das Ganze bei gelinder Wärme eintrocknen. Die zurückgebliebene Salzmasse wird mit destillirtem Wasser, dem ein wenig Salzsäure zugesetzt wird, ausgekocht und in einen Setzkolben abfiltrirt. Das klare Filtrat darf beim Vermischen mit einem Uebermaasse von gutem Schwefelwasserstoffwasser keinerlei farbige Trübung (eine weisse Trübung entsteht jedenfalls und rührt von ausgeschiedenem Schwefel aus dem Reagens her) und ähnliche Fällung erleiden, welche auf anderweitige fremde Metalle hinweisen und somit eine weitere specielle Prüfung des farbigen Niederschlages erfordern würde. Wenn in solchem Falle der Niederschlag dunkel-farbig erscheint, so wird die nähere Prüfung wesentlich auf Kupfer zu richten sein. Zu diesem Behufe lässt man absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit so weit wie thunlich ab, giesst nochmals Schwefelwasserstoffwasser auf, lässt absetzen, giesst ab, giebt den Niederschlag in ein Porzellanschälchen, giesst etwas offic. reine Salpetersäure auf, lässt im Wasserbade abdunsten und nimmt den nunmehrigen Rückstand mit Salmiakgeist auf — bei Anwesenheit von Kupfer erscheint die ammoniakalische Mischung blau oder bläulich. — Ist eine blaue oder bläuliche Färbung nicht eingetreten, Kupfer folglich nicht vorhanden, so gebe man zu der ammoniakalischen Mischung, gleichviel ob dieselbe klar oder trübe erscheint, etwas reine Aetzkalklösung, koche auf, bis alles Ammoniak ausgetrieben, verdünne die alkalische Flüssigkeit mit Wasser, filtrire und versetze das Filtrat mit etwas Natriumsulfhydratlösung — eine eintretende schwarze Trübung weist auf die Anwesenheit von Blei hin.

Zur speciellen Prüfung des Eisenpulvers auf Blei schreibt H. Hager folgendes Verfahren vor: man übergiesst in einem Porzellanschälchen $\frac{1}{2}$ Grmm. von dem Eisenpulver mit einigen C. C. Wasser, giebt nach und nach 4 C. C. offic. reine Salzsäure von 25% Säuregehalt, später 3 C. C. offic. reine Salpetersäure hinzu und lässt nach erfolgter Lösung bis auf etwa $\frac{1}{4}$ Volum verdunsten. Der Rückstand wird durch tropfenweisen Zusatz von Aetzammoniak fast neutralisirt, darauf 5–6 Grmm. essigsäures Natron und 35–40 C. C. Wasser hinzugegeben, das Gemisch 4–5 Minuten gekocht, filtrirt und das Filtrat mit aufgelöstem chromsauren Kalk geprüft — je nach der Menge vorhandenen Bleies entsteht sofort oder nach mehreren Minuten eine gelbe Trübung oder ein solcher Niederschlag (Pharm. Centralhalle. 1870. S. 103.)

Die vermischten salzsauren Flüssigkeiten (α) werden in einem Becherglase ebenfalls mit Salpetersäure versetzt und bei gelinder Wärme eintrocknen gelassen.

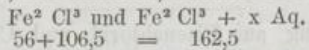
Der Rückstand wird mit einem Uebermaasse von verdünnter Aetzkali- oder Aetz-
natronlösung ausgekocht, darauf filtrirt und das Filtrat mit Natriumsulfhydratlösung
geprüft — es darf keine weisse Trübung eintreten. Gegenfalls ist Zink vor-
handen. Prüfung auf
Zink.

Ferrum hydrogenio reductum ist ein sehr feines, schwarzes, glanzloses schweres Pulver, beim Erhitzen an der Luft zu Eisenoxyd verglimmend. In erwärmter verdünnter Salzsäure rasch und vollständig löslich unter Entwicklung von fast geruchlosem Wasserstoffgase zu einer blässbläulichgrünen Flüssigkeit, welche auch nach sehr starker Verdünnung durch eine Lösung von rothem Blutlaugensalz tiefblau gefärbt wird. — Geht die Lösung ohne Gasentwicklung vor sich und ist dieselbe gelb gefärbt, so ist das betreffende Präparat nicht aus Eisenoxyd durch Wasserstoffgas reducirtes Eisen, sondern Eisenoxydoxydul (Eisenmoor).

Anderweitige Prüfungen können erforderlichenfalls wie bei dem vorhergehenden Präparate ausgeführt werden.

Ferrum chloratum fuscum.

(Ferrum sesquichloratum, Chloretum ferricum. Anderthalb-Chloreisen, Eisenchlorid, salzsaures Eisenoxyd.)



Metallisch glänzende irisirende Blättchen oder dunkelbraune strahligkrystallinische Massen, wenn auf trockenem Wege gewonnen, oder orange-farbene, krystallinische, in der Wärme schmelzende Massen von abweichendem Wassergehalte, wenn auf nassem Wege dargestellt. In Wasser, Weingeist und Aether löslich; die wässrige Lösung ist braungelb, röthet Lackmuspapier, wird auch nach sehr grosser Verdünnung durch gelbes Blutlaugensalz tiefblau, durch Silberlösung käsigweiss gefällt.

Charakteristische Kennzeichen.

Eine wässrige Lösung von Eisenchlorid (nahehin 44 % wasserleeres Chlorid oder 15 % Eisen enthaltend) führt in Ph. Bor. (ed. VII) den Namen Ferrum sesquichloratum solutum (Liquor Ferri sesquichlorati Ph. Bor. ed. VI., Oleum Martis Antiq.); deren specif. Gew. soll sein = 1,480 bis 1,484 bei 15° C. Die chemische Constitution dieses Präparats ist demnach ausdrückbar durch die Formel $\text{Fe}^2 \text{Cl}^3 + 210 \frac{1}{2} \text{ Aq.}$ = 373.

Flüssiges Eisenchlorid der Pharmakopöen.

Hiermit stimmt überein Ph. Germ., nicht aber Ph. Helv., welche ein spec. Gew. = 1,283, also einen Gehalt von nur 30 % trockenem Chlorid (= 10 % Eisen), verschreibt, ferner Ph. Austr. und Gall. mit einem spec. Gew. = 1,26 und 27 1/2 % trockenem Chlorid (= 9 % Eisen). Das Präparat der Ph. Ross. soll ein spec. Gew. = 1,365—1,370 haben; der Eisenchloridgehalt beträgt in solchem Falle 36 bis 36 1/2 %, der Eisengehalt 12 1/2 % (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 832). Der Ferri perchloridi Liquor Ph. Brit. soll ein spec. Gew. haben = 1,338 bei 15° C., was nahehin 33 1/2 % Eisenchlorid = 11 1/2 % Eisen entspricht.

Es ist eine dunkelgelbrothe schwere Flüssigkeit, wovon ein Tropfen mit mehr denn 100 C. C. Wasser verdünnt diesem die Eigenschaft ertheilt, durch Höllesteinlösung käsig weiss, durch gelbes Blutlaugensalz blau gefällt zu werden.

Behufs näherer Prüfung verdünnt man etwa 4 Grmm. von dem Liquor mit 60—80 C. C. Wasser, giesst die Mischung in ein anderes Gefäss, worin sich 12—15 Gramme (oder 15 C. C.) Aetzammoniakflüssigkeit befinden, erwärmt unter Um-

schütteln, filtrirt dann, lässt das farblose Filtrat bis auf etwa den vierten Theil verdunsten und prüft diesen Rest auf

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

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

Salpetersäure: durch Vermischen eines Theils mit gesättigter Eisenvitriollösung und nachherigem behutsamen Zusatz eines gleichen Volums reiner concentrirter Schwefelsäure — es darf an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine dunkle Zone sich zeigen;

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

Die Eisenchloridlösung kann unter Umständen eine nicht unerhebliche Menge von Eisenoxyd oder von Chlorwasserstoffsäure enthalten. Das erstere erkennt man daran, dass das Präparat mit dem mehrfachen Gewichte stärksten Weingeistes keine dauernde klare Mischung liefert; bei nicht vorhandenem Eisenoxyd ergibt sich das Vorhandensein von Chlorwasserstoffsäure, wenn etwas von dem Präparate nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser mit gleichviel dreibasisch-phosphorsaurer Magnesia (vgl. S. 65) digerirt und die Mischung darauf filtrirt wird — das eisenfreie Filtrat darf kaum sauer reagieren.

Eisen-Salmiak.

Ein inniges Gemeng aus Eisenchlorid und Chlorammonium in dem Verhältnisse von 1:12 ist der sogenannte Eisensalmiak (*Ammoniacum hydrochloratum ferratum Ph. Bor.*, *Sal Ammoniacum martiatum*, *Ferrum sesquichloratum c. Ammonio chlorato*), welcher ehemals durch Sublimation bereitet, daher auch *Flores Salis ammoniaci martiales* genannt wurde.

Es ist ein krystallinisches, orangegelbes Pulver, mit Wasser eine ähnlich gefärbte Lösung liefernd, womit Aetzkalkflüssigkeit einen starken Geruch nach Ammoniak entwickelt unter Bildung eines voluminösen rostfarbenen Niederschlages. Etwas von der sehr stark verdünnten und, wenn nöthig, klar filtrirten Lösung in einzelnen Antheilen mit gelbem Blutlaugensalz und mit Höllesteinlösung versetzt, wird im ersten Falle tiefblau, im zweiten käsig weiss gefällt.

Die nähere Prüfung geschieht erforderlichen Falls mit

a. Wasser: man übergiesst in einem Setzkölbehen einige Gramme von dem Präparate mit der 4—6fachen Menge destillirten Wassers und schüttelt — die Lösung muss vollständig oder doch fast vollständig geschehen. Ein reichlicher rostfarbener unlöslicher Rückstand würde auf eine theilweise Zersetzung in Folge zu starker Erhitzung beim Eintrocknen hinweisen.

b. Schwefelammonium: man versetzt die im Vorhergehenden gewonnene, gleichviel klare oder trübe Lösung, nachdem sie noch etwas verdünnt worden und dieselbe bei Prüfung einer kleinen Probe mit aufgelöstem rothen Blutlaugensalz als frei von Eisenchlorür sich erwiesen, mit Salmiakgeist in Uebermaass, schüttelt das Gemisch wohl um, filtrirt und giebt zu dem farblosen Filtrate etwas Schwefelammoniumflüssigkeit — es darf keinerlei Trübung eintreten, welche, wenn weiss, auf Zink, wenn schwarzbraun, auf Kupfer hinweisen würde.

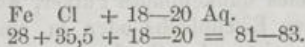
Quantitative Prüfung.

Anm. Will man den vorschriftsmässigen Eisengehalt des Präparats ($2\frac{1}{2}\%$ Ph. Bor.; $2\frac{1}{4}\%$ Ph. Germ.; $1\frac{1}{2}\%$ Ph. Helv.) durch quantitative Bestimmung controliren, so kann es auf die Art geschehen, dass man eine gewogene Menge (etwa 3 Grmm.) davon in einem Becherglase abwägt, in Wasser löst, die Lösung heiss mit Salmiakgeist in Ueberschuss versetzt, den Niederschlag durch Absetzenlassen, Abgiessen des überstehenden Wassers, wiederholtes Aufgiessen heissen Wassers u. s. w.

aussüsst, endlich in einem Filter von geglättetem Filtrirpapier sammelt, darin noch weiter aussüsst, endlich trocknet, glüht und wägt. Das Gewicht des geglähteten Eisenoxyds durch 1,428 getheilt ergibt die entsprechende Menge reinen Eisens.

Ferrum chloratum viride.

(Chloretum ferrosium, Ferrum chloratum Ph. Bor. Eisenchlorür, Einfach-Chloreisen, salzsaures Eisenoxydul.)



Blassbläulichgrünes oder gelblichgrünliches, krystallinisch-krümeliges Pulver, in Wasser leicht löslich zu einer etwas trüben Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren eine bläulichgrüne Farbe zeigt und auch nach sehr grosser Verdünnung durch aufgelöstes rothes Blutlaugensalz blau gefärbt, durch Höllesteinlösung käsig weiss gefällt wird. Erkennung und Prüfung.

a. Wasser: man übergiesst in einem Setzkolben einige Gramme von dem Salze mit nahehin gleichviel oder etwas mehr Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure — es muss eine klare Lösung von blassbläulichgrüner Farbe geben. Neigt sich die Farbe stark in das Gelblichgrüne, so deutet dies auf einen übermässigen Gehalt an Eisenchlorid, dessen Anwesenheit übrigens nicht vollständig vermieden werden kann.

b. Weingeist: man tröpfelt etwas von der vorhergehenden klaren Lösung in höchstrectificirten Weingeist — es darf keine Fällung eintreten, gegenfalls sind im Weingeist unlösliche Salze (z. B. schwefelsaures Eisenoxydul) vorhanden.

c. Schwefelwasserstoff: man vermischt den übrigen Theil von der Lösung mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers es darf nur eine geringe weisse Trübung, in keinem Falle aber eine farbige sich zeigen.

d. Schwefelammonium: man giesst die eben erwähnte weisslich-trübe Mischung in eine Porzellanschale, kocht auf, giebt ein wenig Salpetersäure hinzu und fährt mit dem Erwärmen fort, bis eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene Probe mit etwas von einer verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz zusammengebracht nicht mehr blau reagirt, verdünnt hierauf mit etwas Wasser, fällt zu dem Filtrate einige Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit — die Mischung muss ungetrübt bleiben. Ein weisser Niederschlag würde auf Zinkgehalt hinweisen. — Die schwefelammoniumhaltige Mischung darf ferner auch durch kohlen-saures Natron weder unmittelbar noch beim Erwärmen gefällt werden (Abwesenheit von alkalischen Erden und Magnesia).

Eine wässrige Lösung von Eisenchlorür ist unter dem Namen Ferrum chloratum solutum (Liquor Ferri chlorati, fälschlich auch Liquor ferri oxydulati muriatici) officinell. Nach Ph. Bor. (ebenso Ph. Germ. und Russ.) soll das spec. Gew. = 1,226–1,230 sein, und der Eisengehalt nahehin 10% betragen. Die chemische Constitution des Präparats entspricht somit den Verhältnissen $\text{FeCl} + 216,5 \text{ Aq.} = 280$. — Es ist eine klare blassgrüne Flüssigkeit, welche durch Weingeist nicht getrübt, nach vorgängiger starker Verdünnung mit Wasser durch aufgelöstes rothes Blutlaugensalz dunkelblau gefärbt, durch Höllesteinlösung käsig weiss gefällt wird. Die nähere Prüfung kann wie im Vorhergehenden geschehen. Eisenchlorür-lösung.

Ferrum cyanatum coeruleum.

(Cyanetum ferroso-ferricum. Blaues Cyaneisen, reines Berlinerblau, Eisencyanür-cyanid mit veränderlichen Mengen Kalium-Eisencyanürs und Wassers.)

Erkennung
und

Mehr oder weniger grosse Massen von tiefblauer Farbe, auf dem frischen Bruche Kupferglanz zeigend, welcher jedoch beim Reiben verschwindet, oder, wenn zerrieben, feines dunkelblaues Pulver, wovon eine kleine Probe auf einem Streifen dünnen Eisenblechs oder in einem dünnen Porzellanschälchen über der Weingeist- oder Gasflamme erhitzt unter Verbreitung ungefärbter (nächster Unterschied von Indigo), gleichzeitig nach Ammoniak und Blausäure riechender Dämpfe verglimmt mit Hinterlassung einer rostfarbenen Asche, welche feuchtes Curcumapapier bräunt. Das Präparat ist in Chlorwasserstoffsäure unlöslich, ebenso auch in officineller Salpetersäure, durch welche auch die Farbe nicht zerstört wird, selbst beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser. Mit verdünnter Kalilauge erwärmt, geht die blaue Farbe in eine rostfarbige über.

Prüfung.

a. Chlorwasserstoffsäure: man breitet 1—2 Grmm. von dem fein zerriebenen Präparate in einem flachen dünnen Porzellanschälchen aus, erhitzt über der Lampe allmähig bis zum Glühen und lässt vollständig verglimmen. Nach dem Erkalten wird der Rückstand in erwärmte offic. reine Salzsäure eingetragen — unter schwachem Brausen muss die Lösung vollständig vor sich gehen. Gegenfalls enthält das Präparat in Salzsäure unlösliche Einnengungen (z. B. Gyps, Schwerspath).

b. Schwefelammonium: zu der vorstehenden salzsauren Flüssigkeit, gleichviel ob die Lösung vollständig ist oder nicht, wird ein wenig von einer gesättigten Lösung von chlorsaurem Kali zugefügt, dann mit der Erwärmung bis zum Verschwinden allen Chlorgeruchs fortgefahren, die Flüssigkeit hierauf mit etwas Wasser verdünnt und, wenn nöthig, filtrirt. Das Filtrat wird in zwei Portionen getheilt, die eine Portion in erwärmte verdünnte Aetzkalilösung, die andere in erwärmten Salmiakgeist eingetragen. Beide alkalische Mischungen werden nach tüchtigem Schütteln filtrirt und beide Filtrate mit einigen Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt — es darf in keinem Falle irgend eine Trübung eintreten, welche auf fremde metallhaltige Beimengungen hinweisen würde (Blei, wenn die kalihaltige Flüssigkeit schwarz, Kupfer, wenn die ammoniakalische Flüssigkeit, welche auch in solchem Falle bläulich gefärbt erscheinen würde, dunkelbraunschwarz getrübt wurde, Zink, wenn die eine oder die andere Flüssigkeit eine weisse Trübung erleidet).

c. Kohlensaures Natron: die im Vorhergehenden gewonnene ammoniakalische Flüssigkeit, gleichviel ob die ursprüngliche oder die bereits mit Schwefelammonium versetzte, nöthigenfalls aber klar filtrirte, wird mit aufgelöstem kohlensauren Natron vermischt — die Mischung muss ungetrübt bleiben. Ein weisser Niederschlag würde auf alkalische Erden (kohlensaurer Kalk, Baryt, Magnesia) hinweisen.

Cyaneisen-
haltige
Malerfarben.

Die im Handel unter dem Namen Pariserblau*), Berlinerblau, Erlangerblau, Hamburgerblau, Neublau vorkommenden blauen Malerfarben, ebenso auch manche Sorten Mineralblaus enthalten als färbendes Material blaues Cyaneisen, sind aber mehrentheils mit andern unwesentlichen Substanzen von geringem Werthe vermengt, lediglich um einen geringen Preis zu ermöglichen, dürfen

daher, wo es sich um die ärztliche Anwendung des reinen blauen Cyaneisens handelt, niemals diesem letztern substituirt werden. Ein allgemeines Erkennungszeichen solcher blaues Cyaneisen enthaltenden Farbmaterialien ist deren Verhalten gegen erwärmte verdünnte Kalilauge, wodurch die blaue Farbe sogleich zerstört wird, was darauf beruht, dass das darin enthaltene Eisencyanid mit Kalihydrat in Kalium-Eisencyanür (gelbes Blutlaugensalz), welches in Lösung übergeht, und braunes Eisenoxydhydrat, welches abgeschieden wird, sich umsetzt. Die weitere nähere Untersuchung geschieht am besten in der unter a und b beschriebenen Weise. — Auch auf durch Cyaneisen blau gefärbten Stoffen wird durch verdünnte Kalilauge die blaue Farbe zerstört und in eine rostfarbige übergeführt, während Chlorwasser und Chlorkalklösung die Farbe unverändert lassen. Noch ein anderes Mittel, um an einem blau gefärbten Stoffe zu erkennen, ob das färbende Material Berlinerblau ist, hat neuerdings Nicklés angegeben. Man betupft den Stoff mit dem nassen Stöpsel eines Fläschchens, worin eine wässrige Lösung von Fluorkalium enthalten, und leitet einen Strom von Wasserdampf auf die befeuchtete Stelle — bei Gegenwart von Berlinerblau entsteht ein weisser Flecken durch Zersetzung desselben. Indigblau und Anilinblau werden nicht verändert (Dingler's Journ. B. 190. S. 341).

*) Unter dem Namen Bleu de Paris ist auch in letzterer Zeit ein Farbmaterial in den Handel gekommen, welches der Gruppe der Anilinfarben angehört.

Ferrum iodatum.

(Iodetum s. Ioduretum ferrosus. Eisenjodür.)

FeJ = 155.

Grauschwarze plattenförmige Masse oder Bruchstücke davon, auf dem frischen Bruche strahlig-krySTALLINISCH erscheinend, den Geruch nach Jod darbietend und beim Erhitzen eines Bruchstückchens in einem trockenen Reagircylinder violette Joddämpfe ausgebend. In Wasser, wenn seit kurzem bereitet, zu einer gelblichgrünen Flüssigkeit löslich, wovon ein Tropfen vielem Wasser die Eigenschaft ertheilt, durch aufgelöstes rothes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt zu werden. Nach längerer Aufbewahrung, besonders in undichten Gefässen, ist das Präparat nur theilweise zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit löslich, wovon ein Tropfen zunächst mit einigen Tropfen Chloroform, dann mit Wasser versetzt und geschüttelt, ersterem durch Abgabe von Jod eine carmoisinrothe Farbe ertheilt.

Charakteristische Kennzeichen.

Wegen der eben berührten Unbeständigkeit wird das Eisenjodür nur in Vermengung mit Milchzucker (1:4) als Ferrum iodatum saccharatum in den Apotheken vorrätzig gehalten. Es ist, wenn zweckmässig bereitet (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 552), ein graulichweisses oder auch blassgelbliches Pulver, riecht schwach nach Jod, ist in Wasser vollständig löslich zu einer kaum oder wenig gelblich gefärbten Flüssigkeit, welche durch Stärkelösung violettblau, durch aufgelöstes rothes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt wird.

Ferrum oxydatum.

(Oxydum ferricum, Ferrum oxydatum rubrum, Crocus Martis adstringens. Eisenoxyd.)

Fe²O³ = 80.

Ein sehr feines rothes Pulver, welches beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem trockenen Reagircylinder keine wahrnehmbare Veränderung zeigt, auch keine sauer reagirenden Dämpfe ausgiebt. In erwärmte officinelle Salzsäure eingetragen, wird es allmählig vollständig zu einer gelbgefärbten Flüssigkeit gelöst, welche in vielem Wasser geträpelt diesem die Eigenschaft ertheilt, durch aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz gebläuet zu

Charakteristische Kennzeichen.

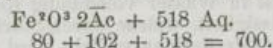
werden, und in Schwefelwasserstoffwasser getrüpfelt dieses nur weiss trübt. Wird der übrige Theil der Lösung mit einem Uebermaass von verdünntem Salmiakgeist versetzt, geschüttelt und filtrirt, so muss das Filtrat farblos erscheinen und darf durch Schwefelammonium und kohlen-saures Natron keine weitere Fällung erleiden.

*Rohes
Eisenoxyd.*

Unreines Eisenoxyd macht den wesentlichen Bestandtheil gewisser im Handel vorkommender rother Anstrichfarben, so des Coleothars, des Englischroths, des rothen Ockers, des Berlinerrothes und der Eisenmennige (ein Gemeng aus gemahlenem Blutstein und geschlemmtem rothen Bolus). — In einem Reagircylinder bis zum Glühen erhitzt, liefern diese Eisenoxyde häufig Lackmus röthende Dämpfe. Von Salzsäure werden sie mehrentheils nur unvollständig aufgenommen, die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit verhält sich gegen gelbes Blutlaugensalz wie im Vorhergehenden angegeben. Nicht selten sind dieselben aber auch arsensäurehaltig, und wohl auch kupfer- und zinkhaltig. Behufs specieller Prüfung nach diesen Richtungen hin übergiesst man in einer Porcellan- oder Eisenblechschale 10 Grmm. von der fraglichen Anstrichfarbe mit dem Dreifachen einer Mischung aus 1 Th. officineller Kalilauge und 3 Th. Wasser, lässt unter Umrühren eintrocknen, nimmt den Rückstand mit heissem Wasser auf, filtrirt und schneift Schale, Filter und dessen Inhalt wiederholt mit Wasser aus. Von dem in einem Setzkolben aufgefangenen Filtrate giesst man zunächst etwas in Schwefelwasserstoffwasser — eine weisse Trübung würde auf Zink, eine schwarze auf Blei hinweisen. Der übrige Theil des alkalischen Filtrats wird mit reiner Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, ein bohngrosses Stückchen schwefel-saures Natron hinzugegeben, das Ganze eine Zeit lang digerirt, darauf in eine Porzellanschale ausgegossen und bis nahe zur Trockne verdunsten gelassen. Man übergiesst den salzigen Rückstand mit nahehin 30 Grmm. offic. reiner Salzsäure, rührt um, giesst dann die Flüssigkeit von dem ungelösten Salze in einen kleinen Destillirkolben ab, destillirt in der S. 139 angegebenen Weise ab und versetzt das Destillat mit einem gleichen Volum klaren Schwefelwasserstoffwassers — eine sich einstellende gelbe Färbung und Fällung beweist die Anwesenheit von Arsen. — Behufs der Prüfung auf Kupfergehalt bringt man das beim Abfiltriren der alkalischen Flüssigkeit in dem Filter zurückgebliebene Eisenoxyd in ein Kölbchen, übergiesst mit verdünntem Salmiakgeist, digerirt eine Zeit lang unter öfterem Umschütteln und filtrirt abermals — das Filtrat erscheint bei Abwesenheit von Kupfer farblos, erleidet auch durch Schwefelammonium keine farbige Fällung; gegenfalls ist das ammoniakalische Filtrat bläulich gefärbt und wird durch Schwefelammonium dunkelfarbig getrübt.

Ferrum oxydatum aceticum solutum.

(Acetas ferri liquidus, Liquor Ferri oxydati acetici.
Essigsäure Eisenoxydflüssigkeit.)



*Erkennung
und Prüfung.*

Klare, dunkelbraunrothe Flüssigkeit, welche besonders beim Erwärmen stark nach Essigsäure riecht, und wovon ein Tropfen nach vorgängigem Zusatze eines Tropfens Salzsäure vielem Wasser die Eigenschaft ertheilt, durch eine Auflösung von gelbem Blutlaugensalze tief blau gefärbt zu werden.

Specif. Gewicht: 1,134 bis 1,138 bei 15° C., und dem entsprechend ein Eisengehalt = 8 % (Ph. Bor., Germ., Russ.).

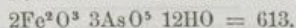
Aetzammoniak: man verdünnt eine Probe (4—5 Grmm.) mit destillirtem Wasser, erwärmt, fügt Aetzammoniakflüssigkeit in Ueberschuss hinzu, schüttelt und filtrirt — das Filtrat muss farblos sein, darf durch Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Reaction erfahren und beim Verdunsten

keinen merklichen Rückstand zurücklassen. Ein klebriger, bei stärkerem Erhitzen verkohlender Rückstand würde auf eine Fruchtsäure oder auf Zucker hinweisen, welche bei nicht zu bedeutender Menge die vollständige Fällung des Eisenoxyds keinesweges verhindern.

Durch Verdunstenlassen der vorstehenden essigsäuren Eisenoxydlösung auf flachen Tellern in trockener Luft, bei sehr gelinder Wärme und Ausschluss der directen Sonnenstrahlen erhält man das trockene zweidrittelessigsäure Eisenoxyd (*Ferrum oxydatum aceticum siccum* = $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{Ac}$, HO = 191) in feinen durchscheinenden Lamellen oder, wenn zerrieben, als glänzendes braunrothes Pulver von schwachem Geruche nach Essigsäure. Auf Platinblech erwärmt, giebt es saure entzündliche Dämpfe aus und hinterlässt braunschwarzes Eisenoxyd, woraus Wasser und destillirter Essig nichts aufnehmen. In Wasser ist es langsam aber fast vollständig löslich zu einer braunrothen Flüssigkeit, welche mit Weingeist ohne Trübung mischbar ist.

Ferrum oxydatum arsenicum.

(*Arsenias ferricus*. Arsensaures Eisenoxyd.)

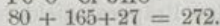
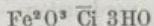


Weisses geruchloses Pulver; in einem trockenen Reagircylinder erhitzt, Wasser abgehend und eine gelblichrothe Farbe annehmend; wird dieser gelbrothe Rückstand oder etwas davon mit etwas frisch gegläuhter Kohle gemengt und dieses Gemenge in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre oder in einem Reductionskölbchen (S. 14. Fig. 7) stark erhitzt, so sublimirt metallisches Arsen auf. In erwärmte offic. reine Salzsäure eingetragen, wird es mit gelber Farbe gelöst zu einer Flüssigkeit, wovon etwas in Wasser getropfelt diesem die Eigenschaft ertheilt, durch gelbes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt zu werden. Wird der Rest der salzsauren Lösung in einem kleinen Setzkolben mit Wasser verdünnt, das Gefäß hierauf in heisses Wasser gestellt, dann Schwefelwasserstoffgas langsam einströmen gelassen, so entsteht zunächst ein weisser (Schwefel), später ein gelber Niederschlag. — Wird etwas von dem Präparate mit dem mehrfachen Gewichte kohlsauren Kali-Natrons (vgl. unter Natro-Kalitariticum) gemengt im eisernen Löffel gegläuht, dann mit Wasser ausgezogen, filtrirt und das Filtrat nach vorgängiger schwacher Ansäuerung mit Essigsäure mit Höllesteinlösung geprüft, so entsteht ein braunrother Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd.

Charakteristische Kennzeichen.

Ferrum oxydatum citricum.

(*Citras ferricus*. Citronsaures Eisenoxyd.)



Durchscheinende, hellbraunrothe, unkrystallinische, schuppenförmige Massen oder, wenn zerrieben, ein Pulver von röthlichgelber Farbe. Auf Platinblech erhitzt, verkohlend, ohne vorher zu schmelzen, und bei weiterem Glühen rothes Eisenoxyd zurücklassend, welches nach dem Erkalten feuchtes Curcumapapier nicht bräunen darf (nächster Unterschied von Eisenweinstein). In einem Reagircylinder mit Wasser übergossen und durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser erwärmt, wird es zu einer röthlichgelben Flüssigkeit gelöst, wovon ein Tropfen in Wasser gegeben, diesem die Eigenschaft ertheilt, durch gelbes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt zu werden. Wird der übrige Theil der Lösung mit Aetzkalkflüssigkeit bis

Charakteristische Kennzeichen.

zur alkalischen Reaction versetzt, so entsteht sofort ein rothbrauner Niederschlag, welcher beim Erhitzen bis zum Kochen zunimmt. Wird nun das Ganze auf ein Filter gegeben, so ist das Filtrat farblos. Theilt man dasselbe in zwei Theile, übersättigt die eine Portion mit Essigsäure und fügt dann essigsäure Kalilösung hinzu, so entsteht auch nach längerer Zeit kein Niederschlag (Abwesenheit von Weinsäure). Wird die zweite Portion mit einer Lösung von Chlorcalcium ausgefällt, filtrirt und das Filtrat gekocht, so entsteht eine weisse Trübung und ein flockiger Niederschlag (citronsaurer Kalk).

Citronsaures Eisenoxyd giebt mit citronsaurem Ammon ein Doppelsalz (Ferro-Ammonum citricum s. Ferrum oxydatum citricum ammoniatum), welches mit dem vorhergehenden Präparate im äussern Ansehen und dem chemischen Verhalten viel Uebereinstimmendes zeigt, aber wesentlich dadurch sich unterscheidet, dass es sowohl beim Erwärmen für sich allein, als auch mit Aetzkali-lösung Ammoniak, durch den Geruch wahrnehmbar, ausgiebt, auch an der Luft leichter Feuchtigkeit anzieht.

Das citronsaure Ammon-Eisenoxyd und ebenso auch das einfache citronsaure Eisenoxyd sind in der Ph. Ross. aufgenommen (vgl. Chem. Apothekerbuch. 1867. S. 827).

Ferrum oxydatum hydricum.

(Hydras ferricus, Ferrum oxydatum fuscum, Crocus Martis aperitivus. Eisenoxydhydrat, braunes Eisenoxyd.)

Im Wesentlichen: $\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{HO}$.

Erkennung
und

Sehr feines amorphes rothbraunes Pulver, geruch- und geschmacklos. Beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem trockenen Reagireylinder über der Gas- oder Weingeistlampe Wasser abgehend, welches jedoch Lackmuspapier nicht röthen darf, dabei etwas röther werdend, sonst aber keine weitere Veränderung erleidend. In erwärmte officinelle reine Salzsäure in kleinen Portionen eingetragen, unter schwachem Brausen sich lösend zu einer gelben Flüssigkeit, wovon etwas in vieles Wasser getropfelt, diesem die Eigenschaft ertheilt, durch aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz gebläuet zu werden, nicht aber durch rothes, es sei denn nach der ältern Vorschrift (Ph. Bor. ed. VI.) bereitet. Denn dieses letztere Präparat, das ursprünglich arzneilich angewandte, enthält stets etwas kohlen-saures Eisenoxydul.

Prüfung.

a. Wasser: man kocht in einem Kölbchen mit flachem Boden einige Gramme von dem Präparate mit reinem Wasser aus, lässt absetzen, filtrirt die überstehende Flüssigkeit ab und lässt das Filtrat in einem Schälchen (Platin, Silber, Glas) verdunsten — es darf kein Rückstand verbleiben, gegenfalls ist das Präparat nicht hinreichend ausgewaschen.

b. Kohlen-saures Ammon: man übergiesst den Rückstand in dem Kölbchen mit einer verdünnten Lösung von kohlen-saurem Ammon, digerirt eine Zeit lang in gelinder Wärme und filtrirt abermals ab — das Filtrat muss vollkommen farblos sein (eine bläuliche Färbung würde auf Kupfer deuten), auch beim Hinzufügen einiger Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit farblos und ungetrübt bleiben (eine weisse Trübung würde auf Zink hinweisen).

Die Prüfung auf Arsengehalt (ebenso auch auf Blei) kann erforderlichen Falls ganz in der S. 158, wo von Eisenoxyd die Rede, beschriebenen Weise vorgenommen werden.

In der sechsten Ausgabe der preuss. Pharmakopöe war unter dem Namen Ferrum hydricum in aqua als Antidot bei Arsenikvergiftungen ein Präparat aufgenommen, welches aus ungetrocknetem in Wasser suspendirten amorphen Eisenoxydhydrat bestand. Die siebente Ausgabe der Pharmakopöe enthält dieses Präparat nicht, sondern an dessen Stelle und unter gleichem Namen ein Gemisch aus Eisenoxydhydrat, Magnesihydrat, salzsaurem Magnesia und Wasser. Durch den Gehalt an letzterem Salz ist diese Mischung auch geeignet, bei Vergiftungen durch alkalische arsenikalische Präparate (z. B. Solutio Fowleri, Aqua arsenicalis Pearson, Kali arsenicum Macqueri) wirksam zu sein. Wirksamer als die salzsaure Magnesia in letzter Beziehung ist übrigens die essigsäure Magnesia, daher zur Darstellung des Präparats die essigsäure Eisenoxylösung der Eisenchloridlösung vorzuziehen sein dürfte. Das Präparat soll übrigens, nach Angabe der erwähnten Pharmakopöe, nicht vorräthig gehalten, sondern in vorkommenden Fällen ex tempore durch Mischen von 30 Th. offic. Eisenchloridlösung mit einem sorgfältig bereiteten Gemisch aus 7 Th. gebrannter Magnesia und 133 Th. Wasser bereitet werden, weil Erfahrungen vorliegen, dass in Wasser suspendirtes amorphes Eisenoxydhydrat bei längerer Aufbewahrung in den dichtern krystallinischen Zustand übergeht und in Folge dessen seine absorbirende Wirksamkeit der arsenigen Säure gegenüber einbüsst. Da aber in den meisten Fällen, wo man des Präparats bedarf, Gefahr im Verzug ist, das sorgfältige Zerrühren der gebrannten Magnesia mit dem Wasser aber doch eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, so dürfte es jedenfalls sehr zweckmässig sein, mindestens die Magnesiamischung (Magnesia usta s. hydrica in aqua) vorräthig zu halten, so dass es bei vorkommendem Falle nur des Zusammengiessens bedürfte. Gibt man aus dem oben erwähnten Grunde dem flüssigen essigsäuren Eisenoxyde vor dem flüssigen Eisenchloride den Vorzug, so würden an Stelle von 30 Th. des letztern 60 Th. von letzterem zu nehmen sein.

Antidot bei Arsenikvergiftungen.

In Betreff des in letzter Zeit als Heilmittel empfohlenen löslichen Eisenoxydhydrats (Ferrum oxydatum hydricum solutum s. dialysatum) hat H. Hager durch sehr sorgfältige Versuche nachgewiesen, dass es kein reines Eisenoxydhydrat, sondern ein überbasisches Eisenchlorid enthält, dessen Zusammensetzung nahehin den Verhältnissen $12(\text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{HO}) + \text{FeCl}^3$ entspricht. Die Darstellung geschieht, bequemer als durch Dialyse, in folgender Weise. Man nimmt 85 Th. officinelle Eisenchloridlösung (spec. Gew. 1.480), verdünnt sie mit nahehin 800 Th. destillirten Wassers und fällt daraus das Eisenoxyd mit 120 Th. offic. Salmiakgeist (spec. Gew. 0.960), welche zuvor mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt worden. Beide Flüssigkeiten werden bei einer 20°C . nicht übersteigenden Temperatur zusammengebracht und zwar die Eisenlösung unter Umrühren der verdünnten Aetzammoniakflüssigkeit zugesetzt. Den durch wiederholtes Aufgiessen von kaltem Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit ausgewaschenen Eisenoxydhydratniederschlag sammelt man auf einem leinenen Seihetuche, lässt die Flüssigkeit gut abfließen, giebt ihn nochmals noch nass und ohne ihn auszudrücken in einen Setzkolben und vermischt ihn darin mit 10 Theilen derselben Eisenchloridlösung, welche man vorher mit der 4fachen Menge destillirten Wassers verdünnt hat. Man stellt das Gefäss an einem kalten Orte ungefähr 4–6 Tage bei Seite, indem man täglich 3–5mal umschüttelt. Nach dieser Zeit ist entweder völlige Lösung erfolgt, oder es hat sich, wie zuweilen geschieht, ein geringer gelbbraunlicher Bodensatz gebildet. In solchem Falle giesst man die Flüssigkeit ab und bringt das Trübe auf ein genässtes Filter, es mit etwas reinem Wasser auswaschend. Zu der klaren Flüssigkeit setzt man nun aufs Neue den ausgewaschenen frischen Eisenoxydhydratniederschlag aus 20 Th. der Anfangs erwähnten Eisenchloridlösung und setzt unter häufigem Umschütteln die Maceration an demselben Orte eine Woche hindurch fort. Ist dann die Lösung erfolgt, so setzt man wiederum den frischen Eisenoxydniederschlag aus 10 Theilen Eisenchloridlösung hinzu und macerirt wieder einige Tage, was nochmals wiederholt werden kann, bis dass eine mit Eisenoxydhydrat im Maximum gesättigte Lösung gewonnen ist. Jedenfalls aber muss eine Temperatur über 20°C . vermieden werden. Das fertige Präparat wird soweit mit Wasser verdünnt, dass dessen spec. Gew. = 1,046 bei 17°C . sei, in welchem Falle es nahehin 5% Eisenoxyd enthält (Pharm. Centralhalle. 1868. S. 217 u. ff.).

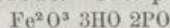
Ferrum oxydatum dialysatum.

Es bildet eine tiefdunkelbraunrothe in dünner Schicht klare Flüssigkeit von mildem styptischen Geschmacke, giebt mit Höllesteinlösung keinen Niederschlag
Duflos, Handbuch der chemischen Analyse.

(beim Erhitzen bis zum Sieden tritt aber die Reaction ein, und noch mehr, wenn etwas davon mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron eingetrocknet, der Rückstand dann mit Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat nach vorgängiger Ansäuerung mit reiner Salpetersäure mit Höllensteinlösung versetzt wird). Beim Vermischen mit concentrirter und verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Wein- und Citronensäure entstehen Niederschläge, welche jedoch nichts von der Säure enthalten. Mit Essigsäure und in Wasser gelöster arseniger Säure ist es mischbar, daher als Antidot bei Vergiftung durch arsenige Säure von zweifelhafter Wirksamkeit. — Kohlensäurefreies und kohlensaures Alkali fällen braunes Eisenoxydhydrat aus. Die Gegenwart von Zucker hindert die Fällung. — Gelbes Blutlaugensalz und Rhodankalium sind anfangs ohne Wirkung, allmählig tritt aber die Reaction ein, besonders bei vorgängigem Zusatze von wenig Salzsäure. Gerbsäurelösung ist anfangs ohne Reaction. Schwefelammonium fällt Schwefeleisen aus (a. a. O. S. 175 u. 180).

Ferrum oxydatum hypophosphorosum.

(Hypophosphis ferrieus. Unterphosphorigsaures Eisenoxyd.)



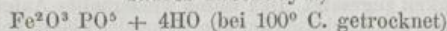
$$80 + 27 + 78 = 185.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Dieses Präparat, welches in neuerer Zeit in arzneiliche Anwendung gekommen ist, wird durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welche keine überschüssige Säure enthält (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 539), durch eine Auflösung von unterphosphorigsaurem Natron bereitet. Es stellt ein gelblichweisses Pulver dar, ist geruchlos, giebt beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem Kölbchen unter starkem Aufblähen selbst entzündliche phosphorische Dämpfe. Von verdünnter Salzsäure wird es zu einer gelben Flüssigkeit gelöst, welche durch eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz blau gefärbt und gefällt wird. Es ist in einem Ueberschusse sowohl der Eisenoxydlösung als auch der Lösung des unterphosphorigsauren Natrons löslich.

Ferrum oxydatum phosphoricum.

(Phosphas ferrieus, Ferrum phosphoricum album. Phosphorsaures Eisenoxyd.)



$$80 + 71 + 36 = 187.$$

Erkennung und Prüfung.

Weisses Pulver, mit einem Stich ins Gelbliche, geruchlos; in einem trockenen Reagircylinder erhitzt, giebt es Wasser ab, sintert zusammen und wird braun. Es ist in Wasser unlöslich, ebenso auch in einer Auflösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit nach vorgängiger schwacher Ansäuerung durch Salzsäure beim Zusatze von aufgelöstem gelbem Blutlaugensalz nicht gebläuet wird (Unterschied vom pyrophosphorsauren Eisenoxyd, wovon etwas in die Lösung übergeht in Folge der Entstehung von pyrophosphorsaurem Natron). Es ist löslich in officineller Chlorwasserstoffsäure zu einer gelben Flüssigkeit, welche auch bei grosser Verdünnung durch gelbes Blutlaugensalz blau gefällt wird, nicht aber durch rothes. Beim Vermischen der sauren Lösung mit gutem Schwefelwasserstoffwasser darf sogleich und auch nach längerer Zeit nur eine weisse Trübung (Schwefel) stattfinden. Mit einer Lösung von reinem kohlensauren Natron gekocht, wird das Präparat rothbraun, die Mischung giebt ein fast farbloses Filtrat, welches nach schwacher Ansäuerung mit verdünnter Essigsäure durch Höllensteinlösung gelb (nicht roth), durch ammoniakalische Bittersalzlösung weiss gefällt wird; der

letztere Niederschlag wird durch Salmiaklösung nicht aufgenommen. Die durch Kochen mit verdünnter Aetzkalklösung und nachheriges Filtriren gewonnene alkalische Flüssigkeit darf durch Schwefelammonium gar nicht verändert werden — eine weisse Trübung in solchem Falle würde auf Zink hinweisen.

Ferrum oxydatum pyrophosphoricum.

(Pyrophosphorsaures Eisenoxyd.)



$$160 + 213 + 81 = 454.$$

Weisses geruchloses Pulver; in einem trockenen Reagireylinder allmählig bis zum Glühen erhitzt, giebt es zunächst Wasser ab, sintert zusammen, bleibt aber weiss. Wasser nimmt nichts davon auf, wird es aber mit einer wässerigen Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron eine Zeit lang geschüttelt (wobei in Folge eines Wechseltausches etwas pyrophosphorsaures Natron entsteht), das Gemisch dann auf ein Filter gegeben, das Filtrat mit etwas Salzsäure schwach angesäuert, darauf aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz hinzugegeben, so färbt sich die Flüssigkeit blau (Unterschied von gewöhnlichem phosphorsauren Eisenoxyd). Von Salzsäure wird es zu einer gelben Flüssigkeit gelöst, welche auch nach sehr grosser Verdünnung mit gelbem Blutlaugensalz eine blaue Reaction giebt. Mit einer Auflösung von reinem kohlen-sauren Natron gekocht, nimmt es eine rothbraune Farbe an und giebt auch ein ebenso gefärbtes Filtrat, welches bei schwacher Uebersättigung mit verdünnter Essigsäure fast farblos wird und hierauf durch Höllesteinlösung eine weisse Trübung erleidet (weiterer Unterschied vom gewöhnlichen phosphorsauren Eisenoxyd).

Charakteristische Kennzeichen.

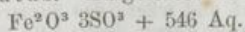
Frisch gefälltes pyrophosphorsaures Eisenoxyd ist in einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron auflöslich; solche Lösung (Liquor Ferro — Natri pyrophosphoric) wird als Arzneimittel angewandt. Es ist eine klare farblose Flüssigkeit von schwach salzigem, kaum eisenhaftem Geschmacke, schwach alkalischer Reaction, welche durch Blutlaugensalz, Rhodankalium und kohlen-saure Alkalien nicht verändert, durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schwärzlichgrün, durch Gallustinktur violett gefärbt und gefällt wird. Nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure bringt gelbes Blutlaugensalz eine blaue Fällung hervor.

Ferro-Natrium pyrophosphoricum.

Durch Eintrocknenlassen der eben beschriebenen Flüssigkeit auf flachen Schüsseln in gelinder Wärme oder durch Füllen der vorgängig concentrirten Lösung mit Weingeist und Trocknen des Niederschlages auf einer Thonplatte in gelinder Wärme kann das pyrophosphorsaure Eisenoxyd-Natron (Ferro-Natrium pyrophosphoricum siccum) in fester Form gewonnen werden. — Es stellt zerrieben ein gelblichweisses Pulver dar, welches in Wasser zu einer anfangs weisslichtrüben, allmählig sich klärenden Flüssigkeit löslich ist. Die klare Lösung verhält sich gegen Reagentien wie im Vorhergehenden angegeben. Das lufttrockene Präparat hält 22% Wasser zurück (W. H. Milk). Das durch Fällung mit Weingeist gewonnene und dann bei 100° C. getrocknete Präparat hat nach Fleitmann und Henneberg die Zusammensetzung $2\text{Fe}^2\text{O}^3 \ 3\text{bPO}^5 + 2(2\text{NaO}, \text{bPO}^5) + 7\text{HO}$, enthält somit nur 9% Wasser.

Ferrum oxydatum sulfuricum solutum.

(Sulfas ferrius solutus. Aufgelöstes schwefelsaures Eisenoxyd.)



$$80 + 120 + 546 = 746.$$

Klare bräunlichgelbliche Flüssigkeit, wovon ein Tropfen mit vielem Wasser, dem einige Tropfen reiner Salzsäure zugesetzt worden, verdünnt,

Erkennung

diesem die Eigenschaft ertheilt, durch Chlorbaryumlösung weiss, durch gelbes Blutlaugensalz blau gefällt zu werden.

Spec. Gewicht: bei dem spec. Gew. = 1,33 enthält das Präparat $7\frac{1}{2}\%$ Eisen, somit halbsoviel als Ferrum sesquichloratum solutum Ph. Bor., und dessen chemische Constitution entspricht den durch die obige Formel ausgedrückten Verhältnissen.

Bei einem spec. Gew. = 1,34 (Ph. Germ.) beträgt der Eisengehalt 8%. Die Ph. Ross. schreibt ein spec. Gew. = 1,4 vor, in diesem Falle beträgt der Eisengehalt 10%; sehr nahe stimmt damit Ph. Brit. überein.

und
Prüfung.

a. Aetzammoniak: man verdünnt etwa 8 Grmm. mit der 10fachen Menge Wasser, giesst die Mischung in ein anderes Gefäss, worin sich 15 Grmm. officinelle Aetzammoniakflüssigkeit und doppelt soviel Wasser befinden, erwärmt, filtrirt und prüft das Filtrat auf

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

fremde Metalle (Zink, Kupfer) durch Vermischen eines Theils mit gutem Schwefelwasserstoffwasser — es darf weder Färbung noch Trübung eintreten;

Salpetersäure durch Hinzugeben von etwas krystallinischem Eisenvitriol zu einem Theile des vorgängig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Filtrats und nachheriges langsames Einfließenlassen eines gleichen Volums reiner concentrirter Schwefelsäure — es darf an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeits-schichten weder Röthung noch Bräunung sich zeigen.

Salzsäure durch Eintröpfeln in etwas stark verdünnte Hüllensteinlösung, welche vorher durch Salpetersäure angesäuert worden — es darf keine weisse käsige Trübung eintreten.

b. Prüfung auf freie Säure: man zerreibt etwas dreibasisch-phosphorsaure Magnesia (vgl. S. 65) mit Wasser, fügt etwa dreimal soviel, als von dem Magnesiasalz genommen worden, von dem Präparate hinzu und nachträglich noch etwas Wasser, digerirt eine Weile und prüft mit Lackmuspapier — es darf nicht geröthet werden.

Sogenanntes
salpetersau-
res Eisen
des Handels.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit Ueberschuss an letzterem wird in der Seide- und Baumwollenfärberei als Beizmittel benutzt und kommt zu diesem Zwecke im Handel vor, aber unter dem falschen Namen salpetersaures Eisen, weil unter Anwendung von Eisenvitriol und Salpetersäure gewonnen. Das Präparat stellt eine dicke Flüssigkeit von dunkelbraunrother Farbe bei auffallendem Lichte, in dünnen Schichten bräunlich roth, von hohem specif. Gew. (1,500—1,530; 50° B.) dar. Es enthält keine oder doch nur geringe Spuren von Salpetersäure, und in ersterem Falle Spuren von Eisenoxydul, wohl aber wesentlich Schwefelsäure (20—23%) und Eisenoxyd (durchschnittlich 18—20%). Nicht selten findet man darin ausserdem geringe Mengen von Thonerde, Magnesia, Kupfer- und Zinkoxyd aus dem zur Bereitung angewandten rohen Eisenvitriol herrührend. — Behufs näherer Prüfung kann man erforderlichen Falls folgendermaassen verfahren:

Quantitative Bestimmung der Schwefelsäure: man wägt in einem Becherglase 2 Grmm. von dem Präparate ab, giebt nehmlich ebensoviel offic. reine Salzsäure und die 20fache Menge Wasser hinzu, erhitzt bis zum Sieden, fällt mit Chlorbaryumlösung vollständig aus, lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit behutsam ab, sammelt den Niederschlag in einem vorher benästen doppelten Filter, von je gleicher Schwere, süsst aus, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt, trocknet dann scharf und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Das Gewicht des schwefelsauren Baryts durch 2,91 getheilt ergiebt den Schwefelsäuregehalt von 2 Grmm. des Präparats.

Quantitative Bestimmung des Eisenoxyds: man giebt in eine mehr tiefe als flache Porzellanschale mit Ausguss 10 Grmm. von dem Präparate, darauf

viermal soviel offic. essigsäure Ammonflüssigkeit und nahehin 100 C. C. Wasser. Man erhitzt die Mischung über der Weingeistlampe bis zum Kochen und fährt damit fort, bis bei Entfernung des Feuers der entstandene Niederschlag sich klar absetzt. Man giesst hierauf die siedend heisse Mischung auf ein doppeltes Filter von je gleicher Schwere und angemessener Grösse, süsst zu wiederholten Malen mit siedend heissem Wasser aus, lässt dann bei 100° C. vollständig austrocknen und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Von dem gefundenen Gewichte des also gewonnenen Eisenniederschlags wägt man nun in einem tarirten kleinen Platintiegel den fünften Theil ab, bedeckt den Tiegel mit seinem Deckel, erhitzt bis zum Glühen, lässt erkalten und wägt von Neuem. Die Gewichtszunahme des Tiegels ergiebt den Gehalt von 2 Grmm. des Präparats an Eisenoxyd (möglicher Weise etwas Thonerde enthaltend), welches in der normalen Verbindung zur Schwefelsäure in dem Verhältnisse von 1 : 1,5 steht.

Quantitative
und

Um über die Ab- oder Anwesenheit von Thonerde Gewissheit zu erlangen, zerreibt man den übrigen Theil des Eisenniederschlags fein, wiegt davon eine gleiche Portion wie im Vorhergehenden ab und schmilzt diese mit dem 4–5fachen Gewichte trockenen reinen Kalihydrats in einem kleinen Silbertiegel. Die erkaltete Masse wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung von Eisenoxyd abfiltrirt, zunächst mit Salzsäure schwach übersättigt, darauf heiss mit einer Auflösung von kohlen saurem Ammon versetzt — bei Anwesenheit von Thonerde entsteht in letzter Instanz eine Trübung und ein gallertartiger Niederschlag.

Die von basischem essigsäuren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit, nebst Aussüßwasser, wird behufs weiterer Prüfung bis auf einen geringen Rückstand verdunsten gelassen und dieser letztere portionsweise geprüft:

qualitative
Prüfung.

auf Salpetersäure: etwas von der eingemengten Flüssigkeit wird in einem Kelchglase mit gleichviel concentrirter Eisenvitriollösung vermischt, darauf ein gleiches Volum reiner concentrirter Schwefelsäure langsam einfließen gelassen — bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht eine dunkelfarbige Zone zwischen beiden Flüssigkeitsschichten;

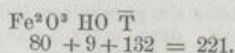
auf Kupfer: man giebt etwas von der concentrirten Flüssigkeit in ein Kelchglas und darauf Aetzammoniak in Ueberschuss — bei Anwesenheit von Kupfer färbt sich die Flüssigkeit blau;

auf Zink: hat bei der soeben beschriebenen Prüfung keine Färbung stattgefunden, so giebt man zu der ammoniakalischen Mischung einige Tropfen Schwefelammonium — bei Anwesenheit von Zink entsteht eine weisse Trübung. Hatte jedoch die Flüssigkeit durch Ammoniak eine Färbung, vielleicht auch eine Trübung erlitten, so muss in letzterem Falle dieselbe abfiltrirt, das Filtrat dann durch tropfenweisen Zusatz von wässriger Blausäure entfärbt und dann erst Schwefelammonium zugefügt werden;

auf Magnesia: man versetzt den letzten Rest von der eingemengten Flüssigkeit zunächst mit Ammoniak im Ueberschuss, filtrirt, wenn nöthig, ab und giebt zu dem Filtrate etwas aufgelöstes phosphorsaures Ammon — bei Anwesenheit von Magnesia entsteht allmählig eine Trübung und darauf ein weisser krystallinischer Niederschlag.

Ferrum oxydatum tartaricum.

(Tartras ferricus. Weinsaures Eisenoxyd.)



Unkrystallinische, durchscheinende schuppenförmige Blättchen von rothgelber Farbe oder röthlichbraunes Pulver; auf Platinblech oder einem dünnen Eisenblech erhitzt, entwickelt es den bekannten Geruch nach verbrennender Weinsäure und hinterlässt endlich rothes Eisenoxyd, welches, nach dem Erkalten mit feuchtem Curcumapapier berührt, dieses nicht bräunt. In einem Reagircyylinder mit Wasser übergossen, wird es nur langsam zu einer gelbrothen Flüssigkeit gelöst, wovon ein Tropfen in

Erkennung

und Prüfung. etwas Wasser gebracht diesem die Eigenschaft ertheilt, durch aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt zu werden. Wird dem übrigen Theil von der wässerigen Lösung Aetzkaliflüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction zugefügt, so färbt sich die Mischung grünlichbraun, bleibt aber klar; wird diese alkalische Mischung nun bis zum Kochen erhitzt, so entsteht ein tiefbrauner Niederschlag und die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos. Wird dieses farblose Filtrat mit Essigsäure stark angesäuert, so entsteht nach längerer Zeit ein weisser krystallinischer Niederschlag (Weinstein).

Behufs der Bereitung von reinem weinsauren Eisenoxyd wird das, wie bei der Darstellung von essigsaurer Eisenoxydflüssigkeit verfahren (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 542), aus 10 Th. schwefelsaurer Eisenoxydlösung gewonnene noch feuchte Eisenoxydhydrat mit einer Lösung von 2 Th. Weinsäure in 10 Th. Wasser in mässiger Wärme digerirt bis alles zu einer rothbraunen Flüssigkeit gelöst ist, und diese dann auf flachen Tellern in gelinder Wärme verdunsten gelassen.

Eisenwein-
stein.

Weinsaures Eisenoxyd bildet mit weinsaurem Kali ein Doppelsalz ($\text{KOFe}^2\text{O}^3\text{T}$), welches Eisenweinstein (Tartarus martiatus purus), weinsaures Eisenoxydkali (Tartarus ferrico-kalicus, Ferro-Kali tartaricum) genannt wird. Es ist ein krümeliges Pulver von gelblicher oder gelblichgrünlicher Farbe, oder, wenn durch Verdampfen bei gelinder Wärme auf flachen Telleren gewonnen, glänzende schwarzbraune, bei durchfallendem Lichte rubinrothe Schuppen ohne krystallinische Structur. Auf Platinblech oder einem dünnen Eisenblech oder in einem dünnen Porzellanschälchen erhitzt unter Verbreitung des eigenthümlichen Geruchs nach verbrennender Weinsäure verkohlend mit Zurücklassung eines stark alkalisch reagirenden Rückstandes. In Wasser vollständig löslich zu einer röthlichgelben Flüssigkeit, welche, in mit wenig Salzsäure angesäuertes Wasser getropft, diesem die Eigenschaft ertheilt, durch gelbes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt zu werden. Wird die wässerige Lösung mit Aetznatronflüssigkeit stark alkalisch gemacht und bis zum Kochen erhitzt, so wird alles Eisen gefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos und giebt nach starker Uebersättigung mit Essigsäure nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag von Weinstein. — Die mit etwas Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser in Ueberschuss nur weiss (Schwefel), in keinem Falle aber farbig getrübt werden. Wenn das Präparat nur unvollständig in Wasser löslich ist, die Lösung auch durch rothes Blutlaugensalz tiefblau gefärbt und gefällt wird, so deuten diese Erscheinungen auf eine zu starke Erwärmung beim Eindampfen hin, wodurch die Reduction einer bedeutenden Menge von Eisenoxyd zu Oxydul auf Kosten von Weinsäure veranlasst wird.

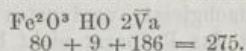
Stahlkugeln.

Die sogenannten Stahlkugeln (Globuli martiati), roher Eisenweinstein (Tartarus martiatus crudus, Ferro-Kali tartaricum crudum, Ferrum tartaratum crudum), unter Anwendung von Eisenfeile und rohem Weinstein bereitet, bestehen aus weinsaurem Eisenoxyd-Kali mit wechselnden Mengen von weinsaurem Eisenoxydul-Kali, und enthalten ausserdem alle fremden Beimengungen des rohen Weinstein und der angewandten Eisenfeile. — Es sind glänzende schwarze Kugeln, gegen 30 Grmm. schwer, oder ein graugrünes Pulver; beim Erhitzen auf einem dünnen Eisenblech erweichend, dann unter Verbreitung des der verbrennenden Weinsäure eigenthümlichen Geruchs verkohlend unter Zurücklassung eines stark alkalisch reagirenden Rückstandes. Mit Wasser eine trübe Lösung gebend, welche ein Filtrat von schwärzlichgrüner Farbe liefert, das nach vorgängiger starker Verdünnung durch gelbes und rothes Blutlaugensalz tief blau gefärbt wird. — Ein gutes Präparat darf bei der Behandlung mit Wasser keinen bedeutenden Rückstand zurücklassen und dieser auch beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure nur Spuren von Wasserstoffgas ausgeben. Das Gegentheil würde auf eine bedeutende Einnengung von unverändertem regulinischen Eisen hinweisen.

Dem weinsteinsäuren Eisenoxyd-Kali entspricht ein weinsaures Eisenoxyd-Ammon (Ferro-Ammonum tartaricum, Tartras ferrico-ammonicus), welches im Aeussern dem erstern gleicht, beim Erhitzen aber, und ebenso bei der Behandlung mit Kalilauge den Geruch nach Ammoniak wahrnehmen lässt.

Ferrum oxydatum valerianicum.

(Valerianias s. Valeras ferricus. Baldriansaures Eisenoxyd.)



Ziegelrothes krümeliges Pulver, nach Baldriansäure riechend, beim Erhitzen in einem dünnen Porzellanschälchen zunächst schmelzend, dann entzündliche Dämpfe ausgebend und Eisenoxyd zurücklassend, welches nach dem Erkalten feuchtes Curcupapier nicht bräunt und mit verdünnter Essigsäure digerirt nichts an diese abgibt. Mit Wasser nur nach vorgängigem Befeuchten mit Weingeist mischbar; wird die wässrige Mischung darauf bis zum Kochen erhitzt, darauf filtrirt, so ist das Filtrat farblos, rüthet Lackmuspapier und wird durch Aetzammoniak weder vor noch bei nachherigem Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser getrübt.

Charakteristische Kennzeichen.

Das vorstehende Präparat wird erhalten, indem man zu schwefelsaurer Eisenoxydlösung tropfenweise Aetzammoniak zufügt, so lange, als die alsbald entstehende Trübung bei anhaltendem Umschütteln noch verschwindet (auf 4 Gewichtstheile schwefelsaurer Eisenoxydlösung von 1,33 spec. Gew. wird man nahehin 1 Theil Salmiakgeist von 0,960 spec. Gew. bedürfen), und mit der hierdurch gewonnenen dunkelgelbrothen Flüssigkeit eine ex tempore bereitete Lösung von baldriansaurem Natron (krystallisirtes kohlensaures Natron wird in der 6fachen Menge Wasser gelöst und zu dieser Lösung unter Umrühren mit einem Glasstabe Baldriansäure zugegeben, bis mittelst Lackmuspapiers eine schwache saure Reaction sich wahrnehmen lässt, auf 7 Theile von dem Natronsalz wird man nahehin 6 Th. dreifachgewässerte Baldriansäure bedürfen) ausfällt. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, süsst ihn mit wenig kaltem Wasser aus und lässt auf einer Thonplatte bei gelinder Wärme trocken werden.

Bereitung.

Das sogenannte Ferrum valerianicum solubile von *Hanbury* ist, nach *Sutton*, neutrales oder normales baldriansaures Eisenoxyd ($\text{Fe}^2\text{O}^3 \text{3V}\text{a } 10\text{HO}$), welches zwar nicht in Wasser, wohl aber in Weingeist löslich ist. Es wird erhalten durch Ausfällung einer vollkommen neutralen concentrirten wässrigen Lösung von baldriansaurem Natron mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd welche keine überschüssige Säure enthält, Absetzenlassen des entstandenen Niederschlages, Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit, Wiederaufgeben von kaltem Wasser, womit der Niederschlag jedesmal durchgerührt und wieder absetzen gelassen wird. Zuletzt wird der Niederschlag zu dünnen Schichten auf Glas- oder Porzellantellern ausgebreitet und an einem mässig warmen Orte trocken werden gelassen. In der Wärme und gegen Wasser verhält es sich wie das vorhergehende Präparat (*Wiggers' Jahresber.* 1866. S. 211).

Ferrum oxydulato-oxydatum.

(Ferrum oxydulatum nigrum, Oxydum ferroso-ferricum, Aethiops martialis. Eisenoxydul-Oxyd, Eisenmohr.)

Schwarzes oder braunschwarzes, schweres, sehr feines Pulver, im Wesentlichen aus Eisenoxyduloxyd in abweichenden Verhältnissen*) bestehend, wasserfrei oder wasserhaltig, je nach der Gewinnungsweise. Jedenfalls muss aber ein zur arzneilichen Anwendung bestimmtes Präparat beim Eintragen in mässig erwärmte officinelle Salzsäure leicht und vollständig löslich sein, dabei auch keine Gasentwicklung sich wahrnehmen lassen. Die gewonnene Lösung ist gelb, giebt auch bei grosser Verdünnung mit gelbem und mit rothem Blutlaugensalze einen blauen Niederschlag

Charakteristische Kennzeichen.

und beim Vermischen mit gutem Schwefelwasserstoffwasser nur eine weisse Trübung (Schwefel). Die weitere Prüfung geschieht mit

Prüfung.

a. Wasser: man übergiesst in einer Kochflasche 4—5 Grmm. von dem Präparate mit 80—100 C. C. destillirtem Wasser, erhitzt bis zum Kochen, unterhält dieses eine Zeit lang, lässt absetzen, filtrirt die überstehende Flüssigkeit ab und lässt das Filtrat in einem Porzellanschälchen, worin man es allmählig nachgiesst, verdunsten — es darf kein Rückstand verbleiben, gegenfalls ist das Präparat nicht hinreichend ausgestüsst.

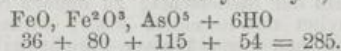
b. Aetzkali: auf den Rückstand in der Kochflasche wird von Neuem Wasser aufgegossen, darauf reine Aetzkaliflüssigkeit bis zur starken alkalischen Reaction hinzugegeben und abermals durch einige Minuten gekocht. Man lässt erkalten, filtrirt die überstehende Flüssigkeit ab, lässt das Filtrat in ein zweites Kölbchen abfliessen und lässt Schwefelwasserstoffgas einströmen oder setzt etwas Natriumsulphhydratlösung hinzu — es darf hierbei keine Trübung eintreten, welche, wenn schwarz, auf Blei, wenn weiss, auf Zink hinweisen würde. Ist nun, wie zu erwarten, die Flüssigkeit ungetrübt geblieben, so säuert man mit reiner Salzsäure an — es darf nur eine geringe weisse Trübung (Schwefel) sich zeigen. Eine gelbe Trübung würde auf Arsen, eine orange auf Antimon deuten.

c. Aetzammoniak: Der Rückstand in der Kochflasche, wovon die alkalische Flüssigkeit abgegossen worden, wird nun schliesslich mit Salmiakgeist digerirt und nach einiger Zeit das Ganze auf ein Filter gegossen — das Filtrat darf nicht bläulich gefärbt erscheinen, durch Schwefelammonium auch keine dunkle Trübung erleiden. Beide Erscheinungen würden auf Kupfer hinweisen.

*) Das auf nassem Wege durch Eintragen einer richtig bereiteten schwefelsauren Eisenoxyduloxylösung in eine heisse Lösung von kohlen-saurem Natron gewonnene Präparat hat die Zusammensetzung $\text{FeO Fe}^2\text{O}^3 + x\text{Aq}$. Nöthigenfalls kann aber der relative Gehalt an Eisenoxyd, folglich auch an Eisenoxydul sehr bequem nach der von Fr. Mohr (Zeitschrift f. anal. Chemie VII. S. 450) angegebenen Methode ermittelt werden (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 535).

Ferrum oxydulato-oxydatum arsenicum.

(Arsenias ferroso-ferricus, Ferrum arsenicum viride. Grünes arsensaures Eisenoxyduloxyd.)



Charakteristische Kennzeichen.

Graugrünliches Pulver, in einem trockenen Reagireylinder erhitzt, zunächst Wasser, dann ein weisses krystallinisches Sublimat (arsenige Säure) liefernd und zu einem schwarzen Rückstande zusammensinternd. Wird bei diesem Versuche zunächst nur mässig erhitzt, das Wasser dann mittelst eines zusammengerollten Streifens weissen Fliesspapiers hinweggenommen, die Probe hierauf mit einigen frisch ausgeglühten Kohlensplitterchen bedeckt und das Ganze nun gleichmässig stark erhitzt, so lagert sich oberhalb ein Sublimat von metallischem Arsen ab. In Wasser ist das Präparat unlöslich, in Chlorwasserstoffsäure beim Erwärmen zu einer gelblichen Flüssigkeit löslich, wovon wenige Tropfen vielem Wasser die Eigenschaft ertheilen, durch gelbes und rothes Blutlaugensalz blau gefärbt zu werden. Gegen Schwefelwasserstoffgas verhält sich die mit Wasser verdünnte Lösung wie die gleiche Lösung von Ferrum oxydatum arsenicum (vgl. S. 159). —

Mit einer Auflösung von kohlenurem Natron gekocht und dann filtrirt liefert es ein Filtrat, worin nach der Neutralisation mit Essigsäure Höllesteinlösung einen rothen, ammoniakalische Bittersalzlösung einen weissen Niederschlag veranlassen.

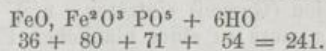
Man stellt dieses Präparat dar durch Fällung einer frischen ex tempore bereiteten schwefelsauren Eisenoxydullösung (man giebt in einen Setzkolben 10 Th. officinelle verdünnte reine Schwefelsäure, darauf 1 Th. Eisenfeile, digerirt zunächst in der Kälte, dann in gelinder Wärme und filtrirt, sobald eine Entwicklung von Wasserstoffgas nicht mehr wahrnehmbar ist) mit einer Auflösung von arsensaurem Natron. Man lässt den Niederschlag absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst mit Wasser aus und lässt dann auf einer Thonplatte austrocknen, wobei dessen anfängliche weisse Farbe in eine graugrüne übergeht.

Bereitung.

Ferrum oxydulato-oxydatum phosphoricum.

(Phosphas ferroso-ferrieus, Ferrum phosphoricum coeruleum.

Phosphorsaures Eisenoxydul-Oxyd, blaues phosphorsaures Eisen.)



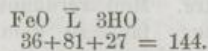
Sehr feines graublaues Pulver; in einem trockenen Reagircylinder erhitzt, giebt es nur Wasser ab, sintert zusammen und wird schwarz. In Wasser unlöslich, in Chlorwasserstoffsäure beim Erwärmen zu einer gelben Flüssigkeit löslich, welche nach vorgängiger starker Verdünnung durch gelbes und rothes Blutlaugensalz blau gefällt wird. Wird etwas davon mit einer Lösung von kohlenurem Natron gekocht und dann filtrirt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche nach der Neutralisation mit Essigsäure durch Höllesteinlösung gelb, durch eine ammoniakalische Bittersalzlösung weiss gefällt wird.

Erkennung
und Prüfung.

Schwefelwasserstoff: man löst etwas von dem Pulver unter Erwärmen in Chlorwasserstoffsäure auf und versetzt die klare Lösung mit einer reichlichen Menge von gutem Schwefelwasserstoffwasser — es darf auch nach längerer Zeit keine andere als eine weisse Trübung (Schwefel) entstanden sein. Eine dunkelbraune Trübung würde auf Kupfer, eine bald oder nach längerer Zeit eintretende gelbe Trübung würde auf Arsen hinweisen.

Ferrum oxydulatum lacticum.

(Lactas ferrosus. Milchsäures Eisenoxydul.)



Gelblich- oder grünlichweisses krystallinisches Pulver oder auch krystallinische Krusten; in einem dünnen Porzellanschälchen oder auf Platinblech erhitzt unter Verbreitung eines eigenthümlichen caramelähnlichen Geruchs verkohlend, dann verbrennend unter Zurücklassung von Eisenoxyd; in der 50fachen Menge kalten Wassers zu einer mehrentheils etwas trüben gelblichgrünen Flüssigkeit löslich, welche, nachdem sie klar filtrirt worden, durch rothes Blutlaugensalz auch bei grosser Verdünnung blau gefärbt, durch Bleizuckerlösung nicht gefällt wird (Abwesenheit von Schwefelsäure, Salzsäure, Wein-, Citron- und Aepfelsäure), auch durch

Erkennung

Schwefelwasserstoffwasser keine andere als eine unbedeutende weisse Trübung erleidet.

Erkennung
und Prüfung.

a. Wärme: man erhitzt einige Gramme von dem Präparate in einem Schälchen von Eisenblech bis zur vollständigen Verkohlung, kocht den Rückstand mit destillirtem Wasser aus und filtrirt — das Filtrat darf nicht alkalisch reagiren, überhaupt beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. Auch verdünnte Essigsäure darf aus dem kohligen Rückstand nichts aufnehmen, ausser etwa eine Spur Eisen. Wird daher die abfiltrirte essigsäure Flüssigkeit zunächst mit etwas Chlorwasser, darauf mit Aetzammoniak versetzt, von Neuem filtrirt und das Filtrat nun mit einer Auflösung von phosphorsaurem Natron geprüft, so darf keine Fällung stattfinden.

b. Aetzkalklösung: man löst etwa 1 Grmm. von dem Pulver in 30 C. C. Wasser unter Erwärmung auf, versetzt dann mit Aetzkalklösung bis zur alkalischen Reaction, schüttelt wohl um, filtrirt, giebt zu dem Filtrate einige Tropfen Kupfervitriollösung und schüttelt abermals — es darf keine Coagulation (Gummi) eintreten, und der anfangs entstandene geringe Niederschlag muss zu einer bläulichen Flüssigkeit sich lösen und in dieser beim Erwärmen keine Abscheidung von rothem Kupferoxydul sich zeigen (Milchzucker). Oder man versetzt das alkalische Filtrat mit Schwefelsäure bis zur starken sauren Reaction und lässt dann auf einer flachen Porzellanschale oder Untertasse bei der Temperatur des kochenden Wassers eintrocknen — es darf keine Verkohlung stattfinden.

Ferrum oxydulatum malicum crudum.

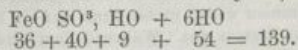
(Extractum Ferri pomatum. Rohes äpfelsaures Eisenoxydul, eisenhaltiges Aepfelextract.)

Erkennung
und Prüfung.

Grünlichschwarze Masse von Extractconsistenz, in Wasser mit braunschwartzlicher Farbe und nur geringem Rückstande löslich, als wesentlichen Bestandtheil äpfelsaures Eisenoxydul enthaltend. Der absolute Eisengehalt ist schwankend (Ph. Bor. 7—8%, Ph. Germ. nicht unter 6%). Um dieses nöthigenfalls zu ermitteln, wägt man in einem flachen Schälchen von Eisenblech 5 Grmm. von dem Präparate ab und erhitzt über der Weingeist- oder Gaslampe allmählig immer stärker, bis die Verkohlung vollständig stattgefunden. Man zerreibt nach dem Erkalten den kohligen Rückstand fein und digerirt dann denselben in einem Kochfläschchen längere Zeit mit officineller Salzsäure. Man verdünnt dann mit Wasser, filtrirt, süsst den Rückstand gut aus, fügt zu dem gesammten Filtrate etwas chloresäures Kali, erwärmt von Neuem, bis aller Chlorgeruch verschwunden, und fällt dann nach vorgängiger Verdünnung mit Aetzammoniak. Man sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst vollständig aus, trocknet und glüht. Der Glührückstand durch 1,428 getheilt ergibt die entsprechende Menge Eisen. — Die vom Eisenoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit darf durch Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium keine weitere Färbung oder Trübung erleiden.

Ferrum oxydulatum sulfuricum.

(Sulfas ferrosus crystallisatus, Vitriolum Martis purum.
Krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul, reiner Eisenvitriol.)



Durchscheide blassbläulichgrüne rhomboëdische Krystalle, welche bei längerer Aufbewahrung leicht oberflächlich rostfarbig werden, oder, wenn durch Fällung mittelst Weingeist gewonnen, blassbläulichgrünes krystallinisches Pulver, welches auch bei längster Aufbewahrung unverändert bleibt. In Wasser gewöhnlich zu einer etwas trüben Flüssigkeit löslich, welche nach dem Filtriren nur sehr wenig bläulichgrün gefärbt erscheint, und worin auch bei sehr grosser Verdünnung rothes Blutlaugensalz einen tiefblauen, Chlorbaryumlösung einen weissen Niederschlag veranlassen, welcher letztere durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure nicht verschwindet.

Erkennung
und Prüfung.

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

b. Schwefelammonium: die vorhergehende durch Schwefelwasserstoff nicht veränderte, oder von dem etwaigen Niederschlag durch Filtration getrennte Flüssigkeit wird in einer kleinen Porzellanschale aufgeköcht, um den Schwefelwasserstoff auszutreiben, darauf 6 Grmm. officinelle verdünnte reine Schwefelsäure und 2 Grmm. officinelle reine Salpetersäure hinzugegeben und das Ganze bis fast zur Trockene verdunsten gelassen. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, zu der Lösung unter Umrühren Salmiakgeist zugeköpft, bis der anfangs entstehende Niederschlag beim Umrühren nicht mehr ganz verschwindet, darauf 4–5 Mal soviel essigsäure Ammonflüssigkeit, als von dem Eisensalze zum Versuche verwandt werden, zugeköpft, das Ganze aufgeköcht und siedend heiss filtrirt. Das farblose und eisenfreie Filtrat wird mit einem Ueberschusse von Aetzammoniak versetzt, wenn nöthig abermals filtrirt, und nun etwas Schwefelammonium hinzugegeben — es darf hierbei keine Trübung eintreten (eine weisse Trübung würde auf Zink, eine röthlichweisse auf Mangan hinweisen). Die ungetrübt gebliebene Flüssigkeit muss auch bei nachträglichem Zusatze von phosphorsaurem Ammon ungetrübt bleiben (ein allmählig eintretender weisser krystallinischer Niederschlag würde auf Magnesiagehalt deuten).

Der rohe Eisenvitriol des Handels, in grossen traubigen Krystalldrusen oder Krystallklumpen vorkommend, entspricht den vorstehenden Anforderungen nicht, sondern ist stets mehr oder weniger durch Schwefelsäuresalze anderer Metalle (Kupfer, Zink, Mangan, Magnesium) verunreinigt, und ausserdem eisenoxydhaltig. Letzteres giebt sich besonders durch die theilweise bräunlichgelbe Oberfläche und die sehr unklare Löslichkeit in Wasser zu erkennen. Das sogenannte Schwarzvitriol verdankt diese Farbe mehrentheils einer absichtlichen Färbung durch eine Abköchung von Eichenrinde oder Erlenblättern.

Roher Eisen-
vitriol.

Das in der Ph. Bor. (Ed. VII.) unter den Reagentien aufgenommene Doppelsalz aus schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Ammon (Ferro-Ammonium sulfuricum, Sulfas

ammonico-ferrosus = $\text{FeOSO}_3\text{AmOSO}_3\text{HO}$ = 196. Vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 538) wird am besten folgendermassen bereitet. Man verdünnt in einer Porzellanschale 5 Gewth. concentr. Schwefelsäure mit der vierfachen Menge Wasser, giebt 3 Th. Eisenfelle hinzu, lässt so lange auf einander einwirken, schliesslich unter Anwendung äusserer Wärme, als noch Wasserstoffgasentwicklung wahrgenommen wird, giesst dann auf ein Filter und süsst letzteres zu wiederholten Malen mit heissem Wasser aus. Während dem verdünnt man in einer zweiten Schale eine zweite gleiche Portion von derselben Schwefelsäure ebenfalls mit der vierfachen Menge Wasser, fügt kohlen-saures Ammon in Stücken allmählig zu, bis alle Säure neutralisirt ist, erwärmt die Flüssigkeit bis zum Sieden, giebt die Eisenlösung hinzu, lässt, wenn nöthig, noch etwas verdunsten, filtrirt heiss in eine mit warmem Wasser umgebene Schale, worin vorgängig ein wenig verdünnte Schwefelsäure gegeben worden, und stellt dann zum Krystallisiren bei Seite. Die Krystalle werden in einem Trichter gesammelt, mit etwas kaltem destillirten Wasser abgespült und auf Fliesspapier ausgebreitet getrocknet. Die Mutterlauge liefert nach abermaligem Verdunsten und Erkaltenlassen noch mehr Krystalle. — Diese sind wasserhell, von blässerer Farbe als die Eisenvitriolkrystalle und verändern sich, wenn gut getrocknet, weniger leicht als letztere, stehen aber doch dem durch Weingeist gefällten Salze an Beständigkeit nach.

Glycerinum.

(Principium dulces oleorum. Glycerin, Oelsüss, Oelzucker.)

$\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^{6*}$) = 92.

Charakteristische Kennzeichen.

Farb- und geruchlose Flüssigkeit von dicker Syrupconsistenz und reinem süsslichen Geschmack, ohne Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl (daher auch das Polarisationsinstrument zur Erkennung zugemischten Zuckersyrups benutzt werden kann), siedet bei 290°C ., verdampft aber schon merkbar bei 110°C . Auf Platinblech getropft und über der Weingeist- oder Gasflamme allmählig erhitzt, verdampft das Präparat in dicken weissen Dämpfen, welche an der Flamme leicht Feuer fangen, und es bleibt auf dem Platinbleche nichts oder doch nur ein sehr geringer kohliges Ueberzug, welcher bei fortgesetztem Glühen verschwindet. Es ist mit Wasser, Weingeist, Aetherweingeist in jedem Verhältnisse mischbar, nicht aber mit reinem Aether und Chloroform. Mit reiner concentrirter Schwefelsäure in einem Reagircylinder zusammengebracht erleidet es keine Schwärzung und auch dann nicht, wenn der Cylinder eine kurze Weile in heisses Wasser getaucht wird.

*) Das spec. Gew. solchen Glycerins ist 1,267 bei 15°C . und verglichen mit Wasser von gleicher Temperatur. Bei einem spec. Gew. = 1,23, nach Ph. Germ., Helv., und Russ., enthält es noch gegen 10% austreibbares Wasser. Ph. Austr. fordert ein spec. Gew. = 1,25, ebenso Ph. Brit.

Prüfung.

a. Wärme: man giebt etwa 1 Grmm. von dem Präparate in ein dünnes Porzellanschälchen oder kleinen Porzellantiegel, erwärmt allmählig über der Lampe mit doppeltem Luftzuge und steigert die Hitze zuletzt bis zum Glühen — das Glycerin verdampft in dicken weissen Dämpfen und hinterlässt einen kaum wahrnehmbaren kohliges Rückstand (ein reichlicher poröser kohliges Rückstand würde auf eine zuckerige oder gummiige Beimengung hinweisen). Wird der etwaige Rückstand zunächst mit einigen Tropfen reinen Wassers befeuchtet und ein Streifen rothen Lackmuspapiers damit in Berührung gebracht, so darf dieses nicht gebläuet werden (Abwesenheit organisch-saurer Alkalisalze). Man giebt nun ein wenig verdünnte Essigsäure zu dem wässerigen Rückstand, erwärmt gelinde, verdünnt nochmals mit etwas Wasser, filtrirt, wenn nöthig, und prüft mit einigen Tropfen aufgelösten oxalsauren Ammons — es darf keine Trübung eintreten (Abwesenheit von Kalk).

b. Reagenspapier: man verdünnt in einem Reagircylinder einige Gramme von dem Präparate mit der doppelten Menge Wassers und prüft die Lösung mit blauem und mit rothem Lackmuspapier — es darf weder eine saure noch eine alkalische Reaction sich zeigen.

Das Nichtgeröthetwerden des blauen Lackmuspapiers bei der vorhergehenden Prüfung schliesst allerdings das Vorhandensein freier Säure aus, nicht aber gebundener. Um nun, sowohl wenn eine saure Reaction eingetreten, als auch, wenn eine solche nicht stattgefunden, nach beiden Richtungen hin und auch über die Art der vorhandenen Säure oder des Salzes, wenn solches wünschenswerth, Auskunft zu erhalten, kann man noch nachstehende specielle Prüfungen vornehmen.

α) Prüfung auf Schwefelsäure, Salzsäure und Kleesäure: man vertheilt die im Vorhergehenden gewonnene wässrige Lösung in drei Reagircylinder, versetzt die eine Probe nach vorgängiger Ansäuerung mit wenig reiner Salpetersäure mit Chlorbaryumlösung, die zweite ebenfalls in gleicher Weise mit Höllesteinlösung, die dritte endlich nach vorgängiger Ansäuerung mit einigen Tropfen reiner Essigsäure mit einer Auflösung von essigsaurem Kalk — in keinem Falle darf auch nach längerer Zeit eine weisse Trübung stattfinden.

β) Prüfung auf Salpetersäure: Man giebt in ein Kelchglas etwa 5 C. C. schwefelsäurehaltige Stärkelösung (vgl. S. 82), darauf einige Tropfen von einer verdünnten Lösung (1:20) von reinem Jodkalium, endlich nahehin ein gleiches Volum von dem betreffenden Glycerin, rührt mit einem Glasstabe wohl um und senkt nun in die ungefärbt gebliebene Mischung einen Streifen blanken Zinkblechs — bei Anwesenheit auch der kleinsten Spur von Salpetersäure oder einem Salpetersäuresalze tritt von den Rändern des Zinkstreifens aus eine blaue Färbung ein. Gegenfalls zeigt sich nichts dergleichen.

γ) Prüfung auf Buttersäure: man giebt in einen Reagircylinder etwas von einer Mischung aus gleichviel reinem höchstrectificirten Weingeiste und reiner conc. Schwefelsäure, darauf ein mehrfaches Volum von dem fraglichen Glycerin, schüttelt, taucht den Cylinder in heisses Wasser und lässt eine Zeit lang darin verweilen — bei Anwesenheit von Buttersäure oder überhaupt einer flüchtigen fetten Säure wird sehr bald der charakteristische Geruch nach Fruchtäther bemerkbar (H. Perutz).

c. Schwefelwasserstoffwasser: man giesst einen weiten Reagircylinder zur Hälfte mit gutem Schwefelwasserstoffwasser voll, giebt dazu dem Volum nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ soviel von dem Glycerin und schüttelt — es darf keinerlei Trübung oder Färbung eintreten, welche auf Metallgehalt (z. B. Blei) hinweisen würde.

d. Weingeist: man übergiesst in einem Reagircylinder einige Gramme von dem Präparate mit dem 4—6fachen Volum stärksten Weingeistes und schüttelt gut untereinander — die Mischung darf nach einiger Zeit nicht trübe erscheinen und noch weniger weisse gallertartige Flocken absondern (Gummi, sogenannter flüssiger Leim). — Ist die Mischung klar geblieben, so giebt man nachträglich einen Tropfen dreifach-gewässerter Schwefelsäure hinzu, schüttelt und stellt das Gemisch ruhig bei Seite — es darf auch nach längerer Zeit weder Trübung noch Fällung sich einstellen, welche gegenfalls auf das Vorhandensein von Kalksalzen hinweisen würde.

e. Aetzkali: man versetzt in einem Reagircylinder einige Grmm. von dem Präparate mit dem gleichen Volum einer mit gleichviel Wasser verdünnten reinen Aetzkalilösung, giebt einen Tropfen Kupfervitriollösung hinzu, schüttelt und erwärmt durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser — es darf auch nach längerer Zeit weder Bräunung noch Ausschei-

Prüfung auf Säuren,

Blei,

Gummi und

Zucker.

dung von rothem Kupferoxydul eintreten, was auf eine Beimengung von Glycose (Schleimzucker) hinweisen würde.

Prüfung auf Ammoniak.

Fig. 18.



dünnte salpetersaure Quecksilberoxydullösung, Nessler's Reagens (vgl. unter Hydrargyrum iodatum rubrum) auf Ammoniak geprüft.

Mit diesem Versuche kann auch gleichzeitig die Prüfung auf Ammon (wenn das betreffende Glycerin ursprünglich sauer reagirte und zur Beseitigung dieser Reaction mit Salmiakgeist neutralisirt wurde) verbunden werden. Zu diesem Behufe benutzt man den in Figur 18 dargestellten Apparat; in der Vorlage ist ein wenig Wasser vorgeschlagen. Nach eine Zeit lang unterhaltener Erwärmung wird der Inhalt der Vorlage in zweckmässiger Weise (rothes Lackmuspapier, ver-

Rohes Glycerin.

Die vorstehenden Verhältnisse gelten in ihrer Gesammtheit nur vom vollkommen reinen Glycerin. Solches Glycerin ist z. B. das unter dem Namen *Price's* patentirtes Glycerin, durch Zerlegung von Palmöl mittelst überhitzter Wasserdämpfe gewonnen, gegenwärtig im Handel vorkommende Präparat. Nur solches reines Glycerin ist für die arzneiliche Anwendung geeignet. Glycerin findet aber auch in der Technik und Industrie vielfältige Verwendung und kommt zu solchen Zwecken, welche eine absolute Reinheit nicht erfordern, zu verhältnissmässig sehr niedrigen Preisen im Handel vor. Diese Glycerine sind mehrentheils mehr oder weniger von geringer Consistenz und niederem spec. Gewichte*), etwas gefärbt, selten vollkommen geruchlos und rüthen durch einen Gehalt an flüchtigen, fetten Säuren Lackmuspapier, geben auch mit stärkstem Weingeist keine vollkommene Mischung. Diese Mängel, welche in den meisten Fällen die technische Verwendung des Glycerins wenig oder gar nicht beeinträchtigen, hängen mit dessen Gewinnungsweise zusammen und werden durch die unvollständige Reinigung, um Kosten zu sparen, bedingt. Ausserdem finden sich aber auch Glycerine im Handel vor, welche absichtlich verfälscht sind, so besonders mit Gummischleim, unkrystallisirbarem Zucker (Glycose), flüssigem Leim, concentrirter Chlorcalciumlösung. Zur Erkennung solcher Zumischungen dienen die unter a., d., e. angegebenen Prüfungen und ebenso auch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure (vgl. S. 172).

*) Beifolgende Tabelle giebt nach Schweickert den Gehalt an Wasserprocenten an, welche Glycerin von beigesetztem specif. Gewicht besitzt. (*Hager's* Pharm. Centralhalle. 1868. S. 408.)

Specif. Gewicht.	Wasser-%	Specif. Gewicht.	Wasser-%	Specif. Gewicht.	Wasser-%	Specif. Gewicht.	Wasser-%
1,267	0	1,224	13	1,185	26	1,147	39
1,264	1	1,221	14	1,182	27	1,145	40
1,260	2	1,218	15	1,179	28	1,142	41
1,257	3	1,215	16	1,176	29	1,139	42
1,254	4	1,212	17	1,173	30	1,136	43
1,250	5	1,209	18	1,170	31	1,134	44
1,247	6	1,206	19	1,167	32	1,131	45
1,244	7	1,203	20	1,164	33	1,128	46
1,240	8	1,200	21	1,161	34	1,126	47
1,237	9	1,197	22	1,159	35	1,123	48
1,234	10	1,194	23	1,156	36	1,120	49
1,231	11	1,191	24	1,153	37	1,118	50
1,228	12	1,188	25	1,150	38		

Graphites depuratus. (Gereinigter Graphit.)

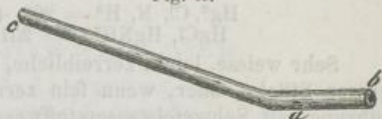
Feines, fettig anzuführendes, aus Schüppchen bestehendes, glänzendes, schwarzes Pulver, geruch- und geschmacklos. Wird eine kleine Probe

Erkennung

davon in eine an beiden Enden offene Glasröhre von etwa 2—3" innerer

Fig. 19.

Weite, welche an einem Ende etwas gebogen ist (Fig. 19) bei a eingebracht und diese Stelle durch eine untergehaltene Weingeist- oder Gasflamme bis zum



Glühen erhitzt und dabei längere Zeit erhalten, so dürfen keinerlei sichtbare oder durch den Geruch wahrnehmbare Dämpfe auftreten, auch kein Sublimat im kälteren Theile der Röhre sich absetzen. Wird dann nach dem negativen Erfolge dieses Versuchs die Probe auf ein Platinblech ausgeschüttet und weiter und stärker erhitzt, so muss dieselbe ohne erheblichen Rückstand verbrennen. Ausserdem darf gereinigter Graphit beim Auskochen mit Wasser an dieses nichts abtreten, und es muss die abfiltrirte Flüssigkeit somit Reagenspapiere unverändert lassen und beim Verdunsten nichts zurücklassen. Officinelle Salzsäure, der ein wenig Salpetersäure zugefügt worden, damit bis zur Austreibung allen Chlorgeruchs erwärmt, darf ebenfalls nichts daraus aufnehmen, was man daran erkennt, dass die mit wenigem Wasser verdünnte Mischung ein Filtrat liefert, welches farblos oder fast farblos ist, beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers weder bald, noch nach längerer Zeit eine farbige Trübung erleidet und auch bei nachherigem Zusatze von kohlensaurem Natron zu der noch schwefelwasserstoffhaltigen Mischung nicht gefällt wird. Finden alle diese Verhältnisse nicht statt, so ist der fragliche Graphit gar nicht oder nur unvollständig gereinigt und zur arzneilichen Anwendung ungeeignet, nicht aber zu technischen Zwecken, welche nur sehr selten einen ganz reinen Graphit erfordern.

Die Prüfung eines rohen Graphit auf seinen Werth kann im Allgemeinen am schnellsten durch die Bestimmung seines Gehalts an verbrennlichen Theilen (Kohlenstoff) geschehen, und diese geschieht nach der Angabe von H. Schwarz am einfachsten auf die Weise, dass man eine abgewogene Menge des fraglichen Graphits mit überschüssigem Bleioxyd (gemahlene Bleiglätte) mischt, die Mischung in einen hessischen Tiegel einträgt, diesen gut bedeckt und nun bis zum Schmelzen des Bleioxyds erhitzt. Nach dem Erkalten findet man am Boden des zerschlagenen Tiegels einen Bleikorn, dessen Gewicht man bestimmt. Auf 207 Theile Blei rechnet man 6 Th. reinen Graphit (oder 34,5 Th. Blei auf 1 Th. Kohlenstoff).

und Prüfung.

Hydrargyrum.

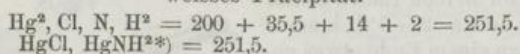
(Argentum vivum, Mercurius vivus. Quecksilber.)

Hg = 100.

Flüssiges, silberglänzendes, schweres (13,4) Metall, weisses Papier, worüber es fließt, wenn rein, nicht beschmutzend; in einem Porzellantiegel in freier Luft über der Weingeistlampe erhitzt, ohne Rückstand sich verflüchtigend. Wird etwas davon mit verdünnter, eisenoxydulfreier, schwefelsaurer Eisenoxydlösung (gleiche Theile Lösung von 1,33 spec. Gew. und Wasser) eine Zeit lang geschüttelt, die Flüssigkeit dann mit rothem Blutlaugensalz geprüft, so darf nach wie vor keine Bläuung eintreten (Abwesenheit auch geringer Spuren leicht oxydirbarer Metalle).

Hydrargyrum amidato-bichloratum.

(Hydrargyrum ammoniato-muriaticum, Mercurius praecipitatus albus. Quecksilberchlorid-Quecksilberamid, ammoniakalisches weisses Präcipitat.



Charakteristische Kennzeichen.

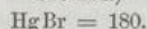
Sehr weisse, leicht zerreibliche, zusammengebackene, mehr oder weniger grosse Stücke, oder, wenn fein zerrieben, schweres weisses Pulver, in Berührung mit Schwefelwasserstoffwasser sich schwärzend; in Wasser unlöslich, leicht und vollständig löslich bei allmählichem Zusatze von reiner Salpetersäure und gelindem Erwärmen zu einer Flüssigkeit, wovon etwas auf blankes Kupferblech getropft zunächst eine Schwärzung und bei gelindem Reiben mit weichem Papier eine scheinbare Versilberung hervorruft, und welche mit verdünnter Höllesteinlösung versetzt reichlich käsige weiss gefällt wird. In einem Reagircylinder mit etwas reiner Kali- oder Natronlauge übergossen und erwärmt, färbt es sich gelb und giebt Ammoniak aus, welches durch den Geruch wahrgenommen werden kann.

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

*) Diese Formel drückt die chemische Constitution aus, worauf sich der oben gebrauchte Hauptname bezieht. Diese letztere steht aber keinesweges ausser Zweifel und kann sehr abweichender Art sein (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 695).

Hydrargyrum bromatum corrosivum.

(Brometum hydrargyricum. Aetzendes Bromquecksilber, Quecksilberbromid.)

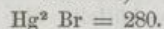


Charakteristische Kennzeichen.

Das dem Quecksilberchlorid (Mercurius corrosivus) entsprechende Quecksilberbromid verhält sich beim Erhitzen in einem Reagircylinder dem erstern ähnlich. Mit dem 20fachen Gewichte Wasser übergossen und erwärmt, wird es vollständig gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten der Lösung in Gestalt von zarten, weissen, atlasglänzenden Blättchen zum grossen Theile wieder ab, da es mehr denn 80 Th. kalten Wassers zur Lösung bedarf. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit röthet Lackmuspapier, verhält sich gegen mit Salzsäure benetztes Kupferblech, alkalische Flüssigkeiten, Silberlösung, Schwefelwasserstoffwasser wie eine Lösung von Quecksilberchlorid, färbt sich aber durch Chlorwasser gelb, und diese Mischung tritt an Chloroform, beim Schütteln damit, Brom ab.

Hydrargyrum bromatum mite.

(Brometum hydrargyrosus. Mildes Bromquecksilber, Quecksilberbromür.)



Das dem Quecksilberchlorür (Calomel) entsprechende Quecksilberbromür ist, wenn durch Fällung gewonnen, dem erstern im äusseren An-

sehen und dem Verhalten beim Erhitzen ähnlich, davon jedoch darin unterschieden, dass es, in gutes Chlorwasser eingetragen und damit geschüttelt, zunächst eine gelbe Flüssigkeit liefert, welche, abgegossen und mit Chloroform geschüttelt, letzteres gelb färbt.

Hydrargyrum chloratum corrosivum.

(Chloretum hydrargyricum, Hydrargyrum bichloratum*), Mercurius corrosivus. Quecksilberchlorid, ätzendes Chlorquecksilber, ätzendes Quecksilbersublimat, Aetzsublimat.)

Hg Cl = 135,5.

Schwere, weisse, durchscheinende oder auch opake, wenig cohärente dichte Massen (wenn durch Sublimation gewonnen) oder kleine prismatische Krystalle (wenn auf nassem Wege bereitet); in einem Reagireylinder erhitzt schmelzend und vollständig aufsublimirend; mit dem 20fachen Gewicht Wasser in einem weiten Reagireylinder erwärmt sich lösend zu einer Flüssigkeit, welche beim Erkalten nichts absetzt, Lackmuspapier röthet, durch Kalilauge gelb (Quecksilberoxyd), durch Salmiakgeist weiss (weisses Präcipitat), durch Jodkaliumlösung anfangs gelblich, dann roth (Quecksilberjodid), durch überschüssige Salzsäure enthaltende Zinnchlorürlösung anfangs weiss (Quecksilberchlorür), dann schwarzgrau (metallisches Quecksilber), durch Silberlösung käsig weiss (Chlorsilber) gefällt wird. Bei allmähligem Zutropfen von gutem Schwefelwasserstoffwasser zu einem kleinen Antheile von der Lösung unter jedesmaligem Umschütteln entsteht zunächst eine weisse, dann gelbe, orange und braunrothe Trübung, bis endlich, wenn das Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss zugesetzt worden, der Niederschlag vollständig schwarz erscheint. — Wird ein wenig von der wässrigen Lösung auf ein vorher mit einem Tropfen Salzsäure benetztes Kupferblech getropft, so entsteht alsbald eine Schwärzung und beim Reiben mit weichem Papier eine scheinbare Uebersilberung des Kupfers.

Charakteristische Kennzeichen.

a. Wärme: man erhitzt eine kleine Probe in einem trockenen, schmalen Reagireylinder über der Weingeistlampe — es schmilzt und sublimirt ohne allen Rückstand. Gegenfalls sind feuerbeständige Einnengungen vorhanden.

Prüfung.

b. Weingeist: man übergiesst in einem Reagireylinder etwa 1 Grmm. von dem zerriebenen Präparate mit dem 5—6fachen Gewichte (7—8 C. C.) höchstrectificirten Weingeistes und erwärmt gelinde, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser — es muss vollständig oder doch mit nur sehr unerheblichem Rückstande (kleine Spuren von Quecksilberchlorür) sich lösen und diese Lösung nach dem Erkalten durch Aetherzusatz nicht getrübt werden.

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

Hydrargyrum chloratum mite.

(Chloretum hydrargyrosus, Mercurius dulcis, Calomel. Mildes Chlorquecksilber, Quecksilberchlorür, verästetes Quecksilbersublimat, Calomel)



Charakteristische Kennzeichen.

Schwere, sehr compacte Bruchstücke von schüsselförmigen, glasglänzenden, weissen Massen, mit einem Stich ins gelbliche, besonders nach dem Striche mit einem harten Körper, von ausgezeichnetem faserig-krySTALLINISCHEM Gefüge, concentrisch-faserigem Bruche, oder schweres, weisses Pulver mit einem Stich ins Gelbliche und unter dem Mikroskope krystallinisch und durchscheinend sich zeigend, wenn durch Zerkleinern des sublimirten Präparats auf dem Reibsteine gewonnen, oder mehr locker, rein weiss, unter dem Mikroskop amorph und undurchsichtig erscheinend, wenn auf nassem Wege durch Fällung oder durch Condensation des Dampfes im kalten Luftstrome bereitet*). Beim Erhitzen in einem trockenen Reagir-cylinder über der Weingeist- oder Gasflamme vollständig sublimirbar, ohne vorher zu schmelzen. Mit einer alkalischen Flüssigkeit (Kalilösung, Kalkwasser, Salmiakgeist) übergossen, wird es sogleich schwarz. Fein gepulvert mit reinem Wasser, verdünnter reiner Salzsäure, verdünnter reiner Salpetersäure übergossen und damit geschüttelt, wird es von keiner dieser Flüssigkeiten aufgenommen. Wird es jedoch mit reiner conc. Salpetersäure von mindestens 1,36 spec. Gew. übergossen und unter Umschütteln erwärmt, so geht es unter Entwicklung gelber, salpeteriger Dämpfe als Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid in Lösung über, welche nun, nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser, auf blankes Kupferblech geträpelt zunächst eine Schwärzung und darauf eine, nach gelindem Abreiben mit weichem Papier leicht erkenntliche, scheinbare Uebersilberung des Kupfers hervorruft. Mit Höllensteinlösung versetzt, erleidet dieselbe verdünnte salpetersaure Flüssigkeit eine reichliche käsige, weisse Trübung. — Eine kleine Probe von dem Präparate mit wenig Wasser abgerieben, darauf in einem Reagir-cylinder mit gutem Chlorwasser übergossen und geschüttelt, wird ebenfalls gelöst, ohne dass sich jedoch die Flüssigkeit dabei gelb färbt (wesentlicher Unterschied von Quecksilberbromür).

*) Das auf nassem Wege nach der Methode von Wöhler (Einleiten von Schwefelsäuregas in eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid) gewonnene Präparat erscheint übrigens auch krystallinisch und zwar schon dem unbewaffneten Auge erkennbar. Ph. Austr. (1869) hat es aufgenommen.

Prüfung.

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

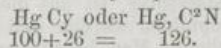
b. Wasser: man übergiesst in einem Arzneiglase etwa 6 Gramme des fein zertheilten Präparats mit dem 10fachen Gewichte (oder 60 C. C.) destillirten Wassers, verkorkt das Glas, schüttelt eine Zeit lang anhaltend, giebt dann auf ein vorher genässstes doppeltes Filter und süsst nach dem Abflusse noch mit etwas Wasser aus. Man lässt einige Tropfen von dem Filtrate auf Platinblech verdunsten — es darf nichts zurückbleiben.

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

d. Essigsäure: man durchsticht das unter b erwähnte Filtrum, worauf die Probe zurückgeblieben, mit einem Glasstabe, spült den Inhalt mit verdünnter reiner Essigsäure in dasselbe Glas zurück, schüttelt das Ganze einige Minuten hindurch tüchtig untereinander, filtrirt abermals in der vorerwähnten Weise und prüft das Filtrat in einzelnen Antheilen mit Höllesteinlösung und mit Schwefelwasserstoffwasser — in keinem Falle darf eine Trübung stattfinden. Hätte dagegen, bei negativem Erfolge der unter c. beschriebenen Prüfung, das erstere Reagens eine weisse, das zweite eine schwarze Trübung veranlasst, so würden beide Erscheinungen in solchem Falle in ihrer Gesamtheit auf ammoniakalisches weisses Präcipitat hinweisen.

Hydrargyrum cyanatum.

(Cyanetum hydrargyricum, fälschlich auch Hydrargyrum hydrocyanicum s. borussicum. Cyanquecksilber, Quecksilbercyanid.)



Kleine, weisse, prismatische Krystalle; nach vorgängiger vollständiger Austrocknung in einem trockenen Reagireylinder erhitzt, färbt es sich grauschwarz, giebt aufsublimirendes Quecksilber und ein farbloses entzündliches Gas, welches entzündet mit purpurner Farbe brennt. In Wasser löslich zu einer Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoffwasser sogleich schwarz, durch Alkalien nicht gefällt wird, worin aber Zinnchlorürlösung sogleich einen reichlichen grauen Niederschlag (metallisches Quecksilber) veranlasst, unter gleichzeitigem Auftreten des Geruches nach Blausäure.

Erkennung
und

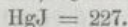
a. Curcumapapier: man löst in einem Probireylinder etwa 1 Grmm. in der zwölffachen Menge (12 C. C.) destillirten Wassers und prüft die Lösung mit Curcumapapier — es darf nicht gebräunt werden, gegenfalls ist das Präparat oxydhaltig.

Prüfung.

b. Jodkalium: man tröpfelt in die eben erwähnte Lösung etwas von einer verdünnten Jodkaliumlösung — es darf keine Trübung eintreten, gegenfalls enthält das Präparat von irgend einer andern Quecksilberverbindung (z. B. Quecksilberchlorid) beigemischt. — Cyanquecksilber und Jodkalium verwandeln sich durch Wechseltausch in Jodquecksilber und Cyankalium, welche zu einer in Wasser löslichen Verbindung (Geoghegan'sches Salz) sich vereinigen.

Hydrargyrum iodatum rubrum.

(Iodetum hydrargyricum, Hydrargyrum biiodatum*). Rothes Jodquecksilber, Quecksilberjodid)



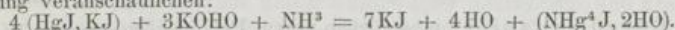
Hochrothes, schweres Pulver oder kleine, glänzende, scharlachrothe Krystalle; in einem trockenen Reagireylinder erhitzt, leicht schmelzend und vollständig in Dämpfe übergehend, welche im kälteren Theile des

Erkennung
und

Prüfung. Cylinders zu gelben und rothen Kryställchen sich verdichten. Wird etwas von dem Pulver in einem Probircylinder mit Chlorwasser übergossen, geschüttelt, das Gemisch darauf filtrirt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche, mit etwas Chloroform geschüttelt, Jod an letzteres abgibt, so dass es dadurch carmoisinroth gefärbt am Boden sich ansammelt. Die überstehende wässerige Flüssigkeit veranlasst auf blankem Kupferblech nach kurzer Zeit eine Schwärzung und bei gelindem Reiben mit weichem Papier eine oberflächliche Verquickung des Kupfers, welche beim Erhitzen verschwindet. In Wasser ist das Quecksilberjodid nur wenig löslich, etwas mehr in Weingeist und Aether, sehr reichlich in wässerigen Lösungen von Aetzkali, Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron. Wird die letztere Lösung erwärmt, so fällt rothes Schwefelquecksilber nieder.

Reagens auf Alkaloide.

Eine verdünnte Lösung von Quecksilberjodid in einer Auflösung von Jodkalium (22 Gramme Quecksilberjodid auf 16 Gramme Jodkalium auf 1000 C. C. verdünnt) ist ein treffliches Reagens auf Alkaloide und kann zu deren Erkennung im Allgemeinen und quantitativen Bestimmung benutzt werden (vgl. Morphium). Die Niederschläge, Verbindungen von jodwasserstoffsäurem Alkaloid mit Quecksilberjodid, sind in schwachsauren Flüssigkeiten unlöslich, aber löslich in überschüssigem Jodkalium. Ammoniumsalze werden nicht gefällt. — Eine alkalische Quecksilberjodidlösung dagegen giebt mit Lösungen von Ammoniak und Ammoniumsalzen ebenfalls einen Niederschlag, ist aus diesem Grunde von J. Nessler zur Erkennung von Ammon empfohlen worden und wird gewöhnlich schlechthin als Nessler's Reagens bezeichnet. Man bereitet es, indem man 2 Grmm. Jodkalium in 5 C. C. Wasser löst und unter Erwärmen Quecksilberjodid zusetzt, bis ein Theil ungelöst bleibt (man wird nahelin 4 Grmm. gebrauchen). Man verdünnt nach dem Erkalten mit 15 C. C. Wasser, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt, versetzt das Filtrat mit 30 C. C. offic. Aetzkallilösung und filtrirt nach längerer Zeit, wenn nöthig, nochmals. Giebt man von diesem Reagens zu einer Ammoniak oder Ammoniumsalz enthaltenden Flüssigkeit, so entsteht bei irgend grösserer Menge ein röthlich-brauner Niederschlag, bei einer äusserst geringen Menge Ammon aber immer noch eine wahrnehmbare gelbe Färbung durch Ausscheidung von Tetramerkurammoniumjodid (NHg^4J , 2HO). Der Vorgang lässt sich durch nachstehende Gleichung veranschaulichen:

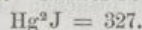


Erwärmen begünstigt die Abscheidung des Niederschlages, Chloralkalimetalle und Alkali-Sauerstoffsalze hindern die Reaction nicht, wohl aber Cyankalium und Schwefelkalium.

*) Es gilt von der Bezeichnung *biiodatum* was S. 177 über *bichloratum* gesagt ist. Bei der so verschiedenen Farbigkeit der Jodquecksilberverbindungen ist die Angabe der Farbe zu deren Unterscheidung vollkommen ausreichend, die Anwendung des mehrfach unpassenden Zahlworts daher überflüssig.

Hydrargyrum iodatum viride*).

(Iodetum hydrargyrosus. Grünes Jodquecksilber, Quecksilberjoditr.)



Erkennung und Prüfung.

Feines, gelblichgrünes, schweres Pulver; beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem trockenen Reagircylinder leicht schmelzend und vollständig aufsublimirbar. Das Sublimat erscheint theils gelb, theils roth mit untermengten Quecksilberkügelchen. Wird etwa 1 Gramm von dem Pulver in einem Reagircylinder zunächst mit etwas reinem Wasser, darauf mit einigen Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt, tüchtig umgeschüttelt und filtrirt, so erhält man ein Filtrat, welches, mit Salzsäure angesäuert, darauf mit einem Tropfen Eisenchloridlösung vermischt und endlich mit etwas Chloroform geschüttelt, an letzteres Jod abgibt, das besonders nach nach-

träglichem Verdünnen mit Wasser deutlich erkannt werden kann. — Jodkaliumlösung verwandelt das Quecksilberjodür in Quecksilberjodid, welches in die Lösung übergeht und in metallisches Quecksilber, welches in Gestalt eines grauen Pulvers zurückbleibt.

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

*) Die sechste Ausgabe der Preuss. Pharmakopöe bezeichnete dieses Präparat als flavum (ebenso auch die jüngste Ausgabe der Ph. Austr.), was nicht richtig war; die siebente nennt es schlechthin Hydrargyrum iodatum, was zur Unterscheidung von den übrigen Jodquecksilberverbindungen nicht ausreicht. Das auf die Farbe bezügliche Beiwort viride beseitigt, wie bei den Oxyden, jede Unsicherheit. Hydrargyrum iodatum flavum ist Quecksilberjodürjodid ($2\text{Hg}^2\text{I}, \text{HgI}$), giebt ebenfalls an Weingeist nichts ab.

Gelbes Jodquecksilber.

Hydrargyrum oxydatum.

(Hydrargyrum oxydatum rubrum, Oxydum hydrargyricum, Mercurius praecipitatus ruber. Quecksilberoxyd, rothes Quecksilberoxyd, auch schlechthin rothes Präcipitat.)

$\text{HgO} = 108.$

Schwere, mehr oder weniger grosse, lose zusammenhängende, aus glänzenden, hellziegelrothen, feinen, krystallinischen Schuppen bestehende Aggregate oder, wenn präparirt, ein glanzloses, schweres, rothgelbes, feines Pulver. Beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem trockenen Reagircylinder über der Weingeistflamme dunkler, fast schwarz werdend, dann allmählig verschwindend, in dem es in aufsublimirendes, metallisches Quecksilber und in farbloses Gas zerfällt, innerhalb welchem ein glimmender Spahn sich entflammt.

Charakteristische Kennzeichen.

a. Wärme: man erhitzt eine kleine Probe, etwa 1 Grmm., in einem trockenen Reagircylinder über der Weingeist- oder Gasflamme — es muss ohne allen Rückstand verschwinden (das lävigirte Präparat hinterlässt gewöhnlich eine kleine Spur grauweissen Rückstandes, von dem Präparirsteine herrührend), dabei nur feine Quecksilberkügelchen als Sublimat und ein durchaus farbloses, daher unsichtbares Gas ausgeben. Ein Rückstand verräth feuerbeständige Einnengungen, ein gelbes Gas unvollständig zersetztes salpetersaures Salz.

Behufs der Erkennung auch eines sehr kleinen Rückhaltes an Salpetersäure übergiesst man in einem Kochfläschchen etwa 6 Grmm. von dem Präparate mit der 5fachen Menge (30 C. C.) destillirten Wassers, fügt 3 Gramme reines krystallisirtes kohlen-saures Natron hinzu, erhitzt unter Umschütteln zum Kochen, lässt erkalten und filtrirt. Das Filtrat wird mit reiner verdünnter Schwefelsäure tropfenweise versetzt, bis es nur noch sehr schwach alkalisch reagirt, darauf bis auf einen geringen Rückstand verdunsten gelassen. Diesen letztern versetzt man in einem Kelchglase zunächst mit verdünnter reiner Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, darauf mit concentrirter Eisenvitriollösung, rührt mit einem Glasstabe wohl um und lässt dann, das Glas etwas geneigt haltend, reine concentrirte Schwefelsäure langsam einfließen — die kleinste Spur von Salpetersäure wird sich hierbei durch Bildung einer farbigen Zone an der Scheidegrenze beider Flüssigkeiten zu erkennen geben. — Für die arzneiliche Anwendung des Quecksilberoxyds ist auch der kleinste Rückhalt an Salpetersäure unzulässig; für die technische Verwendung, z. B. in der Porzellanmalerei, dagegen ist solcher ohne Belang.

Prüfung auf Salpetersäure.

Prüfung auf
Ziegelmehl
u. s. w.

b. Salpetersäure: man verdünnt in einem Reagireylinder etwa 3—4 Grmm. offic. reine Salpetersäure mit einem gleichen Volum Wasser, erwärmt gelinde durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser und trägt etwa 1—1½ Grmm. von dem Präparate in kleinen Portionen ein — es muss vollständig oder höchstens unter Hinterlassung eines nur sehr geringen grauen Rückstandes (metallisches Quecksilber) in Lösung übergehen und diese letztere auch vollkommen farblos sein. Ein röthlicher Rückstand könnte von Ziegelmehl, Eisenoxyd, ein brauner von Mennige herrühren, und deren mögliche Gegenwart würde sich schon durch unvollständige Verflüchtigung beim Erhitzen zu erkennen gegeben haben. Ein rother Rückstand würde bei vollkommener Verflüchtigung auf Zinnober hinweisen.

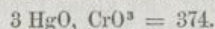
Hydrar-
gyrum oxy-
datum via
humida
paratum.

Anm. Dem fein präparirten Quecksilberoxyde darf bei arzneilicher Verwendung nicht willkürlich das durch Fällung gewonnene Präparat substituirt werden. Gleichwie letzteres in manchen Beziehungen chemisch verschieden von dem erstern sich verhält, so wahrscheinlich auch pharmakodynamisch. Ausser an der viel blässerem, fast rein gelben Farbe kann es auch durch sein Verhalten gegen eine wässrige Lösung von Oxalsäure erkannt und von dem auf trockenem Wege gewonnenen Oxyd unterschieden werden. Uebergiesst man nämlich etwas von dem auf nassem Wege durch Fällung bereiteten Quecksilberoxyd mit Oxalsäurelösung und digerirt eine kurze Weile in gelinder Wärme durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, so wird es bald in weisses oxalsaures Quecksilberoxyd verwandelt, während das auf trockenem Wege erzeugte Präparat unter gleichen Verhältnissen keine Veränderung erleidet, ausser nach sehr langer Zeit.

Das auf nassem Wege bereitete Quecksilberoxyd ist von der jüngsten österreichischen Pharmakopöe recipirt (und zwar ausschliesslich), ebenso auch von der Ph. Germ. und Russ. Erstere bezeichnet es mit dem Namen Hydrargyrum oxydatum flavum, die beiden letztern bezeichnen es als Hydrargyrum oxydatum via humida paratum, haben aber ausserdem in sehr rationeller Weise noch das gewöhnliche Quecksilberoxyd aufgenommen.

Hydrargyrum oxydatum chromicum.

(Chromas trihydrargyrieus. Dreibasisch-chromsaurer Quecksilberoxyd.)



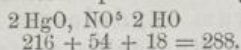
Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Durch Fällung einer verdünnten Lösung von normalem salpetersauren Quecksilberoxyd mit einer Auflösung von rothem chromsauren Kali gewonnen, stellt es ein schweres, scharlachrothes Pulver dar; Quecksilberchloridlösung und gelbes chromsaurer Kali geben ein krystallinisches, fast zinnoberrothes Präparat von gleicher Zusammensetzung. In einem trockenen Reagireylinder erhitzt, zerfällt es in Sauerstoffgas, aufsublimirendes metallisches Quecksilber und zurückbleibendes Chromoxyd, dessen Gewicht sehr nahe $\frac{1}{10}$ vom Gewichte des Salzes beträgt. Es wird von officineller reiner Salpetersäure mit gelber Farbe gelöst, ebenso auch von officineller reiner Salzsäure; wird aber diese letztere Lösung bis zum Sieden erhitzt, hierauf Weingeist hinzugeträpelt, so geht die gelbe Farbe rasch in grasgrün über.

Das chromsaure Quecksilberoxydul, durch Wechselerzeugung von aufgelöstem salpetersauren Quecksilberoxydul und gelbem chromsauren Kali erzeugt, ist ebenfalls ein basisches Salz ($4\text{Hg}^2\text{O} \cdot 3\text{CrO}_3$), hat eine mehr ziegelrothe Farbe, geht aber beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure in schön rothes krystallinisches Normalsalz ($\text{Hg}^2\text{O}, \text{CrO}_3$) über. Beide geben mit officineller reiner Salzsäure ebenfalls eine gelbe Flüssigkeit, gleichzeitig aber auch einen weissen Niederschlag (Quecksilberchlorür), welcher beim Erhitzen verschwindet unter Grünwerden der Flüssigkeit.

Hydrargyrum oxydatum nitricum crystallisatum.

(Hydrargyrum oxydatum subnitricum, Nitras dihydrargyricus. Krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxyd.)



Farblose, klare, säulen- oder nadelförmige Krystalle; beim Erhitzen in einem trockenen, schmalen Reagirylinder zunächst farblose, dann gelb gefärbte, saure Dämpfe ausgebend, sich dann gelb und roth färbend, wobei gleichzeitig oberhalb der erhitzten Stelle zunächst eine geringe Menge eines gelben, endlich eines grauen Sublimats (metallisches Quecksilber) sich absetzt. Fein zerrieben und mit Wasser übergossen, wird es zum Theil unter Ausscheidung eines gelblichweissen Pulvers ($3\text{HgO}, \text{NO}^5\text{HO}$) aufgenommen. Beim Erhitzen mit Wasser wird eine noch basischere gelbe Verbindung abgeschieden. Von verdünnter Salpetersäure wird es vollständig gelöst, ebenso von Salzsäure (wesentlicher Unterschied vom Oxydulsalze). Ein Tropfen von dieser Lösung veranlasst auf blankem Kupferblech einen silberweissen Flecken.

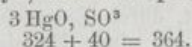
Charakteristische Kennzeichen.

Eine Auflösung von Quecksilberoxyd in der doppelten Menge officineller reiner Salpetersäure enthält normales salpetersaures Quecksilberoxyd (HgONO^5). Mit soviel Wasser verdünnt, dass das spec. Gew. = 1,175 bis 1,185 sei, enthält die Flüssigkeit sehr nahe $\frac{1}{8}$ ihres Gewichtes Quecksilberoxyd und stellt das Präparat dar, welches ehemals unter dem Namen Liquor Hydrargyri oxydati nitrici (Mercurius nitrosus liquidus calide paratus) officinell war. Es ist eine klare, farblose, höchst ätzende Flüssigkeit, durch Salzsäure nicht fällbar, in viel Kalkwasser getropfelt einen gelben Niederschlag veranlassend, auf blankem Kupferblech zunächst einen schwarzen Flecken und darauf nach dem Abspülen mit Wasser bei schwachem Abreiben eine scheinbare Uebersilberung bewirkend. Wird etwas davon auf Platinblech über der Weingeistflamme erwärmt, so bleibt zunächst ein weisser Rückstand, welcher bei weiterem Erhitzen gelb, dann roth, dann dunkelbraun wird und endlich vollständig verschwindet.

Das entsprechende Präparat der Ph. Gall. (Nitras hydrargyricus acido nitrico solutus) und ebenso das Präparat der Ph. Brit. (Hydrargyri Nitratii liquor acidus) sind nahehin viermal stärker. Das spec. Gew. des letzten soll sein = 2,246.

Hydrargyrum oxydatum sulfuricum flavum.

(Subsulfas hydrargyricus, Sulfas trihydrargyricus, Turpethum minerale. Gelbes oder dreifachbasisch-schwefelsaures Quecksilberoxyd, Mineralturpith.)



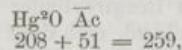
Schön citrongelbes, schweres Pulver; in einem trockenen Reagirylinder über der Weingeistflamme erhitzt, nicht schmelzend, dunkler werdend, keinen gelben Dampf ausgebend, wohl aber in ein ein unteres weisses (normales schwefelsaures Quecksilberoxyd) und oberes graues Sublimat (metallisches Quecksilber) zerfallend, bei fortgesetztem Erhitzen schwefelige Säure ausgebend und endlich vollständig verschwindend. Wird etwas von dem Präparate in einem Reagirylinder mit Wasser übergossen und erwärmt, so geht es nicht in Lösung über, wohl aber bei nachträglichem hinreichenden Zusatze von offic. reiner Chlorwasserstoffsäure. Die Lösung ist farblos, bringt beim Eintröpfeln in verdünnte Chlorbaryumlösung einen weissen Niederschlag, auf blankes Kupferblech getropfelt eine scheinbare Uebersilberung des letzteren hervor.

Charakteristische Kennzeichen.

Das Präparat ist in der Ph. Gall. aufgenommen, ausserdem aber auch von von dieser und von Ph. Brit. das weisse normale Salz (Sulfas hydrargyricus = HgO SO^{a}).

Hydrargyrum oxydulatum aceticum.

(Acetas hydrargyrosus, Mercurius acetatus. Essigsäures Quecksilberoxydul.)



Erkennung
und

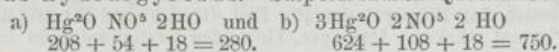
Kleine, weisse, atlasartig glänzende, schuppige Krystalle, wird etwas davon in einem kurzen Reagirylinder behutsam und allmähig erwärmt, so liefert es anfangs nach Essigsäure, dann höchst widerlich riechende Dämpfe und ein graues Sublimat von feinen Quecksilberkügelchen. Mit etwa der 20—30fachen Menge reinen Wassers übergossen und geschüttelt, wird es nicht gelöst und auch dann nicht, wenn zu der wässerigen Mischung $\frac{1}{3}$ soviel Chlornatrium, als von dem Präparat genommen worden, zugefügt wird. Wird die letztere Mischung filtrirt und das Filtrat mit einigen Tropfen Eisenchloridflüssigkeit versetzt, so färbt sich das Gemisch röthlich durch Bildung von essigsäurem Eisenoxyd. Mit officineller reiner Salpetersäure übergossen, wird das Präparat leicht gelöst; die Lösung ruft auf blankem Kupfer sehr rasch eine scheinbare Versilberung hervor.

Prüfung.

Chlorwasserstoffsäure: man übergiesst in einem Reagirylinder etwa $\frac{1}{2}$ Grmm. von dem Präparate mit 15 C. C. Wasser, giebt 8—10 Tropfen offic. reiner Chlorwasserstoffsäure hinzu, schüttelt, filtrirt durch ein vorher genässtes Filter und versetzt das Filtrat mit gutem Schwefelwassertoffwasser — es darf keine Fällung stattfinden (Abwesenheit von Oxyd).

Hydrargyrum oxydulatum nitricum.

(Nitras hydrargyrosus. Salpetersäures Quecksilberoxydul.)



Erkennung
und
Prüfung.

Farblose, klare, rhombische oder prismatische Krystalle; wird eine Probe davon in einem Reagirylinder allmähig erhitzt, so giebt es zunächst gelbe salpeterige Dämpfe aus, wird gelb, dann roth und geht endlich vollständig in metallisches Quecksilber über, welches aufsublimirt. In einem Reagirylinder mit Wasser unter tropfenweisem Zusatze von offic. reiner Salpetersäure gelind erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in warmes Wasser, wird es aufgelöst zu einer Flüssigkeit, welche auch bei sehr grosser Verdünnung durch Salzsäure weiss, durch Salmiakgeist schwarz getrübt wird und auf blankem Kupferblech einen silberweissen Flecken veranlasst. Das Salz a mit Kochsalzlösung zusammen gerieben, liefert einen weissen Niederschlag (Calomel); das Salz b giebt unter ähnlichen Umständen einen graugrünlischen Niederschlag (ein Gemenge von Calomel und Quecksilberoxydul). In beiden Fällen ist die abfiltrirte Flüssigkeit neutral und frei von Quecksilber, wird somit durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt, gegenfalls ist Quecksilberoxyd vorhanden.

Eine Auflösung von salpetersäurem Quecksilberoxydul in Wasser, dem $\frac{1}{7}$ vom Gewichte des krystallisirten Salzes (a) an offic. reiner Salpetersäure zugesetzt worden ist, führt in Ph. Bor. ed. VII. den Namen Hydrargyrum nitricum

oxydulatum solutum (Liquor Hydrargyri oxydulati nitrici Ph. Bor. ed. VI., Mercurius nitrosus liquidus frigide paratus, Liquor Bellostii). Deren spec. Gew. soll sein = 1,10 (hiermit stimmt Ph. Russ. überein und nahehin auch Ph. Germ.). Die Zusammensetzung entspricht den Verhältnissen $\text{Hg}^2\text{ONO}^5 + 40$ offic. Salpetersäure + 2401 Wasser = 2703, der Gehalt an Quecksilber folglich = 7,4%. — Es ist eine klare, farblose, sehr ätzende Flüssigkeit, welche die Oberhaut im Lichte purpurn, dann schwarz färbt, in verdünnter Salzsäure einen weissen, in Kalkwasser einen grauschwarzen Niederschlag veranlasst und blankes Kupfer verquickt. Wird etwas davon in einem Porzellanschälchen oder auf Platinblech über der Lampe erwärmt, so bleibt zunächst ein weisser Rückstand, welcher bei weiterem Erhitzen unter Auftreten gelber Dämpfe gelb, dann roth, dunkelbraun wird und endlich vollständig verschwindet. — Das Präparat muss frei von Quecksilberoxyd sein. Um dies zu ermitteln, verdünnt man eine kleine Portion mit destillirtem Wasser, giebt von einer verdünnten Kochsalzlösung etwas in Uebermaass hinzu, schüttelt, giebt auf ein vorher genässtes Filter und versetzt das Filtrat mit gutem Schwefelwasserstoffwasser — es darf keine schwarze Trübung eintreten.

Flüssiges
salpeter-
saurer
Quecksilber-
oxydul.

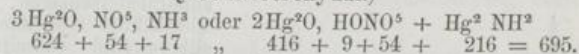
Ann. Werden zu letzterem Versuche genau 3 Grmm. von dem Liquor verwendet, der Niederschlag in einem doppelten Filter (beide von gleichem Gewichte) gesammelt, vollständig ausgesüsst, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, darauf bei 100° C. getrocknet und gewogen, das äussere Filter als Tara benutzend, so muss dessen Gewicht sehr nahe 2,7 Decigramm. oder 27 Centigramm. betragen. Will man auch den Salpetersäuregehalt quantitativ bestimmen, so versetze man eine genau abgewogene Menge von dem Präparate mit Aetzbarylösung (Barytwasser) bis zur alkalischen Reaction, digerire eine Zeit lang in der Wärme, filtrire, süsse gut aus, fälle dann den im gesammten Filtrate enthaltenen überschüssigen Baryt durch Kohlensäuregas aus, erwärme wieder, um die überschüssige Kohlensäure zu entfernen, filtrire abermals und fälle warm mit verdünnter Schwefelsäure. Der schwefelsaure Baryt wird gesammelt, vollständig ausgesüsst, getrocknet, gewogen und aus dem Gewichte durch Division mit 2,157 die entsprechende Menge Salpetersäure berechnet (dem

Quantitative
Prüfung.

$$\frac{\text{BaO SO}^3 = 116,5}{\text{NO}^5 = 54} = 2,157, \text{ folglich } \frac{116,5}{2,157} = 54).$$

Hydrargyrum oxydulatum subnitricum ammoniatum.

(Subnitrus hydrargyrosus ammoniatus, Hydrargyrum oxydulatum nigrum Pharm., Mercurius solubilis. Ammoniakalisches basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul, Hahnemann's lösliches schwarzes Quecksilberoxydul.)



Schweres, schwarzes Pulver; in einem trockenen Reagireylinder für sich allein erhitzt, giebt es zunächst etwas Feuchtigkeit, dann gelbe, salpeterige Dämpfe und aufsublimirendes metallisches Quecksilber, gemengt mit einem gelbrothen Sublimate. Mit trockenem Natronkalk oder etwas concentrirter Kalilauge erhitzt, giebt es durch den Geruch oder rothes Lackmuspapier erkennbare ammoniakalische Dämpfe aus.

Erkennung
und
Prüfung.

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

b. Salpetersäure: man verdünnt in einem Kölbchen etwa 2 Grmm. officinelle reine Salpetersäure mit gleichviel reinem Wasser, erwärmt durch

Eintauchen des Gefässes in heisses Wasser, trägt allmählig in kleinen Portionen $\frac{1}{2}$ Grmm. von dem Präparate ein und setzt das Erwärmen eine kurze Weile fort — die Lösung muss vollständig vor sich gehen.

Prüfung auf Schwefel, Ist aber ein schwarzer Rückstand verblieben und man wünscht dessen Wesenheit festzustellen, so verdünnt man das Gemisch nachträglich mit Wasser, lässt das Ungelöste sich absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, giebt von Neuem Wasser auf, lässt wiederum absetzen, giesst ab und wiederholt diese Operationen noch 2—3 Mal. Man giebt nun auf den in solcher Weise gut ausgesüßten Rückstand officinelle reine Salzsäure und etwas reines chloresaures Kali, erwärmt, bis der Geruch nach Chlor nicht mehr wahrgenommen wird, verdünnt dann mit Wasser und lässt etwas von der klaren Flüssigkeit in verdünnte Chlorbaryumlösung eintröpfeln — eine sofort entstehende weisse Trübung giebt Schwefelsäure und somit Schwefel in dem von der verdünnten Salpetersäure nicht aufgenommenen Antheile des Präparats unzweifelhaft zu erkennen.

auf Oxyd c. Chlorwasserstoffsäure: man übergiesst in einem Reagircylinder eine kleine Probe von dem Präparate mit etwas reinem Wasser, giebt ein wenig offic. reine Salzsäure hinzu, schüttelt eine kurze Weile, lässt absetzen und giesst die überstehende Flüssigkeit auf ein kleines Filter ab — das Filtrat darf durch Schwefelwasserstoffwasser gar nicht oder nur unbedeutend dunkelfarbig getrübt werden. Ein schwarzer Niederschlag würde auf einen bedeutenden Gehalt an Quecksilberoxyd hinweisen, welches übrigens selten ganz fehlt, besonders in dem bereits längere Zeit aufbewahrten Präparate.

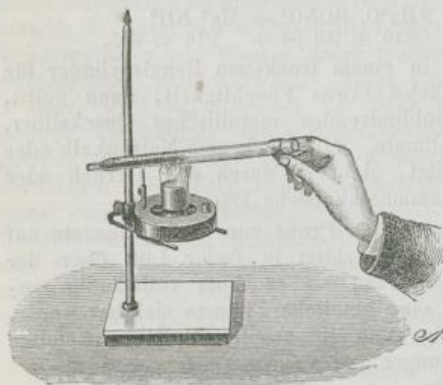
und Eisen. d. Gelbes Blutlaugensalz: man übergiesst den im vorhergehenden Versuche im Cylinder verbliebenen Absatz von Neuem mit etwas unverdünnter officineller reiner Salzsäure, erwärmt durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, verdünnt dann mit Wasser, filtrirt und tröpfelt von dem Filtrate in eine stark verdünnte Lösung von gelbem Blutlaugensalze — eine sofort eintretende Bläuung deutet auf Eisengehalt (Aethiops martialis).

Selbstverständlich wird diese Prüfung nur dann unternommen, wenn bei der unter a beschriebenen Prüfung ein feuerbeständiger Rückstand verblieben.

Mercurius cinereus.

Anm. In dieselbe Kategorie wie das obige Präparat, d. h. zu der Gruppe von schwarzen oder grauen Quecksilberniederschlägen, welche das Quecksilber wesentlich als Quecksilberoxydul enthalten, gehören auch die ehemals officinellen und mit den Namen *Mercurius cinereus Moscati, Saundersi, Blackii* bezeichneten Quecksilbermittel. Sie enthalten aber nebenbei auch mehr oder weniger Quecksilberoxyd, sind daher wie das obige durchaus unzuverlässige Arzneimittel und mit Recht ausser Brauch gekommen. Neben dem Quecksilberchlorür (Calomel) sind überhaupt alle quecksilberoxydulhaltigen Niederschläge, wohin auch die noch in mancher älteren Pharmakopöe figurirenden *Hydrargyrum oxydulatum phosphoricum* und *tartaricum* gehören, gewiss sehr entbehrlich, da sie ohnedem bei der Anwendung durch das in den Flüssigkeiten der inneren Wege nie fehlende Chlornatrium zunächst immer in Queck-

Fig. 20.

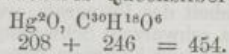


gewiss sehr entbehrlich, da sie ohnedem bei der Anwendung durch das in den Flüssigkeiten der inneren Wege nie fehlende Chlornatrium zunächst immer in Queck-

silberchlorür übergeführt werden. Die Prüfung dieser Mittel auf Oxydgehalt geschieht erforderlichen Falls in der oben unter c. angeführten Weise, und die Erkennung ihres Quecksilbergehalts überhaupt entweder auf nassem Wege durch Behandlung mit offic. Salpetersäure, Verdünnen mit Wasser und Auftröpfeln auf Kupferblech, oder auf trockenem Wege durch Erhitzen mit frisch geglühetem Natronkalk in einem Kölbchen (S. 14 Fig. 7) oder in einer am Ende verschlossenen Glasröhre (Fig. 20).

Hydrargyrum oxydulatum santonicum.

(Santoninsaures Quecksilberoxydul.)

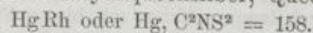


Weisses, geruchloses, mehrentheils klumpig zusammengebackenes Pulver. Wird etwas davon auf Platinblech erhitzt, so schmilzt es zunächst, verkohlt dann und verbrennt endlich ohne Rückstand. In Wasser und Weingeist unlöslich, mit Kalkwasser oder verdünnter Kalilauge übergossen sich grauschwarz färbend. Mit Wasser und dem vierten Theile seines Gewichts Chlornatrium abgerieben, dann filtrirt, liefert es ein Filtrat, wovon etwas auf Platinblech oder in einem Porzellanschälchen eingetrocknet und dann behutsam weiter erhitzt sich carmoisinroth färbt, welches ferner durch einen Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure eine weisse Trübung erleidet, die beim Schütteln mit Aether oder Chloroform verschwindet.

Charakteristische Kennzeichen.

Hydrargyrum rhodanatum.

(Rhodanetum hydrargyricum, Hydrargyrum sulfo-cyanatum. Rhodan- oder Schwefelcyanquecksilber, Quecksilberrhodanid.)



Zartes, weisses Pulver, gewöhnlich zu Klümpchen zusammengebacken; eine kleine Probe davon in einem Reagireylinder über der Weingeistflamme erhitzt, schwillt stark auf, giebt ein graues Sublimat von metallischem Quecksilber und verwandelt sich dabei in eine röthlichgelbe Masse, welche bei fortgesetztem Erhitzen vollständig verschwindet. In Wasser unlöslich, aber leicht löslich bei nachträglichem Zutropfen von Salzsäure; die Lösung ist farblos, färbt sich beim Zusatze von Eisenchloridlösung blutroth und wird durch Aetzkali gelb gefällt.

Charakteristische Kennzeichen.

Dieses Präparat macht den wesentlichen Bestandtheil der sogenannten Pharaoschlange aus und wird bereitet, indem man eine abgewogene Menge salpetersaurer Quecksilberoxydlösung (vgl. S. 183) mit Wasser verdünnt, dann so lange mit einer Lösung von Rhodankalium versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag eben wieder gelöst ist und hierauf noch ein gleiches Gewicht von der Quecksilberoxydlösung zugeibt. Der Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, ausgesüsst und getrocknet (vgl. R. Brimmeyr in Dingler's Journ. B. 179. S. 163).

Hydrargyrum sulfuratum nigrum.

(Aethiops mineralis. Quecksilbermohr.)

Sehr feines, schwarzes, schweres Pulver, durch anhaltendes Zusammenreiben gleicher Gewichttheile Quecksilber und Schwefel (Ph. Bor., Germ., Helvet., Russ.; Ph. Gall. schreibt die doppelte Menge Schwefel vor) gewonnen, worin mit dem bewaffneten Auge metallisch-glänzende Quecksilberkügelchen sich nicht wahrnehmen lassen. Beim Erhitzen auf der Kohle mittelst des Löthrohrs oder in einem flachen Porzellanschälchen über der

Erkennung und Prüfung.

Weingeistlampe, mit blauer Flamme verbrennend, ohne Hinterlassung irgend eines Rückstandes. In einem Reagircyylinder mit offic. reiner Salzsäure übergossen und erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, darf es den Geruch nach Schwefelwasserstoff nicht wahrnehmen lassen, und wird nach längerem Erwärmen die Mischung mit verdünnter Weinsäurelösung verdünnt und filtrirt, so darf das Filtrat durch Schwefelwasserstoffwasser keine Fällung erleiden (eine orange Fällung würde auf Schwefelantimon hinweisen).

Anm. Das vorstehende Verhalten bekundet in hinreichendem Maasse die Aechtheit und gute Beschaffenheit des Präparats, welches den ältern Angaben zu Folge ein inniges Gemeng aus schwarzem Schwefelquecksilber, Schwefel und fein zertheiltem Quecksilber sein soll und letzterem wesentlich seine arzneiliche Wirksamkeit verdankt. Einige neuere Pharmakopöen (Ph. Bor., Helv., Russ.) verlangen, dass es frei von regulinischem Quecksilber sei, was daran erkannt wird, dass es mit officineller Salpetersäure digerirt kein Quecksilber an diese abgibt, die nachträglich mit Wasser verdünnte und abfiltrirte Flüssigkeit folglich blankes Kupfer nicht verquicken darf und durch Schwefelwasserstoffwasser nicht schwarz gefällt werden. In diesem letzteren Falle ist aber die medicinische Wirksamkeit sicherlich auch eine sehr problematische.

Die ursprüngliche Vorschrift zur Bereitung des Quecksilbermohrs durch Zusammenreiben (nicht durch Zusammenschmelzen) rührt von dem englischen Arzte Walthar Harris her (vgl. C. F. Bucholz's Theorie und Praxis etc. II. S. 292) und findet sich in dessen 1689 erschienener Schrift über Kinderkrankheiten beschrieben.

Aethiops antimonialis.

Ein inniges Gemisch aus gleichen Theilen des vorhergehenden Präparats und schwarzem Schwefelantimon ist unter dem Namen Hydrargyrum et Stibium sulfurata (Hydrargyrum stibiato-sulfuratum, Aethiops antimonialis) officinell. — Es ist ein sehr feines, schwarzes, schweres Pulver; beim Erhitzen einer kleinen Probe auf der Kohle mittelst des Löthrohrs oder in einem dünnen Porzellanschälchen über der Weingeistlampe anfangs mit blauer Flamme verbrennend, dann nach dem Verlöschen dieser letzteren einen weissen Rauch ausgebend, welcher die Kohle oder die Wandungen des Schälchens beschlägt. In einem Reagircyylinder oder Kölbchen mit offic. reiner Chlorwasserstoffsäure übergossen und erwärmt, giebt es Schwefelwasserstoff aus, und wird die Flüssigkeit nach vorgängiger Verdünnung mit Weinsäurelösung abfiltrirt und das Filtrat in Schwefelwasserstoffwasser abtropfen gelassen, so entsteht ein orange-gelber Niederschlag. Mit dem 10fachen Gewichte Eisenpulver gemengt und in einem Kölbchen (vgl. S. 14 Fig. 7) oder in einer starken an einem Ende verschlossenen Glasröhre (vgl. S. 186 Fig. 20) allmählig erhitzt, liefert es ein Sublimat von metallischem Quecksilber.

Wird Spiessglanzmohr in einem Kölbchen mit der 10fachen Menge reiner Salzsäure von 1,15 spec. Gew. heiss (in 100° C. heissem Wasserbade, damit der Schwefel nicht zum Schmelzen komme) digerirt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff sich nicht mehr wahrnehmen lässt, so ist alles Antimon in Lösung übergegangen. Wird diese letztere nun mit Weinsäurelösung verdünnt, filtrirt und der Rückstand im Filter vollständig ausgesüsst, bis das Abfließende Lackmuspapier nicht mehr röthet, so besteht dieser nur noch aus Schwefelquecksilber und Schwefel. Letzterer kann durch Digestion mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron ausgezogen und das zurückbleibende Schwefelquecksilber dann erforderlichen Falls dem Gewichte nach bestimmt werden.

Hydrargyrum sulfuratum rubrum.

(Cinnabaris. Rothes Schwefelquecksilber, Zinnober.)

HgS = 116.

Erkennung

Schön rothes, schweres Pulver; auf der Kohle mittelst des Löthrohrs, oder auf Platinblech oder einem dünnen Porzellanschälchen über der Weingeistlampe erhitzt mit bläulicher Flamme verbrennend, ohne Rück-

stand zu hinterlassen, dabei aber den Geruch nach brennendem Schwefel ausgehend. Beim Uebergiessen mit Salmiakgeist wird es nicht verändert, beim Zusatze von Höllesteinlösung zu der ammoniakalischen Mischung aber sofort schwarz durch Bildung von Schwefelsilber. Officinelle reine Salzsäure und Salpetersäure sind jede für sich ohne Wirkung; werden aber beide Proben zusammengewaschen und das Gemisch erwärmt, so wird der Zinnober, wenn die Säure in hinreichender Menge vorhanden, aufgenommen, und in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit kann durch ein blankes Kupferblech Quecksilber, durch Chlorbaryum Schwefelsäure nachgewiesen werden.

a. Salpetersäure: man übergiesst in einem Reagircylinder etwas von dem Präparate mit officineller reiner Salpetersäure und schüttelt — es darf keine Farbänderung eintreten (eine Verdunkelung würde auf Mennige hinweisen). Man erwärmt hierauf gelinde durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, verdünnt dann mit Wasser und filtrirt — das Filtrat muss farblos sein und beim Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser keine schwarze Fällung erleiden (eine gelbe Färbung des Filtrats deutet auf eine rothe chromsaure Verbindung: basisch-chromsaures Bleioxyd oder wohl auch chromsaures Quecksilberoxyd, welche beide zuweilen auch als Chromzinnober bezeichnet werden).

b. Chlorwasserstoffsäure: man digerirt eine Probe von dem Präparate mit officineller reiner Salzsäure eine Zeitlang in gelinder Wärme, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, verdünnt dann mit etwas Wasser und filtrirt — das Filtrat muss farblos sein. Eine gelbe Farbe könnte ebenfalls von einer Chromsäureverbindung herrühren, nicht minder aber auch von Eisenoxyd, wenn der fragliche Zinnober durch Eisenroth verfälscht gewesen. In diesem letzteren Falle wird die mit vielem Wasser verdünnte salzsaure Flüssigkeit durch gelbes Blutlaugensalz blau gefällt.

(Sogenannter Spiessglanzzinnober, (vgl. weiter unten) wird von erwärmter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt und aufgenommen, und wird die nachträglich mit Weinsäurelösung verdünnte Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so entsteht ein orangefarbener Niederschlag).

c. Kalilösung: man übergiesst in einem Reagircylinder etwas von dem Zinnober mit destillirtem Wasser, giebt ein wenig Aetzkaliösung hinzu, schüttelt, erwärmt gelinde durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser und filtrirt — das Filtrat muss farblos sein, beim Eintröpfeln in Chlorwasser weder Färbung noch Fällung veranlassen, und beim Eintröpfeln in eine verdünnte Lösung von essigsäurem Bleioxyd einen rein weissen Niederschlag geben.

Chromsaure Verbindungen geben eine blassgelb gefärbte alkalische Flüssigkeit, welche, wenn chromsaures Bleioxyd vorhanden, durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefällt wird. — Jodquecksilber giebt ein farbloses alkalisches Filtrat, welches beim Zusatze von Chlorwasser sich bräunlich färbt, nach Jod riecht und worin sich allmählig ein Niederschlag von rothem Jodquecksilber bildet. — Realgar und ebenso sogenannter Spiessglanzzinnober (Antimonoxysulfür = $Sb_2O_3 \cdot 2Sb_2S_3$) geben ein farbloses alkalisches Filtrat, worin Bleizuckerlösung eine schwarze Fällung veranlasst; Salzsäure fällt dieselbe alkalische Flüssigkeit unter gleichen Verhältnissen gelb oder orangeroth.

Mit dem soeben erwähnten Spiessglanzzinnober ist der Cinnabaris Antimonii der ältern Schriftsteller nicht zu verwechseln, welcher, ungeachtet des

Nameas, wirklicher Zinnober war und als Nebenproduct bei der Darstellung von Spiessglanzbutter durch Destillation eines innigen Gemenges aus schwarzem Schwefelantimon und Aetzsublimat, und weitere Erhitzung (Sublimation) des Rückstandes gewonnen wurde.

Indicum. (Pigmentum indicum. Indigo.)

Erkennung
und

Wenig dichte, dunkelblaue Massen von mattem erdigen Bruche, oder, wenn gemahlen, feines dunkelblaues Pulver; beim Reiben Kupferglanz zeigend, geruchlos, beim Erhitzen auf einem Metallblech oder in einem dünnen flachen Porzellanschälchen in purpurnen Dämpfen sich theilweise verflüchtigend, zuletzt verbrennend mit Hinterlassung von röthlichweisser Asche. Wird eine kleine Probe von dem Pulver in einem trockenen Reagirylinder mit rauchender Schwefelsäure übergossen und geschüttelt, so wird es zu einer tiefblauen Flüssigkeit gelöst, welche in Wasser getropft diesem die gleiche Farbe ertheilt.

Prüfung

a. Wärme: man giebt in ein tarirtes kleines dünnes flaches Porzellanschälchen 2 Grmm. von dem, zum feinsten Pulver zerriebenen Indigo (das zu zerreibende Material darf nicht von einem einzelnen Stücke, sondern von einer grössern Menge des vermischten Gruses entnommen sein) 2 Grmm. ab, breitet dieses in dem Schälchen aus, stellt dieses durch längere Zeit in einem bis auf 100° C. erwärmten Raume auf und bestimmt den Gewichtsverlust. Dieser entspricht dem Gehalte des lufttrockenen Indigos an hygroskopischer Feuchtigkeit.

Man erhitzt nun das Schälchen über der Gaslampe oder Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge allmählig stärker bis zum Glühen, erhält es dabei, bis der Inhalt vollständig eingesehert ist, lässt dann erkalten und wägt von Neuem. Das Gewicht des Rückstandes entspricht dem Gehalte von 2 Grmm. des lufttrockenen Indigos an mineralischen Theilen, welche bei einigermaassen gutem Indigo nicht 10 % übersteigen sollten.

auf Gyps,

b. Wasser: man übergiesst in einem kleinen Setzkolben etwa 2 Grmm. von dem feingepulverten Indigo mit nahelin der 15fachen Menge Wasser, erwärmt unter zuweiligem Umschütteln bis zum Kochen, lässt dann absetzen und giesst dann die überstehende Flüssigkeit auf ein vorher genässtes Filter. Man vertheilt das klare Filtrat in zwei Reagirylinder und giebt zu dem einen Antheil ein wenig aufgelöstes oxalsaures Ammon, zu dem andern ein wenig aufgelöstes Chlorbaryum — in beiden Fällen darf nur eine unbedeutende Trübung erfolgen (Abwesenheit beigemengten schwefelsauren Kalks).

Eine derartige Verfälschung des Indigos kommt vor und wird auf die Weise erzielt, dass man die unlösliche blaue Gypsmasse, welche bei der Neutralisation der verdünnten schwefelsauren Indigolösung durch mit Wasser zu einer Milch zerührten kohlen-sauren Kalk entsteht, nach Abgiessen der überstehenden blauen Flüssigkeit (indigblauschwefelsauren Kalk enthaltend) mit gemahlenem Indigo anrührt und das Gemisch dann trocken werden lässt. Solcher verfälschter Indigo hinterlässt auch beim Erhitzen an der Luft eine reichliche Menge Asche, und diese liefert beim Auskochen mit Wasser eine Flüssigkeit, worin ebenfalls in der oben bezeichneten Weise Kalk und Schwefelsäure nachgewiesen werden können.

auf Stärke,

c. Jodlösung: man giebt auf den in dem Kolben zurückgebliebenen Rückstand von Neuem etwas Wasser, ausserdem einige Tropfen officinelle reine Salzsäure, erhitzt abermals bis zum Kochen, lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit auf dasselbe Filter und prüft das Filtrat mit

einem Tropfen Jodlösung — es darf keine Bläuung eintreten, gegenfalls ist die Waare mit Stärkemehl verfälscht.

d. Aetzkalilösung: der Rückstand in dem Kölbchen wird abermals mit etwas Wasser verdünnt, Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaction hinzugegeben, die Mischung eine Zeit lang unter gelindem Erwärmen, durch Eintauchen des Kölbchens in heisses Wasser, tüchtig geschüttelt, darauf das Ganze auf dasselbe Filter gegeben. Das alkalische Filtrat wird tropfenweise mit Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt und nun ein Tropfen Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung zugefügt — es darf keine Bläuung eintreten, gegenfalls ist der betreffende Indigo mit Berlinerblau verfälscht.

auf Berlinerblau.

Wenn, nachdem die vorstehenden Prüfungen die Abwesenheit grober Verfälschungen ergeben, noch weiter die Güte des fraglichen Indigo, d. h. dessen Reichthum an blauem Farbestoffe (Indigblau) annähernd festgestellt oder verschiedene Sorten desselben in dieser Beziehung mit einander verglichen werden sollen, so kann dies auf verschiedene Weise geschehen.

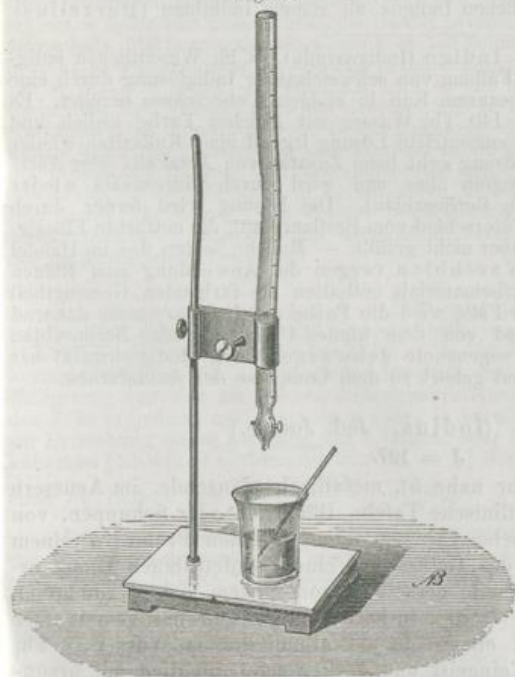
Quantitative Prüfung.

α. Drei Decigramme des wohl ausgetrockneten feinen Pulvers werden mit der doppelten Menge gepulverten schwefelsauren Kalis gemischt, die nochmals gut getrocknete Mischung in ein tarirtes Kölbchen von 70—80 C. C. räumlichem Inhalt, worin bereits $4\frac{1}{2}$ Grmm. reine concentrirteste Schwefelsäure abgewogen worden, geschüttelt, das Ganze durch Umschütteln wohl vermischt, das Gefäss mit einem Korke verschlossen und durch einige Stunden an einem mässig warmen Orte hingestellt. Nach Verlauf dieser

Zeit giebt man soviel Wasser zu, dass das Gewicht des Ganzen das 200fache vom Gewichte des Indigos (also 60 Grmm.) beträgt, schüttelt um und lässt die Flüssigkeit sich klären. Drei Gramme von dieser Lösung müssen 1000 C. C. (1 Liter) Wasser noch eine schöne blaue Farbe ertheilen, so dass diese noch leicht sich wahrnehmen lässt, wenn etwas von der Flüssigkeit auf einen flachen Porzellanteller gegossen wird — gegenfalls gehört der Indigo nicht zu den bessern Sorten, deren Gehalt an Indigblau doch mindestens 70 % beträgt.

β. Man verdünnt 20 Grmm. von der obigen Lösung (1 Decigramm Indigo entsprechend) in einem Literkolben mit Wasser zu 1000 C. C., misst hiervon 100 C. C. ab und fügt von einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali ($\frac{1}{1000}$ Salz enthaltend) aus einer in Zehntel-C. C. getheilten Bürette (Fig. 21) unter Umrühren mit einem Glasstabe solange hinzu, bis die reine blaue Farbe verschwunden und nur noch ein Stich in das Grünlichgelbe sichtbar ist. Reines

Fig. 21.



krystallisirtes Indigblau (Indigotinum crystallisatum) in gleicher Weise behandelt lieferte eine Flüssigkeit, wovon 100 C. C. 41 Zehntel C. C. von der Lösung des

übermangansauren Kalis zur Erreichung des gleichen Zweckes erforderlichen. Jemehr also bei Prüfung von rohem Indigo, welche zur Controle mehrmals wiederholt wird, die Zahl der verbrauchten Zehntel C. C. jener Zahl sich nähert, desto reicher an Indigblau ist der geprüfte Indig. Allerdings fällt bei dieser Art der Prüfung, welche zuerst von Fr. Mohr in Vorschlag gebracht worden, das Resultat etwas höher aus als der Wirklichkeit entspricht, weil in dem Indigo ausser Indigblau noch andere Substanzen vorhanden sind, welche wie dieses auf die Uebermangansäure desoxydierend einwirken. Wenn man jedoch mit hinreichender Vorsicht verfährt und mit dem Zutropfen des Reagens einhält, sobald die grünlichgelbe Farbe eingetreten, so ist der Irrthum nicht erheblich, und das Verfahren hat wegen seiner leichten und schnellen Ausführbarkeit für die Praxis grossen Werth.

Indigprobe
von Berze-
lius.

7. Fünf Gramme reinen Aetzkalks (gebrannter Marmor oder gebrannte Austerschaalen) werden in einem Porzellanmörser mit Ausguss mit Wasser (von 1 Liter oder 1000 C. C. entnommen) zu einem dünnen Breie gelöst, darauf 5 Grmm. von dem trockenen fein zerriebenen Indigo eingerührt und das Ganze hierauf mit dem übrigen Wasser in eine etwa 1200 C. C. fassende Flasche sorgfältig eingespült. Man giebt nun noch 10 Grmm. krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul hinzu, verschliesst das Gefäss mit einem gut passenden Stöpsel luftdicht und stellt die Flasche durch mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln an einem mässig warmen Orte. Man lässt hierauf erkalten und absetzen und lässt mittelst eines zuvor mit Wasser gefüllten zweischenkeligen Heberrohrs, dessen räumlicher Inhalt bekannt ist, 200 C. C. von der klaren Flüssigkeit in ein Becherglas, an dessen äusserer Seite eben die Höhe bezeichnet ist, bis zu welcher 200 C. C. plus den Inhalt des Hebers reichen, abfliessen, giebt etwas Salzsäure zu und lässt die Luft einwirken, bis der reducirte Indigo sich wieder in Indigblau verwandelt und als solches abgeschieden hat. Es wird auf einem tarirten Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Das Gewicht entspricht dem Gehalte von 1 Grmm. des fraglichen Indigos an reinem Indigblau (Berzelius).

Indig-
carmin.

Der sogenannte lösliche Indigo (Indigearmin) ist im Wesentlichen indigblauschwefelsaures Kali, durch Fällung von schwefelsaurer Indiglösung durch eine concentrirte Lösung von kohlen-saurem Kali in einigem Ueberschuss bereitet. Es ist ein dunkelblaues Pulver in 140 Th. Wasser mit gleicher Farbe löslich und aus solcher Lösung durch eine concentrirte Lösung irgend eines Kalisalzes wieder fällbar. Die blaue Farbe der Lösung geht beim Zusatz von Aetzkali- oder Aetznatronflüssigkeit in schön citrongelb über und wird durch Säurezusatz wieder blau (Unterschied vom löslichen Berlinerblau). Die Lösung wird ferner durch Chlorwasser entfärbt (weiterer Unterschied vom Berlinerblau), die entfärbte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff aber nicht gefällt. — Manche Sorten des im Handel unter den Namen Neublau, Waschblau (wegen der Anwendung zum Bläuen der Wäsche) vorkommenden Farbmateriale enthalten als färbenden Gemengtheil lösliches Indigblau. In solchem Falle wird die Farbe durch Chlorwasser dauernd zerstört (wesentlicher Unterschied von dem blauen Cyaneisen oder Berlinerblau enthaltenden Neublau). — Der sogenannte schwarze Indig (Indigschwarz) hat mit dem Indig nichts gemein und gehört zu dem Complexe der Anilinfarben.

Iodum. (Iodina. Jod. Jodine.)

J = 127.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Schwere (spec. Gew. sehr nahe 5), metallisch glänzende, im Aeussern dem Graphit ähnliche, krystallinische Tafeln, Blättchen oder Schuppen, von eigenthümlichem Geruche; beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem Reagircyylinder schmelzend, das Gefäss mit einem violettblauen Dunst erfüllend und in dem obern Theile desselben von Neuem sich verdichtend. In reinem Wasser sehr wenig ($\frac{1}{6000}$), in jodwasserstoffsäurehaltigem Wasser (saure wässrige Jodlösung), ebenso in jodkaliumhaltigem Wasser (2 Th. Jodkalium für 1 Th. Jod), Weingeist und Aether sehr reichlich mit braunrother Farbe, in Chloroform mit carminrother, in Schwefelkohlenstoff mit violettrother Farbe löslich. In einer wässrigen Lösung von unterschwefelig-

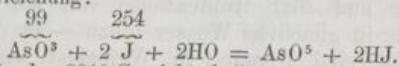
saurem Natron eingetragen, muss es anfangs farblos und ohne allen Rückstand aufgenommen werden — gegenfalls enthält es fremde Einnengungen (z. B. Graphit).

Das nicht raffinierte englische Jod, welches gewöhnlich in festen zusammengepressten Massen im Handel vorkommt, darf nicht unmittelbar zu arzneilichen Zwecken benutzt werden. Es ist unrein und enthält unter andern fast immer Jodeyan, einen sehr giftigen Körper. Man erkennt diese letztere Verunreinigung, wenn man etwa 3–6 Grmm. von dem fein zerriebenen Jod in einem Kölbchen mit etwas Wasser schüttelt, darauf die Flüssigkeit abfiltrirt, das Filtrat mit wässriger schwefeliger Säure bis zur vollständigen Entfärbung versetzt, darauf Eisenvitriollösung, dann etwas Aetzkalklauge und endlich nach vorgängigem Schütteln Salzsäure bis zur sauren Reaction zufügt — wenn Jodeyan vorhanden gewesen war, entsteht in letzter Instanz allmählig ein Niederschlag von Berlinerblau.

Prüfung auf
Jodeyan.

Zur Feststellung des Gehalts rohen Jods an reinem Jod kann eine titrirte Lösung von unterschwefeligsurem Natron oder an dessen Stelle von Cyanquecksilber benutzt werden. 14 Grmm. unterschwefeligsures Natron und ebenso 3,556 Grmm. Cyanquecksilber zu 1000 C. C. Flüssigkeit gelöst, entsprechen 7,17 Grmm. reinen Jods, $\frac{1}{10}$ C. C. folglich = 0,717 Milligrmm. Jod. Bei Ausführung der Prüfung wird 1 Grmm. (= 1000 Milligrmm.) des fraglichen Jods in einem kleinen Setzkolben abgewogen, eine Auflösung von 2 Grmm. Jodkalium in der 10fachen Menge Wasser aufgegossen, durch Umschwenken die Auflösung des Jods bewirkt und die Flüssigkeit schliesslich in einem Halbliterkolben auf 500 C. C. verdünnt. Von dieser Flüssigkeit werden 50 C. C. (100 Milligrmm. Jod enthaltend) in ein Becherglas abgelassen und dazu unter Umrühren mit einem Glasstabe von dem titrirten Reagens aus einer in Zehntel-C. C. graduirten Bürette (Fig. 1 S. 1 oder Fig. 21 S. 191) zugegeben, bis beim Umschütteln oder Umrühren eine schwache gelbliche Färbung bleibt. Die verbrauchte Anzahl von Zehntel-C. C. von dem Reagens mit 0,717 multiplicirt ergibt, in Milligrmm. ausgedrückt, den Gehalt an reinem Jod in 100 Milligrmm. des fraglichen Jods. Hätte man also ein wenig über 139 Zehntel-C. C. von dem Reagens verbraucht, so würde hieraus die absolute Reinheit des fraglichen Jods sich ergeben, denn $139 \times 0,717 = 99,66$. — Jedenfalls wird es gut sein, da hinreichendes Material vorhanden, den Versuch noch ein- oder zweimal zu wiederholen und so die richtige Ausführung zu controliren. — In Ermangelung der genannten titrirten Flüssigkeiten kann die Feststellung des Werthes rohen Jods auch ex tempore mittelst der officinellen Lösung von arsenigsurem Kali ($\frac{1}{90}$ arsenige Säure enthaltend) geschehen. Arsenige Säure in kohlenaurer alkalischer Lösung und Jod wandeln sich unter Theilnahme von Wasser wechselseitig um in Arsensäure und Jodwasserstoffsäure, welche beide vom Alkali aufgenommen werden, entsprechend der nachstehenden Gleichung:

Quantitative
Feststellung



folglich sind 99×90 oder 8910 Gewichtstheile von der erwähnten arsenikalischen Flüssigkeit aequiv. 254 Jod oder 35,08 = 1. 50 C. C. der oben erwähnten Jodlösung würden somit, bei absoluter Reinheit des Jods, 3,508 Grmm. oder 3508 Milligrmm. von der alkalischen Arsenigsäurelösung zur vollständigen Absorption des Jods erfordern, um so weniger aber, je unreiner das letztere. Wären daher zur Erreichung dieses Zweckes nur 3 Grmm. oder 3000 Milligrmm. von der arsenikalischen Flüssigkeit verbraucht worden, so ist der Gehalt des betreffenden rohen Jods an reinem Jod $\frac{100 \times 3000}{3508} = 85,5$.

Der Versuch selbst wird ganz wie im Vorhergehenden ausgeführt, nur dass das Reagens nicht von einer abgemessenen, sondern abgewogenen Menge (wozu man sich der Bürette Nr. 1 bedienen kann) entnommen wird.

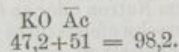
Eine mit Hilfe der doppelten Menge reinen Jodkaliums bewirkte und auf 1000 C. C. verdünnte Lösung von 6,35 Grmm. reinen Jods in Wasser (somit $\frac{1}{20}$ Aeq. entsprechend, dann $\frac{127}{20} = 6,35$), wovon demnach 1 C. C. 6,35 Milligrmm. Jod enthält, wird maassanalytisch zur quantitativen Bestimmung der Blausäure (vgl. S. 30), der schwefeligen Säure (vgl. S. 50), der arsenigen (vgl. Kali-arseniosum) und der antimonigen Säure (Stibio-Kali tartaricum) benutzt. Dass die Lösung zu

Titrirte
Jodlösung
als Reagens.

diesem Behufe mit grösster Sorgfalt bereitet und nachträglich auch deren Richtigkeit constatirt werden muss, ist selbstverständlich. Das letztere geschieht am einfachsten mittelst einer auf 1000 C. C. verdünnten Lösung von 3,15 Grmm. reinem Cyanquecksilber in Wasser, wovon je 1 C. C. oder je 10 C. C. je 1 C. C. oder je 10 C. C. von der Jodlösung absorbiren muss, denn $\frac{126}{\text{Hg Cy}} + 2 \frac{254}{\text{J}} = \text{Hg J} + \text{Cy J}$, folglich 3,15 = 6,35. Die beiden Producte der Reaction, Jodquecksilber und Jodcyan, bleiben in der wässrigen Flüssigkeit farblos gelöst, das erstere durch Vermittelung des vorhandenen Jodkaliums.

Kali aceticum.

(Acetas kalicus, Terra foliata Tartari. Essigsaures Kali, geblätterte Weinsteinerde.)



Erkennung. Weisses, schuppig-krystallinisches Salzpulver, an der Luft schnell feucht werdend, in Wasser sehr löslich zu einer neutralen oder doch fast neutralen Flüssigkeit, welche beim Zusatze von Eisenchloridlösung klar bleibt und dunkelroth sich färbt, und worin eine kalt gesättigte Lösung von saurem weinsauren Natron einen krystallinischen Niederschlag (Weinstein) veranlasst. Wird etwas von dem trockenen Salze in ein Gemisch aus gleichen Gewichtstheilen höchstrectificirten Weingeistes und concentrirter Schwefelsäure eingetragen, und das Gemisch mässig erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, so entwickelt sich der bekannte Geruch nach Essigäther (Unterschied vom ameisensauren Kali, welches unter gleichen Verhältnissen den Geruch nach Ameisenäther giebt).

Prüfung. a. Wasser: man übergiesst in einem Probircylinder etwa 4 Grmm. von dem Salze mit gleichviel (4 C. C.) destillirtem Wasser und schüttelt — es muss leicht und vollständig sich lösen, und einige Tropfen von dieser Lösung zu wenigem reinem Wasser zugefügt, dürfen diesem weder eine erheblich saure, noch eine alkalische Reaction ertheilen.

b. Weingeist: man giesst etwas höchst rectificirten Weingeist in einen Reagircylinder und fügt tropfenweise von der soeben erwähnten Lösung des Präparats in gleichviel Wasser hinzu — es darf keine Trübung eintreten. Gegenfalls sind fremde, in Weingeist wenig lösliche Salze (schwefelsaures Kali, Chlorkalium) in mehr als zulässiger Menge vorhanden. — Geringe Spuren der genannten Salze, welche jedoch der arzneilichen Anwendung des Präparats keinen Eintrag thun, werden erforderlichen Falls mittelst verdünnter Lösungen von salpetersaurem Baryt und Silberoxyd unter nachträglichem Ansäuern mit reiner Salpetersäure erkannt.

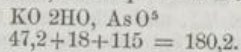
c. Schwefelwasserstoffwasser: man vermischt den übrigen Theil der wässrigen Lösung oder eine neue Portion davon mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf keinerlei Fällung oder Färbung eintreten, welche, die eine wie die andere, auf fremde metallische Verunreinigungen hinweisen würden.

Liquor Kali acetic. Eine Auflösung von essigsaurem Kali in dem doppelten Gewichte destillirten Wassers und ein specifisches Gewicht = 1,176—1,180 bei 15° C. zeugend ist unter dem Namen Kali aceticum solutum (Liquor Kali acetic) officinell. Es ist eine klare farblose Flüssigkeit, fast geruchlos und neutral, wird durch Eisenchloridlösung roth gefärbt und giebt mit einer kalt gesättigten Lösung von saurem weinsauren Natron einen weissen krystallinischen Niederschlag. Das Verhalten gegen

Reagentien muss im Uebrigen gleich sein dem im Vorhergehenden beschriebenen Verhalten der Lösung des festen Salzes. — Das Präparat der jüngsten (1869) österreichischen Pharmakopöe (Kalium aceticum solutum) ist etwas concentrirter, dessen specif. Gew. soll = 1,20 sein, was einem Gehalte von 38 % Salz entspricht.

Kali arsenicum.

(Arsenias monokalicus, Sal duplicatum *Macqueri*. Einbasisch-arsensaures Kali, *Macquer's* Doppelsalz.)



Mehr oder weniger grosse, farblose, luftbeständige Krystalle, oder auch, wenn unmittelbar durch Zusammenschmelzen gleicher Gewichtstheile arseniger Säure und salpetersauren Kalis gewonnen, wasserleere weisse krystallinische Massen. In Wasser leicht löslich zu einer Flüssigkeit, welche Lackmuspapier röthet (beim Trocknen verschwindet die Röthung wieder), Höllesteinlösung ziegelroth, ammoniakalische Bittersalzlösung weiss fällt.

Erkennung.

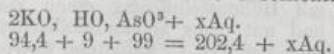
Es ist leicht, aus dem einen und dem andern Niederschlage metallisches Arsen abzuscheiden, indem man etwas von dem ausgesüßten und sehr scharf ausgetrockneten Niederschlage zunächst mit Magnesit mischt, darauf Cyankalium zufügt, das Gemisch behufs Austreibung aller Feuchtigkeit nochmals stark erwärmt, endlich in ein Reduktionskölbchen (vgl. S. 7 Fig. 6) füllt und allmählig bis zum Glühen erhitzt. — Auch aus dem krystallisirten Salze kann in gleicher Weise metallisches Arsen abgeschieden werden. Mit dem geschmolzenen Salze, welches leicht unzersetzten Salpeter zurückhalten kann, darf man den Versuch nicht vornehmen.

Die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff unmittelbar weder gefärbt noch gefällt, sowohl vor als nach dem Zusatze von Salzsäure, es sei denn, dass das Salz arsenige Säure enthalte; was bei dem rohen Salze, welches durch Krystallisation aus wässriger Lösung nicht gereinigt worden, mehrentheils der Fall ist. Wird aber die mit Salzsäure angesäuerte Lösung erwärmt und währenddem Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen, so entsteht zunächst eine weisse Trübung (Schwefel), dann ein gelber Niederschlag (Schwefelarsen).

Das arsensaure Kali wird in der Kattundruckerei benutzt und kommt zu diesem Behufe im Handel vor. Es ist sehr giftig.

Kali arseniosum solutum.

(Arseniis kalicus solutus, Solutio v. Liquor arsenicalis, Solutio *Fowleri*. *Fowler'sche* arsenicalische Tropfen.)



Klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von geringem Geschmack und schwacher alkalischer Reaction auf Reagenspapier; giebt mit verdünnter Höllesteinlösung einen dottergelben Niederschlag (arsenigsaures Silberoxyd), welcher in Aetzammoniakflüssigkeit löslich ist. Diese letztere ammoniakalische Lösung scheidet bei längerem Erwärmen, durch Verweilen des Reagireylinders in siedendem Wasser, metallisches Silber ab, welches das Glas überkleidet, und die abfiltrirte Flüssigkeit giebt nun bei behutsamem Zutropfeln von verdünnter Essigsäure einen ziegelrothen Niederschlag oder ein Gemeng aus diesem und gelbem. Schwefelwasserstoffwasser, dem Präparate zugegossen, zeigt unmittelbar keine Reaction, bei nach-

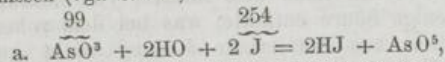
Erkennung.

herigem Zusatze von wenig Chlorwasserstoffsäure entsteht aber sogleich ein citrongelber Niederschlag (Schwefelarsen), welcher in ätzender und kohlenaurer Ammonflüssigkeit schnell und farblos löslich ist, nicht aber in kalter und in erwärmter Salzsäure (durch längeres Kochen mit einem grossen Ueberschuss der Säure wird es jedoch allmählig zersetzt vgl. S. 90), und woraus leicht metallisches Arsen abgetrennt werden kann (vgl. S. 90).

Quantitative
Prüfung.

Die gute Beschaffenheit des Präparats wird durch den vorschriftsmässigen Gehalt an arseniger Säure bedingt, welcher nach Ph. Bor., Austr., Bav., Wrtb., Sax., Hess., Hannov., Graec. $\frac{1}{100}$, nach Ph. Germ., Gall., Russ., Brit. $\frac{1}{100}$ betragen soll. Um dies zu controliren, wägt man eine bestimmte Menge (90 Decigramm.) von dem Präparate in einem Kölbchen ab, verdünnt mit etwas Wasser, macht mit etwas Salzsäure sauer, fällt durch Schwefelwasserstoffgas vollständig aus, sammelt den Niederschlag in einem doppelten Filter, beide von gleichem Gewichte, süsst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet dann bei 100° C. und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Das Gewicht des Schwefelarsens ergibt durch 1,242 getheilt die entsprechende Menge arseniger Säure, würde also bei dem erstern Präparate von 90 Decigramm. 124 Milligramm., oder von 90 Granen alten Medicinalgewichts $1\frac{1}{4}$ Gran betragen.

Mit gleicher Genauigkeit, aber viel schneller kann die quantitative Bestimmung des Gehalts der Fowler'schen Solution an arseniger Säure auf maassanalytischem Wege ausgeführt werden, wenn man sich hierzu der S. 193 erwähnten titrirten Jodlösung (6,35 Grmm. Jod in 1000 C. C. enthaltend) bedient. Man wägt zu diesem Zwecke 90 Decigramm. von der fraglichen Solution in einem Kölbchen ab, giebt nahehin 1 Grmm. zweifach-kohlensaures Kali und ein wenig filtrirte verdünnte Stärkelösung (vgl. S. 82) hinzu und darauf von der Jodlösung aus einer in Zehntel-C. C. getheilten Bürette, bis eine dauernde Bläuung eintritt. 40,4 C. C. von dem Reagens entsprechen 1 Decigramm. arseniger Säure. Dies beruht auf folgenden Verhältnissen (vgl. S. 193):



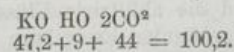
b. $254 : 99 = 6,35 : 2,475$, folglich 1000 C. C. Jodlösung (worin 6,35 Grmm. oder 63,5 Decigramm. Jod enthalten) = 2,475 Grmm. oder 24,75 Decigramm. arseniger Säure, somit 40,4 C. C. = 1 Decigramm.

Aqua arseni-
calis.

Die nach Biette (S.70) und Pearson benannten arsenikalischen Solutionen enthalten nicht arsenige Säure, sondern Arsensäure, die erstere in Verbindung mit Ammon (1 Th. krystallisirtes Salz in 480 Th. Flüssigkeit), die letztere in Verbindung mit Natron, und zwar 1 Th. krystallisirtes Salz (= 2NaO , HO , $\text{AsO}^5 + 14\text{HO}$) in 600 Th. Flüssigkeit nach Ph. Gall., und 1 Th. entwässertes Salz (= 2NaO , HO , AsO^5) in 109 Th. Flüssigkeit nach Ph. Brit. Die Ph. Gall. bezeichnet das Präparat als *Arsenias sodicus aqua solutus* und *Solution arsenicale de Pearson*, die Ph. Brit. als *Liquor arseniatis Sodae* und *Solution of Arseniate of Soda*. Diese Solutionen geben mit Höllesteinlösung einen ziegelrothen Niederschlag (arsensaures Silberoxyd), und mit einer ammoniakalischen Bittersalzlösung einen weissen Niederschlag, welcher bei 100° C. anhaltend getrocknet die constante Zusammensetzung $\text{AmO}2\text{MgO}$, $\text{AsO}^5 + \text{HO} = 190$ hat, daher zur quantitativen Bestimmung des Arsensäure- und Arsengehalts dienen kann (vgl. S. 13).

Kali bicarbonicum.

(Bicarbonas kalicus, Kali carbonicum acidulum. Zweifach-kohlensaures Kali.)



Erkennung
und

Farblose, wasserklare, luftbeständige Krystalle, in 4—5 Theilen lauen Wassers leicht und vollständig löslich zu einer Flüssigkeit, welche schwach

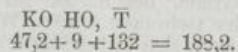
alkalisch reagirt, verdünnte Bittersalzlösung nicht trübt, beim Erhitzen bis zum Kochen reichlich Kohlensäuregas entweichen lässt und beim allmäligen Vermischen mit einer Lösung von anderthalbmal soviel Weinsäure, als von dem Salze in der Lösung befindlich, in der achtfachen Menge Wasser heftig aufbraust und einen weissen krystallinischen Niederschlag (Weinstein) liefert.

Die ausreichende Reinheit des zweifach-kohlensauren Kalis ergibt sich daraus, dass es an der Luft nicht feucht wird, mindestens und höchstens das Vierfache lauen Wassers zur Lösung bedarf, solche Lösung beim Erkalten nichts absetzt (Abwesenheit von zweifach-kohlensaurem Natron), verdünnte Bittersalzlösung nicht trübt, und nach geschעהer schwacher Uebersättigung mit officineller reiner Salpetersäure klar erscheint (Abwesenheit von Kieselsäure). Wird letztere saure Lösung in einzelnen Portionen mit Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und von Chlorbaryum versetzt, so darf in beiden Fällen keine oder doch nur eine sehr unbedeutende weisse Trübung stattfinden (Abwesenheit von Schwefelsäure und Salzsäure). Würde in der silberhaltigen Mischung eine weisse allmälige schwärzlich werdende Trübung sich zeigen, so weist diese auf unterschwefeligsaureres Salz hin. Die Anwesenheit solchen Salzes wird speciell auch erkannt, wenn man etwa 10 Grmm. von dem Präparate in 50 Grmm. Wasser löst, die Lösung mit etwas dünnem Stärkekleister versetzt und darauf verdünnte Jodlösung (1 Th. Jod und 500 Th. Wasser, worin 2 Th. Jodkalium vorher gelöst sind, oder auch, wenn vorrätzig, die S. 193 erwähnte Lösung) hinzutröpfelt — bei Abwesenheit von unterschwefeligsaurer Salze färbt sich die Mischung sofort dauernd violett, gegenfalls tritt solche Reaction alsbald nicht ein. — Die wässerige und ebenso auch die behutsam mittelst reiner Salzsäure angesäuerte Lösung des Salzes darf durch gutes Schwefelwasserstoffwasser in keiner Weise getrübt oder gefällt werden (eine in letzterem Falle allmälige stattfindende starke weisse Trübung würde ebenfalls auf unterschwefeligsaureres Salz hinweisen).

Prüfung.

Kali bitartaricum.

(Bitartras kalicus, Tartras hydrico-kalicus, Tartarus depuratus, Cremor Tartari. Saures weinsaures Kali, reiner Weinstein, Weinsteinrahm.)



Weisse, harte, lose oder zusammenhängende Krystalle, oder glänzendes krystallinisches Pulver (wenn durch Fällung gewonnen), oder sehr weisses schweres Pulver. In einem Porcellan- oder Platinschälchen erhitzt, unter Ausstossen säuerlicher empyreumatischer Dämpfe von eigenthümlichem Geruche verkohlend und einen kohligen Rückstand zurücklassend, welcher, mit wenig Wasser aufgenommen, dieses stark alkalisch macht. Wird zu der filtrirten alkalischen Flüssigkeit von einer Auflösung von Weinsäure in der achtfachen Menge Wasser allmälige bis zur Neutralisation zugefügt und darauf noch ebensoviel von letzterer Lösung, so entsteht beim Umrühren allmälige ein reichlicher weisser krystallinischer Niederschlag (regenerirter Weinstein). Wird etwas (etwa 1 Grmm.) von dem weissen Pulver in einem Reagireylinder mit der 20fachen Menge (20 C. C.) Wasser

Charakteristische Kennzeichen.

übergossen und unter Umschütteln bis zum Sieden erhitzt, so wird es aufgelöst, scheidet sich aber während des Erkalten zum grössten Theile krystallinisch wieder ab (Unterschied von saurem weinsauren Natron); die überstehende Flüssigkeit reagirt sauer und enthält naehin $\frac{1}{200}$ des Salzes in Lösung.

Prüfung.

a. Wasser: man übergiesst in einer Porzellanschale 15 Grmm. von dem fein zerriebenen Salze mit der 15fachen Menge Wasser, erhitzt bis zum Kochen, lässt erkalten, filtrirt die überstehende Flüssigkeit ab und prüft das Filtrat in einzelnen Portionen mit

salpetersaurem Baryt oder Chlorbaryum: man verdünnt etwas von dem aufgelösten Reagens in einen Reagirzylinder mit reinem Wasser, giebt einen Tropfen reine Salpetersäure und darauf etwas von dem Filtrate hinzu — es darf keine Trübung eintreten (Abwesenheit von Schwefelsäuresalz);

salpetersaurem Silberoxyd: man verfährt wie im Vorhergehenden — der Erfolg muss derselbe sein (Abwesenheit von Chloralkalimetall);

Schwefelwasserstoffwasser: man vermischt den grösseren Ueberrest von dem Filtrate mit dem gleichen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf auch nach längerer Zeit kein Niederschlag sich einstellen (Abwesenheit von Kupfer, Blei, Zink), ebenso auch nicht, wenn die klare schwefelwasserstoffhaltige Mischung nachträglich mit Aetzammoniak übersättigt wird (eine allmählig eintretende grünlichschwarze Trübung in letzterem Falle deutet auf Eisengehalt).

b. Kohlensaures Natron. Man übergiesst das in der Schale zurückgebliebene Salz mit 100—120 C. C. reinem Wasser, giebt 15 Grmm. krystallisiertes kohlensaures Natron hinzu, erhitzt von Neuem bis zum Sieden und unterhält dieses einige Minuten. Ist der Weinstein rein, so erhält man eine klare (Abwesenheit von Kalk) und farblose (Abwesenheit von Farbstoff) Lösung.

Specielle
Prüfung auf
Blei und
Kupfer.

Der gereinigte Weinstein des Handels (Crystalli Tartari) entspricht nicht immer vollständig den vorstehenden Anforderungen. Derselbe ist fast immer mehr oder weniger kalkhaltig und, wie Dr. Mirus neuerdings gezeigt, mehrentheils auch bleihaltig. Dieser Bleigehalt beträgt allerdings so wenig, dass derselbe bei Verwendung von nur 15 Grmm. des Salzes zur Prüfung kaum nachgewiesen werden kann, somit auch der Gebrauch solchen Weinsteinpulvers als Arzneimittel nicht wohl einen Nachtheil nach sich ziehen dürfte. Um aber auch solche geringe Spuren von Blei, überhaupt von schädlichen Metallen, zu erkennen, verfährt man nöthigenfalls folgendermaassen: Man erhitzt in einer Porzellanschale mit echter Porzellanglasur 600 C. C. Wasser bis zum Kochen, giebt 80 Grmm. reines krystallisiertes kohlensaures Natron hinzu und darauf in kleinen Portionen 100 Grmm. von dem fraglichen Weinsteinpulver. Die gewonnene alkalische Flüssigkeit wird nach dem Erkalten, ohne sie vorher zu filtriren, in einen Setzkolben übergossen und der etwaige Bodensatz sorgfältig eingespült, Man giebt nun etwas Natriumsulfhydratlösung hinzu, schüttelt, verschliesst den Kolben und stellt denselben durch 24 Stunden bei Seite. Ist nun nach Verlauf dieser Zeit ein dunkler Niederschlag entstanden, worin möglicher Weise Schwefelblei oder Schwefelkupfer oder Schwefel-eisen oder endlich alle drei Schwefelmetalle enthalten sein können, so wird die überstehende Flüssigkeit vorsichtig davon abgossen (diese Flüssigkeit liefert beim Verdampfen und Krystallisiren Seignettesalz), der Bodensatz dann mittelst schwefelwasserstoffhaltigen Wassers in einen kleinen Kolben von etwa 50 C. C. räumlichem Inhalt eingespült und wiederum absetzen gelassen. Man giesst die

überstehende Flüssigkeit ab, giebt nochmals schwefelwasserstoffhaltiges Wasser auf, lässt absetzen und giesst ab. Auf den also ausgesüßten Niederschlag wird tropfenweise offic. reine Salzsäure bis zur stark sauren Reaction gegeben (um etwa vorhandenes Schwefeleisen und Schwefelzink zu zersetzen und diese Metalle nebst dem Kalk in Lösung überzuführen), nach kurzer Digestion (10—15 Minuten) in gelinder Wärme das Kölbchen mit Schwefelwasserstoffwasser gefüllt, absetzen gelassen, abgegossen (α) und das Aufgeben von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen noch einige Male wiederholt. Endlich wird der Absatz in ein Schälchen eingespült, im Wasserbade eintrocknen gelassen, darauf mit etwas reiner offic. Salpetersäure, welche vorher mit gleichviel Wasser verdünnt worden, übergossen und diese darüber abgedunstet. Der Rückstand wird mit etwas heissem Wasser, dem 1—2 Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind, aufgenommen, filtrirt und das Filtrat zunächst mit verdünnter Schwefelsäure geprüft — bei Anwesenheit von Blei entsteht bald oder nach kurzer Weile ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd. Dieser kann nöthigenfalls in einem kleinen tarirten Filter gesammelt, ausgesüßt, getrocknet und schliesslich gewogen werden. Die vom Bleiniederschlag getrennte Flüssigkeit wird in einem kleinen Becherglase abgedunstet und der Rückstand mit Salmiakgeist aufgenommen — bei Anwesenheit von Kupfer erscheint die Lösung blau oder bläulich gefärbt. — In der obigen salzsauren Flüssigkeit α ist Eisen enthalten, wenn der fragliche Weinstein solches enthält. Man lässt diese Flüssigkeit nach Zusatz eines Körnchens chlorsauren Kalis in einem Schälchen oder Becherglase bis auf einen geringen Rückstand verdunsten — bei Anwesenheit von Eisen erscheint dieser Rückstand gelb gefärbt und ein Tropfen davon mit etwas von einer stark verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalz auf einer Porzellanfläche zusammengebracht, giebt eine tiefblaue Mischung. Man giesst den salzsauren Rückstand in ein Kölbchen über, spült sorgfältig mit Wasser nach, giebt Salmiakgeist etwas in Ueberschuss hinzu, verschliesst das Kölbchen dicht und stellt eine kurze Weile bei Seite. Man filtrirt nach einiger Zeit von abgetrenntem Eisenoxyd ab, süsst Kölbchen, Filter und Inhalt mit verdünntem Salmiakgeiste aus und giebt zu dem Filtrate von einer Auflösung von oxalsaurem Ammon, bis aller Kalk ausgefällt ist. Nach einer kurzen Weile wird das Gemisch auf ein vorher genässtes Filter gegeben, das Filter mit etwas verdünntem Salmiakgeist ausgesüßt und zu dem ammoniakalischen Filtrate etwas Schwefelammoniumflüssigkeit gegeben — ein abermaliger weisser Niederschlag würde die Anwesenheit von Zink zu erkennen geben.

Prüfung auf
Eisen, Kalk
und Zink.

Der rohe Weinstein (Tartarus crudus, Kali bitartaricum crudum) kommt im Handel in Gestalt von harten krystallinischen Krusten von grauweisser (Tartarus crudus albus) oder grauröthlicher (T. cr. ruber) Farbe oder auch als staubförmiger Abfall (Weinsteinstaub, Weinsteingrus) vor. Beim Erhitzen in einem eisernen Schälchen verhält es sich dem reinen Weinstein ähnlich. Die zurückbleibende alkalische Kohle ist aber gewöhnlich reich an kohlen-saurem Kalk, wie man sich leicht überzeugen kann, indem man die zunächst mit Wasser ausgelaugte Kohle mit verdünnter Essigsäure auskocht, die Flüssigkeit abfiltrirt und das Filtrat heiss mit kohlen-saurem Natron übersättigt. In pharmaceutischen Laboratorien wird der rohe Weinstein ausschliesslich zur Darstellung der sogenannten Stahlkugelmasse (Tartarus martiatus crudus) verwendet. Will man aber zu solchem Zwecke Weinsteingrus benutzen, so muss man sich vorher überzeugen, dass derselbe in der That auch weiter nichts ist, als staubförmiger Abfall von Weinsteinkrusten, und nicht, wie häufig, grössere Mengen von Sand beigemischt enthält. Diess geschieht nun am besten auf die Weise, dass man 5 oder 10 Grmm. von dem fein zerriebenen rohen Weinstein in einem passenden Glase mit einer Mischung aus 5 oder 10 Grmm. offic. Salmiakgeist und Wasser zu gleichen Theilen übergiesst, das Glas verkorkt und unter zuweiligem Umschütteln an einen mässig warmen Ort hinstellt. Man lässt dann erkalten, giesst auf ein doppeltes Filter von je gleicher Schwere, süsst mit wenigem Wasser aus, trocknet und wägt. Je weniger ungelöster Rückstand, desto besser ist der Weinstein. Das Filtrat selbst lässt man in einem Becherglase etwas verdunsten, giebt dann 6 oder 12 Grmm. concentrirten Essigs hinzu und lässt die Mischung an einem kalten Orte durch 24 Stunden stehen. Der während der Zeit entstandene krystallinische Niederschlag ist saures weinsaures Kali, dessen Gewicht sehr nahe dem Gehalte des rohen Weinstein an wirklichem Weinstein entspricht.

Roher
Weinstein.

Kali carbonicum crudum.

(Carbonas kalicus crudus, Cineres clavellati. Rohes kohlen-saures Kali, Potasche.)

Erkennung. Weisse, zuweilen bläuliche (durch eine Spur von Mangansäure veranlasst), unregelmässige, mehr oder weniger grosse compacte Massen, wovon ein kleines Bruchstückchen auf dem Oehre des Platindraths in die Weingeistflamme gehalten dieser letztern eine violette Färbung ertheilt. An der Luft feucht werdend und in der doppelten Menge Wassers zu einer etwas trüben Flüssigkeit löslich, welche stark alkalisch reagirt und in Höllesteinlösung einen weissen Niederschlag veranlasst. Wird die Flüssigkeit filtrirt, zu dem Filtrate von einer Lösung von Weinsäure in der 8fachen Menge Wasser allmählig bis zur Neutralisation zugefügt und darauf nochmals eine gleiche Portion von der Säurelösung hinzugegeben, so tritt zunächst starkes Aufbrausen ein und zuletzt entsteht ein reichlicher krystallinischer weisser Niederschlag.

Alkalimetrische Prüfung Quantitative Prüfung: man wägt in einem Becherglase 216 Decigramme officinelle reine Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. bei 15° C. (somit von 25 % Säuregehalt), verdünnt dieselbe mit nahehin der doppelten Menge (40 C. C.) Wasser und fügt von einer abgewogenen Menge (S. 1 Fig. 1) von einer Lösung der fraglichen Potasche in der doppelten Gewichtsmenge Wassers (man übergiesst in einem tarirten Glase 20 Grmm. von der Potasche mit 40 Grmm. Wasser, verkorkt das Glas, schüttelt, bis das Salz vollkommen zerflossen ist, und lässt dann die Flüssigkeit sich klären) in kleinen Portionen und unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange zu, bis blaues Papier beim Betupfen mit dem Rührstabe kaum noch geröthet wird. Man bestimmt hierauf, welche Gewichtsmenge von der Lösung, und folglich auch von der Potasche zur Erreichung dieses Zweckes erforderlich gewesen, und berechnet als Gehalt dieser letzteren an reinem kohlen-sauren Kali 69 Decigrmm.; denn soviel kohlen-saures Kali ist in der That nothwendig, um 216 Decigrmm. der erwähnten Salpetersäure zu neutralisiren.

Anstatt Salpetersäure kann auch Oxalsäure benutzt werden, und zwar für 216 Salpetersäure von dem angegebenen Säuregehalt 63 krystallisirte Oxalsäure, welche in der 6—8fachen Menge heissen Wassers gelöst wird, oder 100 C. C. einer Lösung von Oxalsäure, welche in 1000 C. C. 63 Grmm. krystallisirter Oxalsäure enthält. Die Auflösung muss auch während des Versuches heiss gehalten werden um die Ausscheidung von saurem kohlensauren Kali zu verhindern.

Prüfung auf Natron. Vorstehende Berechnung ist übrigens nur dann richtig, wenn die säure-neutralisirende Wirksamkeit der fraglichen Potasche ausschliesslich durch kohlen-saures Kali bedingt wird. Sie ist nicht mehr richtig, wenn die Potasche, wie es gegenwärtig sehr häufig der Fall ist, kohlen-saures Natron in erheblicher Menge enthält (so die rohe Rübenpotasche). Wenn dieser Gehalt nicht unter 5 % beträgt, so kann derselbe am schnellsten mittelst des Löthrohrs erkannt werden, indem man ein Pröbchen von dem fraglichen Fabrikate auf dem Oehre des Platindraths in der innern Flamme erhitzt — in dem angegebenen Falle zeigt sich sogleich eine Vergrösserung und röthlichgelbe Färbung der äussern Flamme. Handelt es sich jedoch nicht bloss um eine qualitative, sondern auch um eine quantitative Feststellung des Gehalts an kohlen-saurem Natron, so kann man zu diesem Zwecke wie nachstehend unter 1, 2 oder 3 angegeben verfahren.

1. Man übergiesst in einem kleinen Becherglase 10 Decigrmm. (= 100 Centigrmm.) von der Potasche mit destillirtem Wasser, lässt zergehen, filtrirt, süss das Filter aus, bis das Abfliessende nicht mehr alkalisch reagirt, giebt zu dem Filtrate allmählig von einer abgewogenen Menge concentrirten Essigs (spec. Gew.

= 1,038 bei 15° C.) hinzu, bis eine schwache saure Reaction vorwaltet, und lässt in dem Becherglase eintrocknen. Man nimmt den Rückstand mit höchstrectificirtem Weingeist auf, filtrirt, süsst Becherglas und Filter wiederholt mit Weingeist aus, lässt dann die weingeistigen Filtrate nach vorgängigem Zusatze von etwas Wasser verdunsten, fügt eine der verbrauchten Essigsäuremenge äquivalente Menge offic. reiner Chlorwasserstoffsäure hinzu (also auf 4 concentrirten Essigs nahehin 3 Salzsäure von 1,124 spec. Gew.), lässt abermals verdunsten, nimmt den Rückstand mit rectificirtem Weingeiste auf und fällt endlich mit Platinchloridlösung, wovon man soviel zusetzt, dass die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt erscheint. Man sammelt nach längerer Zeit den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte, süsst einige Male mit rectificirtem Weingeist aus, lässt dann trocken werden und wägt. Das Gewicht des also gewonnenen Kalium-Platinchlorids (KCl, PtCl² = 244,4) durch 3,531 getheilt ergibt die entsprechende Menge kohlen-sauren Kalis (denn $\frac{244,4}{3,531} = 69,2$). Wird diese nun von der mittelst Salpetersäure oder Kleesäure ermittelten und auf 100 Centigrmm. berechneten Menge abgezogen, so giebt der Rest durch 1,3 getheilt die entsprechende Menge kohlen-sauren Natrons.

Quantitative Bestimmung des Natrongehalts.

In Betreff der Wiedergewinnung des Platins sowohl aus dem platinhaltigen Filtrate, als auch aus dem Platinniederschlage vgl. unter Natrium chloratum.

2. Man verfährt zunächst ganz wie im Vorhergehenden, nur dass man ein etwas größeres Quantum (etwa 5 Grmm. oder 500 Centigrmm.) von der fraglichen Potasche in Anwendung nehmen kann, erhitzt aber nach Austreibung der Essigsäure das zurückgebliebene salzsaure Salz etwas stärker, als im Vorhergehenden nöthig war, um alle freie Salzsäure auszutreiben. Man bestimmt hierauf durch Wägung des tarirten Becherglases das Gewicht der gesammten Chlormetalle, nimmt diese mit reinem Wasser auf, giebt etwas reine Salpetersäure zu und bestimmt durch Fällung mit Höllesteinlösung das Chlor (= C), dessen Gewicht vom Gesamtgewichte der Chlormetalle abgezogen als Rest das Gewicht des Kaliums und Natriums zusammengenommen (= A) giebt.

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

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

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

3. Ein drittes Verfahren endlich, welches für die Praxis hinreichend genaue Resultate giebt, gründet sich auf die bedeutendere Löslichkeit des salpetersauren Natrons in rectificirtem Weingeist im Verhältnisse zu der des salpetersauren Kalis. Man neutralisirt 6 Grmm. von der Potasche (diese wird vorgängig in Wasser aufgelöst, die Lösung wird filtrirt und das Gefäß, worin die Lösung geschehen, und das Filter gut ausgesüsst) mit concentrirtem Essig, dampft ab, nimmt den trockenen Rückstand mit rectificirtem Weingeist auf, treibt zunächst durch Wärme den Weingeist, dann durch Salpetersäure die Essigsäure (ebensoviel Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. als man verdünnte Essigsäure von 1,038 verbraucht) aus, lässt in einem tarirten Schälchen vollständig eintrocknen, bestimmt das Gewicht, zerreibt dann zu feinem Pulver und behandelt dieses zu wiederholten Malen zuerst mit dem 10fachen, darauf mit dem 5fachen Gewichte eines über gepulvertem Kalisalpeter längere Zeit gestandenen Weingeistes von 0,90 spec. Gew. bei 15° C. Man sammelt hierauf das Ungelöste in einem tarirten Filter, lässt trocken werden und wägt. Das Zurückgebliebene ist salpetersaures Kali, der Gewichtsverlust ist salpetersaures Natron. Ersteres durch 1,462 getheilt lehrt die entsprechende Menge kohlen-sauren Kalis, letzteres durch 1,6 getheilt die entsprechende Menge kohlen-sauren Natrons kennen.

Eine im Handel unter dem Namen rothe amerikanische Potasche oder Stein-asche vorkommende besondere Art von Potasche ist reich (40–50%) an Aetzkali oder Kalihydrat, welches aus der vorgängig gepulverten Masse durch

Amerikanische Potasche.

Weingeist ausgezogen werden kann. Von Wasser wird sie unter Erwärmung zum grössten Theile aufgelöst. Die klar abgessene Flüssigkeit veranlasst in Höllensteinlösung einen graubraunen Niederschlag (Silberoxydhydrat), welcher bei nachträglichen Zusätze von Aetzammoniak wieder verschwindet (ein unlöslicher schwarzer Rückstand ist Schwefelsilber und weist auf die Anwesenheit von Schwefelkalium hin). Die röthliche oder bräunliche Farbe des Fabrikats wird durch Eisenoxyd veranlasst. — In Europa nachgemachte amerikanische Stein- asche enthält Aetznatron oder Natrumhydrat und als färbende Zuthat Kupferoxydul. Sie ertheilt der Weingeistflamme eine gelbe Farbe, und wird die wässrige Lösung in der S. 200 beschriebenen Weise mit Weinsäurelösung behandelt, so wird kein oder doch nur wenig Weinstein abgeschieden. Wird dagegen zu etwas von der klar abgessenen wässrigen Lösung von einer concentrirten Klee säurelösung unter Umrühren mit einem Glasstabe zugefügt, bis nur noch eine schwache alkalische Reaction wahrnehmbar ist, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von wenig löslichem oxalsauren Natron (das entsprechende Kalisalz ist sehr löslich).

Noch ein anderes ganz verwerfliches Product ist die sogenannte Salzpota- asche oder kalte Potasche (weil, wenn etwas davon in der hohlen Hand mit Wasser übergossen wird, Wärme sich nicht fühlbar macht). Es ist ein calcinirtes Gemenge aus Kochsalz und Glaubersalz mit sehr wenig kohlen saurem Kali.

Kali carbonicum depuratum.

(Carbonas kalicus depuratus. Gereinigtes kohlen saures Kali, ge- reinigte Potasche.)

Erkennung
und

Geruchloses, trockenes, weisses, gröblich krystallinisches Pulver, wo- von ein Körnchen auf dem Oehre des Platindraths in die Weingeistflamme gebracht, dieser eine violette Färbung ertheilt. In Wasser zu einer klaren Flüssigkeit leicht löslich, welche stark alkalisch reagirt und in Höllen- steinlösung eine weisse (nicht graubraune) Trübung und Fällung hervor- ruft. Wird zu etwas von der wässrigen Lösung in einem Kelchglase allmählig und unter Umrühren mit einem Glasstabe von einer Lösung von Weinsäure in der 8fachen Wassermenge bis zum Verschwinden der alka- lischen Reaction und darauf noch ebensoviel zugegeben, so entsteht zu- nächst starkes Aufbrausen und in letzter Instanz ein krystallinischer Nieder- schlag (Weinstein).

Prüfung.

a. Wasser: man übergiesst in einem Setzkölbchen etwa 10 Grmm. von dem Präparate mit 12 Grmm. oder 12 C. C. destillirtem Wasser und schüttelt eine kurze Weile wohl um — es muss eine klare oder doch fast klare Lösung erfolgen, gegenfalls enthält es fremde minder lösliche Salze (schwefelsaures Kali, Chlorkalium) in mehr als zulässiger Menge.

b. Chlorwasserstoffsäure: die vorstehende Lösung wird mit gleichviel Wasser verdünnt und vorsichtig mit offic. reiner Chlorwasser- stoffsäure bis zum geringen Vorwalten der letztern versetzt — es darf keine Trübung (Kieselsäure) eintreten, auch solche bei nachherigem Zusätze von Salmiakgeist (Thonerde) nicht stattfinden.

c. Schwefelwasserstoff: die soeben erwähnte klar gebliebene oder, wenn nöthig, klar filtrirte ammoniakalische Mischung wird in zwei Portionen getheilt, die eine alkalisch gelassen, die andere von Neuem mit Salzsäure angesäuert und beide Portionen nun mit dem gleichen Volum oder mehr klaren guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt. In keinem Falle darf bald oder nach längerer Zeit eine farbige Trübung und Fällung eintreten (Abwesenheit von Schwermetallen).

Wenn bei der vorhergehenden Prüfung die saure Mischung allmählig eine starke weisse Trübung erfährt, so weist solche auf einen Gehalt an schwefelig-

oder unterschwefeligsäurem Salze hin, was sich ausserdem noch dadurch erkennen lässt, dass man einige Gramme von dem Salze in Wasser löst, die Lösung behutsam mit reinem concentrirten Essig bis zum schwachen Vorwalten der Säure versetzt, darauf etwas dünnen Stärkekleister hinzumischt und nun mit einem Glasstabe verdünnte Jodlösung (vgl. S. 197) tropfenweis einrührt — bei Abwesenheit der genannten Salze nimmt die Mischung sofort eine blaue Färbung an, gegenfalls findet solches nicht statt, und die Färbung tritt erst nach weiterem Zusatze von Jodlösung ein.

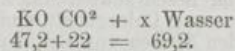
d. Ammoniakalische Bittersalzlösung: Die schwefelwasserstoffhaltige ammoniakalische Mischung (c) wird, wenn nöthig, filtrirt und von dem genannten Reagens hinzugegeben — ein bald oder nach längerer Zeit eintretender weisser Niederschlag giebt Phosphorsäure zu erkennen.

Will man sich hiervon noch bestimmter überzeugen, so sammle man nach längerer Zeit den Niederschlag in einem kleinen Filter, süsse mit verdünntem (1:3) Salmiakgeiste aus, übergiesse endlich das Filter mit etwas erwärmtem essigsäurehaltigen Wasser und prüfe das Filtrat mit ammoniakalischer Höllesteinlösung — bei vorhandener Phosphorsäure entsteht eine gelbe Trübung (eine rothe Trübung würde auf Arsensäure hinweisen). — Oder man löst den Niederschlag in Salpetersäure auf und tröpfelt von dieser Lösung in eine farblose (auch beim Erwärmen farblos bleibende) Lösung von molybdänsäurem Ammon in Salpetersäure — bei Abwesenheit von Phosphorsäure färbt sich die Mischung gelb, und es entsteht sofort oder nach kurzer Weile ein feinpulveriger, hellgelber Niederschlag; gelindes Erwärmen, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, beschleunigt die Reaction (Arsensäure verhält sich in letzterem Falle ähnlich, giebt aber in der Kälte keinen Niederschlag).

Prüfung auf
Phosphor-
säure.

Kali carbonicum purum.

(Carbonas kalicus purus. Reines kohlen-säures Kali.)



Kennzeichen wie im Vorhergehenden.

a. Wasser: man übergiesst in einem Setzkölbchen etwa 10 Grmm. von dem Präparate mit 12 Grmm. (12 C. C.) reinen Wassers und erwärmt gelinde durch Eintauchen des Gefässes in heisses Wasser — die Lösung muss vollkommen klar erfolgen, auch beim Erkalten nichts krystallinisches (zweifach-kohlen-säures Kali) sich absetzen.

Prüfung.

b. Salpetersäure: die vorerwähnte wässrige Lösung wird in einem Platinschälchen mit reiner Salpetersäure bis zur sehr schwach-säuren Reaction behutsam versetzt, darauf bis zur Trockene abgedunstet und der Rückstand von Neuem mit reinem Wasser aufgenommen. Ein weisser Rückstand giebt die Anwesenheit von Kieselsäure zu erkennen.

c. Salpetersäures Silberoxyd: man giebt in ein Reagirglas etwas von einer verdünnten Lösung des genannten Reagens nebst einigen Tropfen reiner Salpetersäure und tröpfelt von der vorerwähnten (b) salpetersäuren Lösung des Salzes hinzu — es darf keine (bei völliger Abwesenheit von Chlorkalium) oder doch nur eine sehr geringe weisse Trübung (bei Vorhandensein geringer Spuren des genannten Salzes, Ph. Bor. ed. VII.) eintreten (vgl. S. 204).

d. Salpetersaurer Baryt: man verfährt unter Anwendung des genannten Reagens ganz wie im Vorhergehenden (c) — es darf auch hier keine Trübung stattfinden. Gegenfalls ist das Präparat schwefelsäurehaltig.

e. Ammoniak: man versetzt einige Grmm. von derselben salpetersäuren Lösung (b) mit reinem Salmiakgeist in Ueberschuss und erwärmt,

durch Eintauchen des Reagircylinders in heisses Wasser, — es darf keine Trübung eintreten (Abwesenheit von Thonerde) und auch dann nicht, wenn zu der klaren ammoniakalischen Mischung etwas von einer klaren ammoniakalischen Bittersalzlösung zugegeben wird (Abwesenheit von Phosphorsäure, vgl. S. 203).

f. Schwefelwasserstoff: man vermischt den übrigen grösseren Antheil von der salpetersauren Lösung (b) mit dem mehrfachen Volum klaren guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf weder unmittelbar noch nach längerer Zeit und nach vorgängigem Ansäuern des Gemisches durch etwas verdünnte reine Salpetersäure irgend eine farbige Trübung und Fällung sich zeigen. Eine allmählig eintretende reichliche weisse Trübung in letzterem Falle würde auf schwefelig- oder unterschwefeligsäures Salz hinweisen (vgl. S. 202).

g. Schwefelsaures Eisenoxydul: man übergiesst in einem Setzkölbchen oder Becherglase 4—5 Gramme von dem Präparate mit wenig Wasser, giebt darauf officinelle verdünnte reine Schwefelsäure behutsam bis zur sauren Reaction hinzu, giesst nach einer Weile die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen schwefelsauren Kali in ein Reagirglas ab, löst etwas krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul darin auf und lässt nun reine concentrirte Schwefelsäure behutsam einfließen — bei etwaiger Anwesenheit von Salpetersäure entsteht an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten eine farbige Zone.

Das mit Anwendung von Weinstein und Kalisalpeter gewonnene Präparat (Ph. Bor. ed. VI.) wird nur im beschränkten Maasse den vorstehenden Anforderungen entsprechen, besonders was Chlorgehalt und Salpetersäuregehalt anlangt. Es kann sogar unter Umständen Spuren von Cyankalium und, bei Verdampfung der Lauge in eisernen Gefässen, von Cyaneisenkalium (gelbes Blutlaugensalz) enthalten. Reiner ist daher jedenfalls das aus zweifach-kohlensaurem Kali dargestellte Präparat (Ph. Bor. ed. VII., Germ. u. Russ.), wofern das dazu verwandte Salz rein war (vgl. S. 197); aber auch in diesem Falle hält das Product mehrtheils noch unzersetztes zweifach-kohlensaures Kali zurück und entspricht in solchem Falle der S. 203 unter a. beschriebenen Anforderung nicht. Für pharmaceutische und arzneiliche Zwecke genügt übrigens vollständig das aus natronfreier Potasche durch Krystallisation, Wiederauflösen der Krystalle in destillirtem Wasser und Eindampfen dargestellte Salz (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 419). Bei hinreichender Sorgfalt in der Bereitung ist es völlig frei von schwefelsaurem Kali und hält nur noch eine geringe Spur von Chlorkalium zurück.

Liquor Kali carbonici.

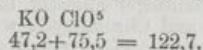
Eine Auflösung von wasserleerem kohlensauren Kali in der doppelten Menge Wasser ist unter dem Namen Kali carbonicum solutum (Liquor Kali carbonici) officinell. — Es ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von starker alkalischer Reaction, beim allmählichen Eintragen in die 6fache Menge einer Auflösung von Weinsäure in 8 Th. Wasser ein starkes Aufbrausen veranlassend und einen weissen krystallinischen Niederschlag (Weinstein) liefernd; beim Eintropfen in eine verdünnte Höllesteinlösung eine weisse Trübung bewirkend, welche durch Salpetersäure, wenn nicht vollständig, doch fast vollständig verschwindet. Wird etwas von der Flüssigkeit in einem Kelchglase behutsam mit reiner Salzsäure bis zum Eintritte einer schwachsauren Reaction versetzt und darauf Chlorbaryumlösung hinzugefügt — so darf keine Trübung sich einstellen.

Das specif. Gewicht des Präparats ist bei 15° C. = 1,334 bis 1,340, der Gehalt an wasserleerem Salze in letzterem Falle genau $\frac{1}{5}$, das Aequiv. folglich = 207. — Bei Verwendung als acidimetrische Flüssigkeit muss das spec. Gew. 1,340 genau eingehalten werden. Die Controle kann auch mittelst Kleesäure ausgeführt werden. Man wägt zu diesem Behufe in einem Becherglase von passender Grösse

20,7 Grmm. von dem Präparate ab, erwärmt und fügt dazu unter Umrühren mit einem Glasstabe von einer Auflösung von Oxalsäure (in 1000 C. C. genau 63 Grmm. reine krystallisirte Oxalsäure enthaltend) langsam hinzu bis beim Betupfen blauen Lackmuspapiers mit dem Rührstabe eine schwache saure Reaction sich zeigt. Bei richtiger Beschaffenheit werden zur Erreichung dieses Zweckes 100 C. C. von der sauren Lösung erforderlich sein.

Kali chloricum.

(Chloras kaliens, Kali oxymuriaticum s. muriaticum oxygenatum. Chlorsaures Kali.)



Trockene, farblose, glänzende, durchscheinende, schuppige, blätterige oder tafelförmige Krystalle, geruchlos, von kühlend-salzigem Geschmack, auf glühender Kohle unter Funkensprühen verpuffend mit Zurücklassung eines neutralen Rückstandes (Chlorkalium). In einem Reagircylinder mit der 10fachen Menge Wasser übergossen und erwärmt, wird es zu einer klaren neutralen Flüssigkeit gelöst, wovon ein wenig in einem andern Reagircylinder mit officineller Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht sich alsbald tief grünlich-gelb färbt und ähnlich gefärbte Dämpfe von chlorähnlichem Geruche ausgiebt. Giebt man zu etwas von einer verdünnten schwefelsauren Anilinlösung (vgl. S. 82) in einem Kelchglase oder auch auf einem Uhrglase einen oder zwei Tropfen von der Lösung des chlorsauren Salzes, lässt darauf behutsam reine concentrirte Schwefelsäure einfließen und rührt mit einem Glasstabe langsam um, so färbt sich das Gemisch prachtvoll violett. — Wird ein anderer Theil oder der Rest von der Lösung mit einer Auflösung von Weinsäure versetzt, so entsteht bald oder nach kurzer Zeit, besonders beim Umrühren mit einem Glasstabe, ein weisser krystallinischer Niederschlag (Nachweis des Kali's).

Charakteristische Kennzeichen.

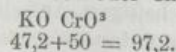
a. Wärme: man erhitzt eine kleine Probe von dem Salze im Platinteller oder Platinschälchen über der Weingeistlampe unter allmählicher Steigerung der Hitze bis zum starken Glühen, welches man eine kurze Weile unterhält, lässt erkalten, löst den Rückstand in wenigem Wasser auf und prüft die Lösung mit Curcumapapier — letzteres darf nicht gebräunt werden. Eine erhebliche alkalische Reaction, an der starken Bräunung des Reagenspapiers erkennbar, würde auf beigemengten Salpeter hinweisen.

Prüfung.

b. Salpetersaures Silberoxyd: man löst eine kleine Probe von dem Salze in reinem Wasser und giebt dazu einen Tropfen von der Lösung des Reagens — es darf keine oder doch nur eine sehr unbedeutende weisse Trübung eintreten, in keinem Falle aber eine farbige.

Kali chromicum flavum.

(Chromas kaliens. Gelbes oder einfach-chromsaures Kali.)



Krystallinisches Salzpulver von schön citrongelber Farbe oder schön gelbe durchscheinende luftbeständige Krystalle. In Wasser reichlich löslich, die Auflösung erscheint auch bei starker Verdünnung noch schön gelb gefärbt; wird etwas von der concentrirten Lösung mit Salzsäure ver-

Erkennung.

setzt, so geht die gelbe Farbe zunächst in eine orangerothe und bei längerem Erwärmen in eine grasgrüne über. Letztere Wandlung geht besonders rasch vor sich, wenn zu der erwärmten salzsauren Mischung Weingeist behutsam zugetröpfelt wird.

Prüfung
auf fremde
Salze.

Das im Handel vorkommende gelbe chromsaure Kali ist nicht selten mit beträchtlichen Mengen von schwefelsaurem Kali^{*)}, welches mit dem chromsauren Kali in jedem Verhältnisse auskrystallisirt, ebenso mit Chloralkalium^{**)} (besonders das in Form eines trockenen Salzpulvers vorkommende Salz) verfälscht. Um dies im Allgemeinen zu ermitteln, mischt man eine bestimmte Menge (etwa 1 Grmm.) des fraglichen Salzes mit gleichviel Salmiak und erhitzt das Gemisch in einem bedeckten Platin- oder Porzellantiegel allmählig bis zum Glühen. Der Glührückstand besteht aus Chloralkalium und Chromoxyd, welche durch Wasser leicht von einander getrennt werden können. Wird nun das gesammelte, wohlausgesüsste und scharf getrocknete Chromoxyd gewogen, so ergibt dessen Gewicht durch Multiplication mit 2,555 die entsprechende Menge chromsauren Kali's. 1 Grmm. vollkommen reines chromsaurer Kali liefert 0,391 Chromoxyd und $0,391 \times 2,555 = 1,00$. Auch auf mehr indirectem Wege unter Anwendung von Jodkalium und einer titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron kann der Werth des käuflichen chromsauren Kalis leicht festgestellt werden (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. p. 515).

^{*)} Behufs der speciellen Erkennung eines Schwefelsäuresalzes löst man eine Messerspitze voll von dem Salzpulver in etwas Wasser auf, giebt ein gleiches Volum oder mehr officinelle reine Salzsäure zu, erhitzt bis zum Sieden und lässt Weingeist eintröpfeln, bis das Gemisch unter heftigem Aufkochen eine reine grasgrüne Farbe angenommen hat. Man verdünnt dann mit Wasser und prüft mit Chlorbaryumlösung — bei völliger Abwesenheit von Schwefelsäure bleibt die Mischung klar, gegenfalls entsteht eine weisse Trübung und zwar um so reichlicher, je grösser die Verunreinigung.

^{**)} Um speciell das Vorhandensein eines Chloralkalimetalls zu erkennen, löst man in einem Reagircyliner eine Messerspitze voll von dem Salzpulver in etwas Wasser auf, setzt dem Volum noch etwa halbsoviel dreifach-gewässerte Schwefelsäure (3 Th. reine concentrirte Schwefelsäure mit 1 Th. Wasser verdünnt) zu, erwärmt und lässt behutsam Weingeist eintröpfeln, bis das Gemisch unter heftigem Aufkochen eine reine grasgrüne Farbe angenommen hat. Man verdünnt mit Wasser und prüft mit Höllesteinlösung — bei Abwesenheit eines Chloralkalimetalls bleibt die Flüssigkeit ungetrübt, gegenfalls entsteht ein weisser käsiger Niederschlag. — Oder man giebt in ein Kölbchen etwas von einer kalt gesättigten Lösung des fraglichen Salzes, fügt dazu nahehin ein gleiches Volum dreifach-gewässerte Schwefelsäure, erwärmt und hält während dem einen Streifen gestärkten Papiers, welcher vorher in eine verdünnte Lösung von reinem Jodkalium getaucht worden, oberhalb der Mündung des Kölbchens — bei Anwesenheit eines Chloralkalimetalls giebt die Mischung Chlorgas aus und das Reagenspapier wird gebläut.

Kali chromicum rubrum.

(Bichromas kalicus. Rothes oder zweifach-chromsaurer Kali.)



Erkennung
und

Grosse, gelbrothe, wasserleere Krystalle, in 10—12 Theilen kalten Wassers löslich zu einer orangeroth gefärbten Flüssigkeit, welche mit gleichem Volum Salzsäure versetzt und dann unter tropfenweisem Zusatz von Weingeist erwärmt unter heftigem Aufschäumen grasgrün wird.

Prüfung.

Das krystallisirte Salz kann übrigens nicht leicht verfälscht vorkommen, es würde sich solches bei näherer Betrachtung leicht ergeben. Die specielle Prüfung auf schwefelsaures Alkali und auf Chloralkalimetall kann übrigens erforderlichen Falles wie im Vorhergehenden ausgeführt werden, ebenso dessen Ueberführung in Chromoxyd, dessen Gewicht durch 1,936 multiplicirt als Product die entsprechende Menge zweifach-chromsauren Kalis giebt.

Kali hydricum fusum.

(Hydraskalicus fusus, Kali causticum fusum, Kalium hydroxydatum Ph. Austr. Geschmolzenes Kalihydrat oder Aetzkali.

Bruchstücke von weissen, plattenförmigen Massen oder auch weisse Stängelchen von der Dicke eines Gänsekiels (Kali causticum fusum in baculis, Lapis causticus Chirurgorum), an der Luft feucht werdend, sehr ätzend. In Wasser unter Erwärmung reichlich löslich zu einer Flüssigkeit, wovon einige Tropfen vielem Wasser die Eigenschaft ertheilen, Curcumpapier zu bräunen, Silberoxydlösung braun zu fällen. Wird zu etwas von der Lösung von einer Lösung von Weinsäure in der 8fachen Menge Wasser allmählig bis zum schwachen Vorwalten der Säure zugesetzt, so darf nur eine geringe Gasentwicklung stattfinden, und wird zu der Mischung nun nahehin noch so viel von der Weinsäurelösung zugegeben, als anfangs verbraucht worden, so entsteht bald oder nach kurzer Weile ein weisser krystallinischer Niederschlag (Weinstein).

Charakteristische Kennzeichen.

a. Wasser und Weingeist: 6—10 Gramme von dem Präparate werden in einem Setzkölbchen mit nahehin dem doppelten Gewichte Wasser übergossen und umgeschüttelt — die Lösung muss ohne erheblichen Rückstand vor sich gehen und auch beim Hinzumischen des 5fachen Volums höchstrectificirten Weingeistes nur eine geringe Ausfällung eintreten — gegenfalls enthält das Präparat eine grössere Menge fremder Salze als zulässig.

Prüfung.

Ist nun letzteres der Fall und wünscht man die Qualität dieser fremden Einmengen speciell zu ermitteln, so verfährt man zu diesem Behufe folgendermassen. Man lässt zunächst die Mischung sich klären, giesst die überstehende klare weingeistige Flüssigkeit (α) soweit wie thunlich ab, giebt destillirtes Wasser auf, schüttelt und filtrirt, wenn auch jetzt etwas Ungelöstes (β) zurückgeblieben sein sollte. Das Filtrat wird geprüft auf:

kohlensaures und kieselsaures Kali: man lässt etwas davon in mit gleichviel Wasser verdünnte Salpetersäure einfließen — je stärker das Aufbrausen, desto bedeutender der Gehalt an kohlensaurem Kali, dessen Anwesenheit übrigens nicht gänzlich zu vermeiden ist. — Eine weisse Trübung bei der Uebersättigung mit Salpetersäure deutet auf Kieselsäure.

Chlorkalium: man tröpfelt etwas von der vorstehenden sauren salpetersauren Flüssigkeit, nachdem sie, wenn nöthig, klar filtrirt worden, in etwas stark verdünnte Höllesteinlösung — bei Anwesenheit des genannten Salzes entsteht ein mehr oder weniger reichlicher weisser käsiger Niederschlag (Chlorsilber).

schwefelsaures Kali: man verfährt wie im Vorhergehenden, jedoch unter Anwendung von verdünnter Chlorbaryumlösung — eine reichliche weisse Fällung (schwefelsaurer Baryt) giebt einen reichlichen Gehalt an obigem Salze zu erkennen.

salpetersaures Kali: man giebt etwas von dem alkalischen wässrigen Filtrat in ein Kelchglas, übersättigt zunächst behutsam mit verdünnter reiner Schwefelsäure, giebt dann ein gleiches Volum concentrirter Eisenvitriollösung hinzu und lässt schliesslich eine reichliche Menge reiner concentrirter Schwefelsäure langsam einfließen, indem man das Kelchglas dabei etwas geneigt hält — bei Vorhandensein von Salpetersäure entsteht zwischen beiden Flüssigkeitsschichten eine mehr oder weniger dunkelfarbige Zone.

phosphorsaures Kali: man vermischt den übrigen Theil des alkalischen wässrigen Filtrats mit gleichviel concentrirter Salmiaklösung, filtrirt, wenn hierdurch eine Trübung entstanden sein sollte und prüft das Filtrat mit ammoniakalischer Bittersalzlösung — bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht bald oder nach kurzer Weile eine weisse Trübung und endlich ein

weisser Niederschlag. Dieser Niederschlag ist phosphorsaure Ammon-Magnesia, könnte aber möglicher Weise auch arsensaure Ammon-Magnesia sein. Behufs specieller Prüfung sammelt man nach längerer Zeit den Niederschlag in einen kleinen Filter, süsst mit verdünntem Salmiakgeist, darauf mit wenigem reinen Wasser aus und übergiesst endlich in dem Filter selbst mit etwas sehr stark verdünnter Höllensteinlösung — phosphorsaure Ammon-Magnesia färbt sich hierbei gelb, das arsensaure Salz roth (vgl. S. 13).

Ist bei dem Abfiltriren der wässerigen alkalischen Flüssigkeit ein nicht erheblicher ungelöster Rückstand (β) im Filter verblieben, so kann dieser kaum etwas anderes sein als kohlenaurer Kalk, möglicher Weise mit Spuren von Eisenoxyd, Manganoxyd, Kieselsäure. Man süsst zunächst wiederholt mit Wasser aus, darauf mit erwärmter verdünnter Salzsäure, fängt dieses saure Filtrat besonders auf, versetzt etwas davon zunächst mit einer Auflösung von essigsauerm Natron, darauf mit einigen Tropfen Oxalsäurelösung — eine sofort entstehende weisse Trübung setzt die Anwesenheit von Kalk ausser Zweifel.

b. Schwefelwasserstoff: die abgegossene weingeistige Lösung (α) wird mit verdünnter Essigsäure übersättigt und darauf mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt — es darf auch nach längerer Zeit keine farbige Trübung eintreten — gegenfalls ist das Präparat durch irgend ein in Kali lösliches Schwermetalloxyd (z. B. Zinn, Bleioxyd) verunreinigt. Eine reichliche weisse Trübung würde auf Zinkoxyd deuten.

Kali hydricum siccum unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur durch die Form, einen grösseren Gehalt an Wasser und mehrentheils auch an kohlensaurem Kali. Es ist ein weisses, krümeliges, höchsthygroskopisches Pulver, im Uebrigen dem Vorhergehenden sich gleich verhaltend, doch etwas stärker mit Säure aufbrausend.

Kali hydricum solutum (Liquor Kali caustici) ist eine Auflösung von Kalihydrat in der doppelten Menge Wasser. Es ist eine klare, farblose, zuweilen wenig gelblich gefärbte, sehr ätzende Flüssigkeit, wovon etwas mit einer Lösung von Weinsäure in der 8fachen Menge Wasser neutralisirt, wobei nur ein geringes Aufbrausen eintreten darf, und darauf nochmals mit einer gleichen Portion der letztern versetzt alsbald einen weissen krystallinischen Niederschlag giebt (wird ein Tropfen der Flüssigkeit auf dem Oehre des Platindraths über der Weingeistflamme zunächst behutsam eingetrocknet, dann mit dem Löthrohre darauf geblasen, so darf eine ausgebreitete gelbgefärbte Flamme nicht wahrgenommen werden, gegenfalls ist das Präparat natronhaltig*). Mit dem mehrfachen Volum höchstrectificirten Weingeistes unter nur geringer Trübung mischbar, gegenfalls eine übermässige Menge fremder Salze darin vorhanden ist. In gutes Schwefelwasserstoffwasser gegossen, weder Färbung noch Fällung veranlassend, sowohl unmittelbar als auch bei nachträglichem Ansäuern mit reiner Salzsäure. In verdünnte Höllensteinlösung getropfelt, einen graubraunen Niederschlag hervorrufend, welcher bei nachträglichem Zusatze von reiner Salpetersäure in Ueberschuss ohne erheblichen Rückstand gelöst wird — eine verbleibende reichliche weisse Trübung (Chlorsilber) würde auf einen reichlichen Gehalt an Chlorkalium (wovon mehrentheils immer eine geringe Menge vorhanden ist) hinweisen, ein schwarzer Rückstand (Schwefelsilber) einen Gehalt des Präparats an Schwefelkalium oder unterschwefeligsaueres Kali zu erkennen geben.

Schwefelkalium wird speciell mittelst einer verdünnten Lösung von Nitroprussidnatrium, worin man etwas von der alkalischen Flüssigkeit eintröpfelt, an

der sofort eintretenden violetten Färbung erkannt. — Bei Abwesenheit von Schwefelkalium kann die etwaige Anwesenheit von unterschwefligsaurem Salze (ebenso auch von schwefligsaurem) auf die Art speciell wahrgenommen werden, dass man etwas von dem Präparat zunächst mit reinem concentrirten Essig übersättigt, darauf etwas dünnen Stärkekleister hinzugibt und nun verdünnte Jodlösung hinzutröpfelt. Bei Abwesenheit des genannten Salzes tritt sofort eine blaue Färbung ein, nicht aber im entgegengesetzten Falle.

Das specifische Gewicht ist bei 15° C. vorschriftsmässig 1,330 bis 1,334 (Ph. Bor., Germ., Russ.), 1,335—1,340 (Ph. Helv.). Der Gehalt an wasserfreiem Kali ist in solchem Falle nahehin 28 % (= 33 $\frac{1}{3}$ % Kalihydrat), das Aequivalent folglich sehr nahe 168,6.

Viel schwächer ist das Präparat der Ph. Brit. (Liquor Potassae, Solution of Potash), welches bei dem vorgeschriebenen spec. Gew. 1,058 nahehin nur 5 % wasserleeres Kali enthält.

*) Auf die Abwesenheit von Natron ist besonders zu achten, wenn die Aetzkallilösung zur Darstellung von Jodkalium benutzt werden soll.

Kali hydricum purum.

(Hydraskalicus s. potassicus purus. Reines Kalihydrat, reines Aetzkali.)

KO HO = 56,2.

Weisse, opake oder durchscheinende, harte Massen, in Wasser unter Erwärmung reichlich und vollständig löslich; die Lösung verhält sich gegen Reagenspapier und Weinsäurelösung wie S. 207 von Kali hydricum fusum angegeben, wird aber durch Weingeist nicht getrübt.

Erkennung
und Prüfung.

a. Salpetersäure: man löst in einem Becherglase etwa 6 bis 10 Gramme in reinem Wasser auf, versetzt mit officineller reiner Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction, lässt bis zur Trockene verdunsten, und nimmt den Rückstand mit 15—30 C. C. reinen Wassers auf — die Lösung muss klar und ohne irgend einen Rückstand (Kieselsäure) vor sich gehen.

b. Höllesteinlösung: man verdünnt in einem Reagircylinder einige Tropfen des genannten Reagens mit Wasser, giebt zunächst einen Tropfen reiner Salpetersäure und darauf etwas von der vorerwähnten salpetersauren Lösung hinzu — die Mischung muss klar bleiben (Abwesenheit von Chlormetallen) oder doch nur ganz unbedeutend getrübt werden (vgl. unten).

c. Chlorbaryumlösung: man verfährt wie im Vorhergehenden unter Anwendung des genannten Reagens — es darf nicht die geringste Trübung sich zeigen (Abwesenheit von Schwefelsäuresalzen).

d. Ammoniak: man giebt die Hälfte von der noch vorhandenen salpetersauren Lösung in einen Reagircylinder, darauf etwas Aetzammoniak und schüttelt — die Mischung muss ungetrübt bleiben; ein weisser, gallertartiger Niederschlag würde auf Thonerde hinweisen.

e. Ammoniakalische Bittersalzlösung: zu der bei dem vorhergehenden Versuche (d) klar gebliebenen oder, wenn nöthig, klar filtrirten Lösung giebt man etwas von dem genannten Reagens und schüttelt — es darf weder bald noch auch nach längerer Zeit (12 Stunden) ein weisser, krystallinischer Niederschlag sich einstellen. Gegenfalls ist das Präparat entweder phosphorsäure- oder auch arsensäurehaltig (vgl. S. 208).

Duflös, Handbuch der chemischen Analyse.

f. Schwefelwasserstoff: man vermischt in einem kleinen Setzkolben den Rest von der salpetersauren Lösung mit dem mehrfachen Volumen guten Schwefelwasserstoffwassers, verschliesst das Gefäss und stellt es bei Seite. Weder bald noch nach längerer Zeit darf eine Trübung und Fällung eintreten (Abwesenheit von Schwermetalloxyden).

g. Schwefelsaures Eisenoxydul: man löst in einem Reagiergeleche einige Gramme von dem Präparate in nahezu der doppelten Menge Wassers, versetzt behutsam mit verdünnter reiner Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, lässt absetzen, giesst nach einiger Zeit die überstehende Flüssigkeit von dem abgelagerten schwefelsauren Kali in ein anderes Kelchglas ab, löst darin etwas krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul unter Umrühren mit dem Glasstabe auf und lässt nun behutsam ein gleiches Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure einfließen — es darf an der Scheidegrenze beider Flüssigkeiten keine dunkelfarbige Zone sich zeigen. Gegenfalls ist das Präparat salpetersäurehaltig.

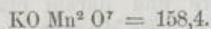
Man unterscheidet Kali hydricum purum alkohole paratum (Potasse à l'alcool), welches selten ganz frei von Thonerde und Chlorkalium ist und Kali hydricum purissimum baryta paratum, welches aus reinem schwefelsauren Kali mittelst Aetzbaryt bereitet ist und keine Spur von Chlor enthält*).

*Kali hydr.
purissimum.*

*) Behufs der Bereitung werden 16 Gewichtsth. krystallisirter Aetzbaryt ($\text{BaOH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) in einem Setzkolben in heissem Wasser gelöst und dazu eine heiss bereitete Lösung von 9 Th. reinem krystallisirten schwefelsauren Kali unter Umschütteln zugefügt. Der Kolben wird hierauf luftdicht verschlossen und zum Abklären der Flüssigkeit bei Seite gestellt. Die klare Flüssigkeit wird hierauf vorsichtig in eine Silberschaale abgossen, rasch bis zur Trockene abgedunstet, dann bis zum Schmelzen erhitzt und hierauf erkalten gelassen, indem man die Schaale behutsam in kaltes Wasser taucht. Die erstarrte Masse, welche sich nun leicht von der Schaale ablöst, wird noch warm in einem heissen Mörser in grobe Stücke zer schlagen und diese in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt. Beim Auflösen in 2 Th. Wasser bleibt die geringe Menge in Ueberschuss angewandten schwefelsauren Kalis ungelöst zurück. Diese Lösung mit 6 Th. Wasser verdünnt (spec. Gewicht = 1,10) wird als Reagens (verdünnte Aetzkallilösung) benützt und zu diesem Zwecke in einem Glase mit gut passendem Glasstöpsel, welcher mit Paraffin überstrichen ist, aufbewahrt.

Kali hypermanganicum.

(Hypermanganas kalicus. Uebermangansaures Kali.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Metallglänzende, purpurfarbene, nadelförmige Krystalle von so dunkler Farbe, dass sie fast schwarz erscheinen, und wovon eine sehr kleine Probe in einem Kölbchen oder weiten Reagircylinder mit etwas Wasser übergossen rasch zu einer prachtvoll carmoisinroth gefärbten Flüssigkeit sich löst, welche durch desoxydirende Mittel (schwefelige Säure, Schwefelwasserstoffwasser, Eisenoxydullösung u. s. w.) sofort entfärbt wird, besonders nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure.

Bereitung
nach Städler.

G. Städler hat die im Chem. Apothekerbuch 1869. S. 525 mitgetheilte Bereitungsweise des übermangansauren Kali's, wobei $\frac{1}{3}$ der anfangs gebildeten Mangansaure unter Bildung von Manganhyperoxydhydrat verloren geht, behufs der Umgehung solchen Verlustes sehr zweckmässig folgendermaassen abgeändert. Das mit gehöriger Sorgfalt bereitete rohe mangansaure Kali wird in gepulvertem Zustande in einem Kolben, worin die gleiche Gewichtsmenge Wasser enthalten ist, eingetragen und durch einige Stunden zum Aufweichen bei Seite gestellt. Dann setzt man noch ebensoviel Wasser hinzu und leitet unter häufigem Umschütteln solange Chlorgas hinein, bis die grüne Farbe verschwunden und die Flüssigkeit

roth geworden ist. Man verdünnt nun mit dem vierfachen Volum Wasser und lässt die geklärte und durch grobes Glaspulver filtrirte Lösung auf ungefähr $\frac{1}{2}$ ihres Volums verdampfen, worauf das übermangansaure Kali zum grössten Theile anschießt. Durch einmaliges Umkrystallisiren wird das Salz vollständig rein und in grossen Krystallen erhalten. Die Ausbeute betrug bei wiederholten Versuchen durchschnittlich 90 % vom Gewichte des angewandten Braunsteins. — Der Vorgang bei dieser Ueberführung des mangansauren Kalis in übermangansaures Salz wird durch nachstehende Gleichung veranschaulicht: $2\text{KO MnO}^3 + \text{Cl} = \text{KCl} + \text{KO Mn}^2\text{O}^7$ (*Erdmann's Journ. f. pr. Ch. CIII. p. 107.*)

Das übermangansaure Kali ist in Ph. Austr., Gall. und Brit. aufgenommen und zwar in den beiden letztern unter dem Namen Permanganas Potassae; die Ph. Brit. hat auch eine Auflösung in 110 Th. Wasser (*Liquor Potassae Permanganatis*).

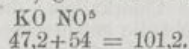
Das im Handel unter dem Namen Kali hypermanganicum crudum (*Chamaeleon minerale*) vorkommende Präparat besteht wesentlich aus mangansaurem Kali (KOMnO^3), daher auch die Bezeichnung Kalium (Kali) manganicum der österreichischen Pharmakopöe^{*)}, worin es aufgenommen, zutreffender. Es ist ein dunkelgrünes Pulver, welches sich in wenigem Wasser mit gleicher Farbe löst. In Berührung mit der Luft geht aber diese Farbe allmählig in das Rothe über, und noch schneller geht diese Umwandlung vor sich, wenn der grünen Lösung von einer Säure zugesetzt wird, oder wenn man das grüne Pulver unmittelbar mit einer grösseren Menge heissen Wassers übergiesst, was, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, in letzterem Falle auf einer Umsetzung der mit Kali verbundenen Mangansäure in Manganhyperoxyd und Uebermangansäure (nämlich: $3\text{MnO}^3 = \text{MnO}^2 + \text{Mn}^2\text{O}^7$) beruht. — Das Mangangrün oder Casslergrün (vgl. S. 99) ist mangansaure Baryt; das Manganviolett (Nürnbergerviolett) dagegen ist phosphorsaures Manganoxyd; wird ein wenig davon auf Platinblech mit concentrirter Kalilauge übergossen, darauf eingetrocknet und geglüht, so färbt sich die Probe blaugrün.

*Chamaeleon
minerale.*

^{*)} Die genannte Pharmakopöe lässt das Präparat darstellen durch einstündiges mässiges Glühen eines Gemenges aus 8 Th. chlorsaurem Kali, 15 Th. Kalihydrat und 15 Th. feingepulvertem Braunstein.

Kali nitricum.

(*Nitras kalieus s. potassicus. Nitrum commune s. prismaticum. Salpetersaures Kali, gemeiner oder prismatischer Salpeter.*)



Trockene, farblose, grössere oder kleinere, prismatische Krystalle oder sehr weisses Pulver; auf glühender Kohle unter Funkensprühen verpuffend und einen stark alkalischen Rückstand zurücklassend, der Flamme darüber abbrennenden Weingeistes eine violette Farbe ertheilend, was besonders kurz vor dem Verlöschen sehr deutlich wahrnehmbar ist. In der 4fachen Menge kalten destillirten Wassers zu einer neutralen Flüssigkeit löslich, wovon eine kleine Probe mit officineller Salzsäure übergossen und gelind erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, weder Färbung noch Gasentwicklung hervorruft. Werden einige Tropfen von der Lösung mit concentrirter Eisenvitriollösung und darauf mit reiner concentrirter Schwefelsäure behutsam versetzt, indem man letztere Säure die Wandungen des etwas geneigt gehaltenen Reagirglases langsam herabfliessen lässt, so entsteht alsbald an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten eine dunkelfarbige Zone. Wird zu einer andern grösseren Probe von der Lösung von einer kalt gesättigten Lösung von saurem weinsauren Natron zugemischt, so entsteht nach kurzer Weile ein weisser krystallinischer Niederschlag (saures weinsaures Kali).

Charakteristische
Kennzeichen.

Prüfung.

a. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt oder Chlorbaryum: man löst etwa 6 Gramme von dem Salze in der 8fachen Menge Wasser auf, giesst von der Lösung eine geringe Menge in 2 Reagireylinder ab, fügt zu beiden Portionen einige Tropfen reiner Salpetersäure und darauf zu der einen Portion einige Tropfen von der Silbersalzlösung, zu der andern einige Tropfen von der Baryumsalzlösung — in keinem Falle darf eine Trübung eintreten oder höchstens eine nur wenig erhebliche, wenn eine absolute Abwesenheit jeder Spur von Chlorkalium und Schwefelsäuresalz nicht gefordert ist (Ph. Bor. ed. VII.).

b. Kohlensaures Natrum und Schwefelwasserstoff: man vertheilt den übrigen grösseren Theil von der wässerigen Lösung in zwei weite Reagireylinder, versetzt die eine Portion mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron und erwärmt, die andere mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf in beiden Fällen keine Trübung stattfinden.

c. Metantimonsaures Kali: man übergiesst in einer Kochflasche 10 Gramme von dem Salpeter mit gleichviel destillirtem Wasser, erwärmt bis zur vollständigen Lösung, lässt dann völlig erkalten, filtrirt die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Salz ab und versetzt das Filtrat mit einer Lösung von metantimonsaurem Kali — es darf auch nach mehreren Stunden ein krystallinischer Niederschlag nicht sichtbar werden, gegenfalls ist salpetersaures Natron vorhanden.

Raffinirter
Salpeter.

Der sogenannte raffinirte Salpeter des Handels entspricht selten vollständig den unter a erwähnten Anforderungen. Aus der Intensität der beschriebenen Reactionen ergibt sich der grössere oder geringere Grad der Reinheit. Ist die Verunreinigung eine bedeutende, und man wünscht dieselbe quantitativ festzustellen, so geschieht es am zweckmässigsten auf die Weise, dass man je ein bestimmtes Gewicht (etwa 2 bis $2\frac{1}{2}$ Grmm.) des zu untersuchenden Salpeters in Wasser löst, die Lösung mit etwas reiner Salpetersäure ansäuert, darauf mit dem betreffenden Reagens ausfällt, den Niederschlag sammelt, vollständig aussüsst, scharf trocknet und wägt. Das Gewicht des Chlorsilbers durch 1,921 getheilt, ergibt die entsprechende Menge Chlorkalium; das Gewicht des schwefelsauren Baryts durch 1,336 getheilt ergibt die entsprechende Menge schwefelsauren Kalis. — Nicht selten enthält aber der raffinirte Salpeter auch salpetersaures Natron, wovon auch sehr kleine Mengen die Anwendbarkeit des salpetersauren Kalis zu gewissen Zwecken, so besonders zur Fabrikation von Schiesspulver, wesentlich beeinträchtigen. Um einen solchen Gehalt quantitativ zu erforschen, wägt man von dem vorher fein gepulverten und scharf getrockneten fraglichen Salpeter 20 Gramme ab, übergiesst in einem Arzneiglas mit 20 C. C. eines über gepulverten reinen Salpeter gestandenen Weingeistes von 0,90 spec. Gew., verschliesst das Glas mit einem Kork und schüttelt eine Weile anhaltend. Man lässt dann absetzen und filtrirt ab. Von diesem Filtrate werden 10 C. C. abgemessen und in einem tarirten Becherglas (α) vollständig verdunstet und eintrocknen gelassen. Andreerseits wird von demselben obengenannten Weingeiste ein gleiches Volum in einem zweiten tarirten Becherglas (β) ebenfalls in gleicher Weise verdunstet und eingetrocknet. Was nun bei der Wägung beider Gläser der Rückstand in α mehr wiegt als der Rückstand in β , kann als salpetersaures Natron, in 10 Grammen von dem betreffenden Salpeter enthalten, in Rechnung gebracht werden, vorausgesetzt, dass derselbe Salpeter gegen Hüllensteinlösung und ebenso gegen die Lösung von reinem kohlen-sauren Kali indifferent sich verhält, folglich von Chlorverbindungen und Erdsalzen frei ist.

Prüfung
auf Natron-
gehalt.

Zu gleichem Resultate führt, unter gleichen Voraussetzungen, die von R. Wagner (Die chemische Fabrikindustrie. 1869. S. 108) verbesserte aräometrische Probe von Anthon. Werden nämlich 2 Gewichtsth. Salpeter mit dem halben Gewichte Wasser übergossen, die Mischung unter Einhaltung einer

Temperatur von 11,6° C. eine Zeit lang gut umgerührt, darauf absetzen gelassen, und die überstehende Flüssigkeit aräometrisch geprüft, so ergeben sich für die bemerkte Temperatur folgende specif. Gewichte:

bei reinem Salpeter	1,140.
„ 1% Natronsalpeter	1,163.
„ 3% „	1,195.
„ 6% „	1,217.
„ 10% „	1,242.
„ 40% „	1,436.
„ 45% „	1,464.
„ 47% „	1,475.

Dies beruht darauf, dass bei Behandlung von salpetersaurem Kali mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Wassermenge, immer eine und dieselbe Menge dieses Salzes und gleichzeitig aber auch das beigemengte salpetersaure Natron gelöst wird, das spec. Gewicht der Lösung also um so grösser ausfällt, als das spec. Gew. einer gesättigten Lösung an reinem salpetersauren Kali, jemehr gleichzeitig von dem salpetersauren Natron vorhanden ist. Die Grenze, wo das in dem angegebenen Verhältnisse angewandte Wasser nicht mehr genügt, um alles in dem Kalisalpeter enthaltene Natronsalpeter aufzulösen, ist bei 47% Natronsalpetergehalt.

Der raffinierte Salpeter des Handels soll auch zuweilen durch salpetrigsaures Kali verunreinigt vorkommen (*Boettger's polytechn. Notizbl.* 1868. S. 272). Eine solche Einnengung (in dem sogenannten Nitrum tabulatum oder Sal Prunellae immer vorkommend) ist aber leicht zu erkennen. Fügt man zu verdünnter Stärkelösung (vgl. S. 82) zunächst einige Tropfen verdünnter reiner Schwefelsäure, darauf einige Tropfen von einer Lösung von reinem Jodkalium, so bleibt die Mischung ungefärbt; setzt man nun von einer wässrigen Lösung von Salpeter hinzu, welcher frei von salpetrigsaurem Salz ist, so tritt auch jetzt keine Färbung ein. Bei Anwesenheit aber auch der kleinsten Spur von dem letztern Salze färbt sich das Gemisch sofort violett, bläulich oder blau. — Zur Erkennung eines weniger erheblichen Gehalts an salpetrigsaurem Salze genügt es auch, wenn man etwas von dem betreffenden Salpeter bis zur Sättigung in heissem Wasser löst, die Lösung dann erkalten lässt, die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Salz abgiesst, zunächst etwas concentrirten Essig, darauf von einer concentrirten Eisenvitriollösung hinzugiebt und mit einem Glasstabe umrührt — bei Abwesenheit von salpetrigsaurem Salze bleibt die Farbe der Mischung unverändert, gegenfalls wird dieselbe mehr oder weniger dunkelbraun.

Prüfung auf
salpetrig-
saurer Kali.

Kali nitrosum.

(Nitris kalicus. Salpetrigsaures Kali.)

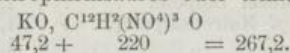
$KO NO^3 = 85,2.$

Weisses, krümeliges Salzpulver, wenn durch Eindampfen der wässrigen Lösung gewonnen, oder weisse Stängelchen von der Dicke eines Gänsekiels, wenn geschmolzen und in eine Lapisform ausgegossen. In einem Reagircylinder mit höchstens dem doppelten Gewichte Wassers übergossen, muss es rasch und vollständig sich lösen (Abwesenheit einer übermässigen Menge salpetersauren Kalis). Die Lösung reagirt alkalisch; wird etwas davon in eine kalt gesättigte Lösung von saurem weinsauren Natron getropft, so entsteht nach kurzer Weile, besonders beim Umrühren mit einem Glasstabe, ein krystallinischer Niederschlag (Weinstein) und wird jetzt zu der Mischung Eisenvitriollösung zugefügt, so färbt sich dieselbe dunkelbraun. In verdünnte Höllesteinlösung getropft entsteht eine weisse Trübung, welche beim Zutropfen von officineller reiner Salpetersäure zunimmt und bei weiterem Zusatze dieser letztern wieder verschwindet (Abwesenheit von Chlorkalium) unter Brausen und Entwicklung von salpetriger Säure, welche am Geruche wahrnehmbar.

Erkennung
und Prüfung.

Kali picricum.

(Kali nitro-picricum s. picronitricum s. nitrophenylicum.
Pikrinsaures Kali, nitropikrinsaures oder trinitrophenylsaurer Kali.)

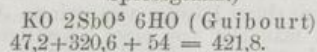


Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Gelbes, mehr oder weniger feines krystallinisches Pulver oder auch gelbe, glänzende, nadelförmige Krystalle; beim Erhitzen auf Platinblech oder einem dünnen Porzellanschälchen mit grosser Heftigkeit und mit violetterm Lichte verpuffend unter Hinterlassung eines kohligen Fleckens, welcher bei weiterem Erhitzen verschwindet und nur einen sehr geringen alkalischen Rückstand zurücklässt. In einem Reagireylinder mit der 20fachen Menge Wasser übergossen und bis zum Kochen erhitzt, wird es gelöst, scheidet sich aber während des Erkaltes zum grössten Theile wieder aus (Unterschied von pikrinsaurem Natron, welches in 12 Theilen kaltem Wasser löslich ist). Die überstehende Flüssigkeit ist gelb und schmeckt sehr bitter.

Kali stibicum.

(Kali bistibicum, Superstibias potassicus, Antimonium diaphoreticum ablutum. Zweifach-antimonsaurer Kali, schweisstreibender Spiessglanz.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Geruchloses, weisses Pulver mit einem Stich in's Gelbliche; in einem trockenen Reagireylinder erhitzt, giebt es Wasser ab, erleidet aber sonst keine Veränderung; auf der Kohle mittelst des Löthrohes erhitzt, schmilzt es schwierig, giebt weisse Dämpfe und endlich Metallkugeln, welche während des Glühens ebenfalls einen weissen Rauch ausstossen und erkaltet sich spröde zeigen; mit einem Zusatze von kohlensaurem Natron geht die Reduction leichter vor sich. Mit Wasser anhaltend gekocht, wird es endlich unter Zersetzung zu einer weisslich-trüben Flüssigkeit theilweis gelöst, welche wiederholt auf das Filter zurückgegossen ein opalisirendes Filtrat liefert, das mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt gelb wird und darauf beim Zusatze von Chlorwasserstoffsäure einen reichlichen orangegelben Niederschlag fallen lässt. Von officineller Salzsäure, wässriger Weinsäurelösung und verdünnter Kalilauge wird es selbst in der Wärme nur unvollständig aufgenommen. Die sauren Flüssigkeiten geben mit Schwefelwasserstoff unmittelbar einen orangegelben Niederschlag, die alkalische Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff sichtbar nicht verändert, bei nachträglichem Zusatze von Salzsäure entsteht aber der orangegelbe Niederschlag.

Prüfung.

a. Salpetersaurer Silberoxyd: man übergiesst in einem Reagireylinder nahezu 1 Grmm. von dem Präparate mit ammoniakalischer Höllesteinlösung, schüttelt und erwärmt gelinde durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser — die weisse oder gelblichweisse Farbe muss unverändert bleiben und nicht grau oder schwarz werden, oder es muss eine etwa eintretende derartige Färbung durch Zusatz von Salmiakgeist verschwinden — gegenfalls ist antimonige Säure vorhanden.

b. Schwefelsaurer Eisenoxydul: man kocht etwas von dem Präparate eine kurze Weile mit Wasser aus, macht dann mit verdünnter

Schwefelsäure sauer, wobei kein Geruch nach salpeteriger Säure wahrgenommen werden darf, filtrirt, löst in dem Filtrate etwas krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul auf und giebt dann behutsam reine concentrirte Schwefelsäure hinzu — es darf hierbei weder vor, noch bei dem Zusatze der concentrirten Schwefelsäure eine Bräunung oder Röthung eintreten. Gegenfalls ist das Präparat gar nicht oder doch nicht ausreichend ausgewaschen und enthält noch salpetrig- oder salpetersaures Alkali oder beide zugleich (Antimonium diaphoreticum non ablutum).

c. Schwarzer Fluss: man vermischt eine kleine Probe von dem Präparate mit ein wenig frisch verkohltem Weinstein (schwarzer Fluss) und erhitzt das Gemisch im eisernen Löffelchen bis zum Glühen — es darf hierbei kein knoblauchartiger Geruch sich wahrnehmen lassen, gegenfalls ist das Präparat arsenhaltig.

Eine andere Art von antimonsaurem Kali ist das als Reagens auf Natronsalze angewandte metantimonsaure Kali (Kali stibicum pro analysi) = $\text{KOH}, \text{SbO}_3 + 6\text{HO}$ (Frémy). Es ist ein feinkörniges weisses Pulver, welches beim Erhitzen in einem Reagircylinder Wasser abgiebt, aber sonst keine sichtbare Veränderung erfährt. Beim Erhitzen vor dem Löthrohre auf der Kohle verhält es sich wie das Vorhergehende, doch geht die Reduction leichter vor sich. Wird 1 Gramm davon in 100 Gramme bis zum Sieden erhitztes Wasser eingetragen, so giebt es eine klare Lösung, welche erkaltet allmähig einen Theil des Aufgelösten wieder fallen lässt, die aufschwimmende Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff allmähig gelb gefärbt und Salzsäure ruft nun darin einen orangegelben Niederschlag hervor. Dieselbe wässerige Lösung veranlasst in nicht allzu verdünnten Lösungen von Natriumsalzen nach einiger Zeit einen feinkörnigen Niederschlag von metantimonsaurem Natron, welches in kaltem Wasser viel weniger löslich ist (1:1200 Wittstein) als das Kalisalz. In sehr verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach längerer Zeit und lagert sich an den Wandungen des Reagirglases krystallinisch ab.

Metantimon-
saures Kali.

Kali sulfuricum.

(Sulfas kalicus, Tartarus vitriolatus, Arcanum duplicatum, Sal polychrestus Glaseri. Schwefelsaures Kali.)

$\text{KO SO}_3 = 87,2$.

Trockene, weisse, kurze, prismatische, sechsflächig zugespitzte, einzelne oder in Stücken und Krusten zusammenhängende Krystalle oder sehr weisses schweres Pulver, in letzterem Zustande mit der 10—12fachen Menge Wasser übergossen und erwärmt sich vollständig lösend, ohne beim Erkalten etwas abzusetzen. Die Lösung ist neutral, eine Auflösung von Weinsäure bringt darin nach kurzer Zeit einen krystallinischen Niederschlag hervor; Chlorbaryumlösung veranlasst auch nach vorgängiger sehr starker Verdünnung eine weisse Trübung, welche bei nachträglichem Zusatze von etwas Salzsäure nicht verschwindet.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

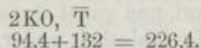
a. Löthrohr: man erhitzt ein wenig von dem Pulver auf dem Oehre des Platindraths in der Löthrohrflamme — diese darf nur violett, aber nicht gelb gefärbt erscheinen, welche letztere Färbung die Gegenwart von Natronsalz zu erkennen geben würde.

Prüfung.

b. Schwefelwasserstoff: die wässerige Lösung darf beim Vermischen mit gutem Schwefelwasserstoffwasser weder vor, noch nach dem Zusatze von Salzsäure, weder kalt, noch beim Erwärmen irgend welche Trübung erleiden.

Kali tartaricum.

(Tartaras kaliens, Tartarus tartaricusatus. Neutrales weinsaures Kali).



Charakteristische Kennzeichen.

Weisse, durchsichtige, gewöhnlich etwas feucht erscheinende, prismatische Krystalle oder Bruchstücke von solchen oder weisses Pulver, in einem trockenen Reagircylinder oder Porzellanschälchen erhitzt sich schwärzend, empyreumatische Dämpfe entwickelnd und einen alkalisch reagirenden Rückstand zurücklassend; in Wasser reichlich löslich zu einer Flüssigkeit von schwach alkalischer Reaction, worin verdünnte Essigsäure und ebenso eine kalt bereitete Lösung von saurem weinsaurem Natron einen krystallinischen Niederschlag (Weinstein) veranlassen.

Prüfung.

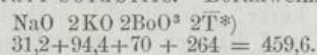
a. Wasser: man übergiesst in einem Reagircylinder oder Kölbchen etwa 10 Gramme von dem Salze mit höchstens der anderthalbfachen Menge (15 C. C.) Wasser, erwärmt und lässt erkalten — die Lösung muss vollständig vor sich gehen und beim Erkalten nichts krystallinisches absetzen. Gegenfalls enthält das Präparat fremde, weniger lösliche Salze (z. B. Seignettesalz).

b. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt: man giesst zwei Reagircylinder je zu $\frac{2}{3}$ mit destillirtem Wasser voll, fügt einige Tropfen reiner Salpetersäure, darauf einige Tropfen je von den aufgelösten Reagentien und endlich etwas von der vorerwähnten Lösung des Präparats hinzu — in keinem Falle darf eine erhebliche weisse Trübung entstehen, höchstens nur eine schwache Opalisirung.

c. Schwefelwasserstoff: man vermischt den übrigen Theil von der wässrigen Lösung mit der mehrfachen Menge guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf auch nach längerer Zeit weder Färbung noch Fällung eintreten.

Kali tartaricum boraxatum.

(Kali bitartaricum boraxatum, Tartarus boraxatus, Cremor Tartari solubilis. Boraxweinstein.)



Erkennung und

Weisses, sandig anzuführendes, etwas schweres Pulver, geruchlos, von säuerlichem Geschmack, leicht feucht werdend; auf einem flachen Porzellanschälchen erhitzt sich aufblähend, dann unter Entwicklung empyreumatischer Dämpfe verkohlend und einen kohligen Rückstand zurücklassend, welcher feuchtes Curcumapapier bräunt; nach vorgängigem Anrühren mit etwas mässig verdünnter Schwefelsäure der Flamme darüber abbrennenden Weingeistes eine grüne Färbung ertheilend.

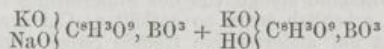
Prüfung.

a. Wasser: man übergiesst in einem Kölbchen etwa 10 Gramme von dem Präparate mit der doppelten Menge (20 C. C.) destillirten Wassers und schüttelt eine Weile um — es muss vollständig zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit von saurer Reaction sich lösen. Eine unvollständige Lösung oder Trübung würde auf überschüssigen Weinstein oder weinsauren Kalk hinweisen.

b. Schwefelwasserstoff: man vermischt die vorhergehende Lösung mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf

weder eine bräunliche (Kupfer), noch eine grünliche (Eisen) Färbung eintreten.

*) Das Präparat der ältern Pharmakopöen, zu dessen Bereitung auf 1 Gewth. Borax 3 Gewth. Weinstein genommen wurden (wie noch gegenwärtig Ph. Helv. vorschreibt, während Ph. Bor. und ebenso Ph. Germ. gegenwärtig $2\frac{1}{2}$ Gewth., Ph. Russ. und Austr. nur 2 Gewth. Weinstein verordnen), war reicher an Kali und Weinsäure und konnte als ein aus 1 Aeq. weinsaurem Kali-Natron und 2 Aeq. weinsaurer Kali-Borsäure = $\text{KO NaO T} + 2(\text{KO BoO}^3 \text{T})$ bestehendes zweifaches Doppelsalz aufgefasst werden, in welchem das erste Glied den normalen Weinsäuresalzen, das zweite den Salzen der Brechweinsteingruppe entsprach. Der neue Boraxweinstein dürfte wohl ein Gemenge dieses zweifachen Doppelsalzes mit Borax sein. Der alte Tartarus boraxatus ertheilt der Flamme darüber abbrennenden Weingeistes schon an und für sich, also ohne Zusatz von Schwefelsäure, eine grüne Färbung. — In neuerer Zeit hat A. F. W. Duve eine umfassende Untersuchung über die chemische Constitution sowohl des Borsäureweinsteins (Tartras borico-potassicus Ph. Gall.) als auch des Boraxweinsteins veröffentlicht, welche ihn zu dem Schlusse geführt, dass letzteres Präparat aus einem Doppelsalze von bor-weinsaurem Kali-Natron mit saurem bor-weinsaurem Kali sei, welchem die Formel



entspricht, doch gelang es Duve nicht, diese supponirte Borweinsäure isolirt darzustellen (vgl. *Witstein's* Vierteljahrsschr. 1869. B. XVIII. S. 321).

Kalium. (Potassium. Kaliummetall.)

K = 39,2.

Ein Alkalimetall, gewöhnlich in Gestalt erstarrter runder Tropfen vorkommend; in rectificirtem Steinöl, worin es aufbewahrt wird, untersinkend (spec. Gew. = 0,865), auf dem frischen Schnitte zinnweiss und metallisch glänzend. Wird ein linsengrosses Stückchen davon mit Vorsicht auf Wasser geworfen, so schwimmt es, oxydirt sich mit grosser Heftigkeit unter Auftreten einer violett gefärbten Flamme, welche von der Selbstentzündung des aus dem Wasser entwickelten Wasserstoffgases, innerhalb welchem Kaliumdampf diffundirt ist, herrührt. Nach dem Verlöschen der Flamme bleibt auf dem Wasser eine kleine Kugel von feurigflüssigem Kali zurück, welche bald mit prasselndem Geräusche nach allen Seiten zerstiebt, so dass die umher geschleuderten Theilchen bei mangelnder Vorsicht leicht Verletzungen veranlassen können. Man nimmt den Versuch am besten in einem weiten dünnwandigen Becherglase, welches bis etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, vor.

Charakteristische Kennzeichen.

Kalium bromatum. (Brometum kalicum. Bromkalium.)

K Br
39,2+80 = 119,2.

Weisse, würfelige Krystalle oder Bruchstücke von solchen, gewöhnlich etwas feucht erscheinend. In einem Reagireylinder mit dem doppelten Gewichte Wassers übergossen und gelind erwärmt, wird es rasch gelöst zu einer neutralen Flüssigkeit, wovon ein Tropfen vielem Wasser die Eigenschaft ertheilt, mit Silberlösung einen weissen Niederschlag zu geben, welcher durch Salpetersäure nicht gelöst wird, wohl aber durch viel Salmiakgeist (Unterschied vom Jodsilberniederschlage). Ein anderer Theil von der farblosen wässrigen Lösung nimmt beim Hinzufügen von Chlorwasser eine gelbe Farbe an (Unterschied von Chlorkalium), welche beim

Erkennung.

Zusätze von etwas Chloroform und Schütteln an dieses übergeht, während die darüber stehende wässrige Flüssigkeit nun farblos erscheint (charakteristisch für Bromalkalimetalle). Wird etwas von der wässrigen Lösung mit etwas von einer kalt gesättigten Lösung von saurem weinsauren Natron vermischt, so entsteht nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag (Nachweis des Kaliums).

Prüfung.

Die Reinheit, d. h. das Unvermischtein des Bromkaliums mit fremden Salzen, kann am schnellsten mittelst einer Lösung von geschmolzenem salpetersauren Silberoxyd von bekanntem Gehalt ermittelt werden, so z. B. mittelst der S. 29 zur quantitativen Prüfung der medicinischen Blausäure vorgeschlagenen Höllesteinlösung, worin in 100 Gewth. 6,3 Gewichtsth. Silbersalz enthalten sind. Man zerreibt zu diesem Behufe etwa 6 Gramme von dem fraglichen Bromkalium zu Pulver, trocknet scharf aus, wägt davon in einem Kölbchen genau 1 Gramm (10 Decigramm.) ab, löst in 50 C. C. Wasser auf, giebt ein wenig reine Salpetersäure hinzu und darauf unter jedesmaligem Schütteln von der erwähnten Silberlösung so lange, als noch bei jedesmaligem Zutropfen eine Trübung entsteht, und wägt endlich wieviel davon verbraucht worden. Wenn das Bromkalium rein war, so wird die verbrauchte Menge von der Silberlösung sehr nahe 22,6 Grmm. betragen. Beträgt sie erheblich mehr, so enthält es Chlorkalium eingemengt; erheblich weniger deutet auf anderweitige fremde Salze, welche bei vorhandener freier Salpetersäure die Silberlösung nicht fällen.*) — Man kann auch, ohne auf das Gewicht der Silberlösung zu achten, also unter Anwendung jeder beliebigen Höllesteinlösung, den Niederschlag (Bromsilber) sammeln, aussüssen, trocknen und wägen. Zehn Gewichtsth. Bromkalium liefern 15,77 Gewichtsth. Bromsilber, 10 Gewichtsth. Chlorkalium dagegen 19,21 Gewichtsth. Chlorsilber. Durch eine Beimischung von Chlorkalium (und noch mehr von Chlornatrium) zum Bromkalium muss somit das Gewicht des Silberniederschlags vermehrt, durch Salze anderer Art, welche unter den gegebenen Verhältnissen Silberlösung nicht fällen (z. B. Schwefelsäure-, Phosphorsäure- und Kohlensäuresalze), aber vermindert werden**).

*) Das Aequiv. der erwähnten Silberlösung ist 2698,4 (denn $6,3 : 100 = 170 : 2698,4$), folglich $119,2 : 2698,4 = 10 : 226$.

Erkennung
eines Gehalts
an Chlor-
natrium.

**) Das Aequiv. des Bromkaliums ist 119,2, das des Bromsilbers = 188, folglich $119,2 : 188 = 10 : 15,77$. Das Aequiv. des Chlorkaliums ist = 74,7, das des Chlorsilbers = 143,5, folglich $74,7 : 143,5 = 10 : 19,21$. — Der Betrag des Uebergewichts mit 2,9 multiplicirt giebt, die Abwesenheit anderer Salze vorausgesetzt, als Product die Quantität vorhandenen Chlorkaliums. Trifft aber diese Voraussetzung nicht zu und will man überhaupt die absolute Menge vorhandenen Broms kennen lernen, so muss man sich zunächst überzeugen, ob der Silberniederschlag aus Bromsilber allein, oder aus einem Gemenge von letzterem und Chlorsilber besteht. Zu diesem Behufe wägt man zwei genau gleiche Portionen von dem trockenen Salz ab, löst einzeln in Wasser auf, versetzt mit Salpetersäure und fällt mit Silberlösung. Beide Niederschläge werden gesammelt und ausgesüsst, der eine davon scharf getrocknet und gewogen. Der andere wird mittelst der Spritzflasche aus dem durchstochenen Filter in das Becherglas zurückgebracht und mit einer verdünnten Lösung von Bromkalium heiss digerirt, dann abermals gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Ist das Gewicht dem des ersten Niederschlags gleich, so ist es nur Bromsilber gewesen, dessen Gewicht mit 0,634 multiplicirt als Product die entsprechende Menge Bromkalium kennen lehrt. Beträgt aber das Gewicht des letztern Niederschlags mehr, so bestand derselbe ursprünglich aus Bromsilber und Chlorsilber, dessen Chlorgehalt nun durch Brom ersetzt ist, wodurch die Gewichtszunahme bedingt wird. Der absolute Bromgehalt des ursprünglichen Niederschlags wird aber gefunden, indem man zunächst die dem reinen Bromsilber entsprechende Menge Chlorsilber berechnet ($x \text{ Ag Br} \times 0,7633 = x \text{ Ag Cl}$) und nun den Unterschied in dem Gewichte des Chlorbromsilbers und des dem daraus durch Behandlung mit Bromkaliumlösung erhaltenen Bromsilber entsprechenden Chlorsilbers mit 1,795 multiplicirt (Wittstein in Vierteljahrsschr. XIII. S. 239). Die also gefundene Brommenge mit 1,49 multiplicirt ergibt die entsprechende Menge Bromkalium.

Kalium chloratum.

(Chloretum kalicum, Kali muriaticum, Sal digestivus Silvii.
Chlorkalium, salzsaures Kali.)

K Cl = 74,7.

Farblose, würfelige, luftbeständige Krystalle, geruchlos, von bitter-salzigem Geschmacke, die Weingeistflamme violett färbend, in Wasser reichlich löslich zu einer neutralen Flüssigkeit, worin Weinsäurelösung (1:8) und ebenso eine Lösung von saurem weinsauren Natron einen krystallinischen, und Silberlösung auch bei sehr grosser Verdünnung einen weissen käsigen Niederschlag veranlassen, welcher in Salmiakgeist leicht, in Salpetersäure aber nicht löslich ist. Chlorwasser lässt die Lösung ungefärbt, Aetzkalilösung entwickelt daraus keinen ammoniakalischen Geruch.

Charakteristische
Kennzeichen.

Chlorkalium veranlasst bei seinem Auflösen in der vierfachen Wassermenge eine Temperaturerniedrigung um mehr als 11° C., daher es vor allen anderen Salzen zur Bereitung erkältender Mischungen und Umschlägen geeignet ist.

Kalium cyanatum crudum.

(Cyanetum kalicum crudum. Rohes Cyankalium.)

Dieses Präparat, auch von Liebig's Cyankalium genannt, ist ein Gemeng aus Cyankalium, cyansaurem und kohlen-saurem Kali und kommt im Handel vor in Form von weissen unregelmässigen harten Massen, oder auch als weisse Stängelchen von der Dicke eines Gänsekiels. Bei nicht gutem Verschluss wird es leicht feucht und riecht dann mehr oder weniger stark nach Blausäure. In Wasser ist es reichlich löslich zu einer farblosen Flüssigkeit von alkalischer Reaction und starkem Geruche nach Blausäure, welche beim Eintröpfeln in Weingeist gefällt wird und beim Eintröpfeln in verdünnte Salzsäure aufbraust. Das saure Gemisch wird durch Eisenchloridlösung entweder gar nicht oder doch nur sehr unbedeutend gebläuet, in Folge eines zuweiligen geringen Rückhaltes an unzersetztem Blutlaugensalz. Wird aber etwas von der wässrigen Lösung des Präparats mit Wasser verdünnt, darauf Eisenvitriollösung und nach dem Schütteln Salzsäure bis zur sauren Reaction zugemischt, so entsteht eine reichliche Menge Berlinerblau. — Sehr giftig.

Erkennung
und

Die quantitative Prüfung, d. h. die Feststellung des Gehalts an Cyankalium im rohen nach v. Liebig's Methode bereiteten Cyankalium (welches auch in dieser Form in die Ph. Helv. übergegangen ist, obwohl es in keiner Weise zur medicinischen Anwendung geeignet ist, somit in keine Pharmakopöe gehört) kann in ähnlicher Weise wie die quantitative Prüfung der Blausäure (S. 29. γ.) ausgeführt werden. Man löst zu diesem Behufe 5 Decigramm. von dem Präparate in der 100fachen (50 C. C.) Wassermenge auf, giebt einige Tropfen Aetzkalilösung zu und setzt von der titrirten Höllesteinlösung (6,3 Silbersalz in 100 Th. enthaltend) zu, bis die entstehende Trübung beim Umschütteln nicht mehr völlig verschwindet. 100 Gewichtstheile von der Silberlösung entsprechen 4,83 Cyankalium. — Anstatt der Silberlösung kann auch eine titrirte Jodlösung benutzt werden, jedoch ohne Zuziehung von Aetzkali. 3,9 Gewichtstheile Jod entsprechen 1 Gewichtstheil Cyankalium, oder jedes C. C. von der S. 193 beschriebenen Jodlösung entspricht 0,1625 Centigramm. reinen Cyankaliums.

quantitative
Prüfung.

Kalium cyanatum purum.

(Cyanetum kalicum s. potassicum purum. Reines Cyankalium.)

K Cy = 65,2.

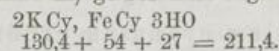
Durch Einleiten von Cyanwasserstoffgas in eine Lösung von Kalihydrat in stärkstem Weingeist (absoluter Alkohol des Handels) gewonnen. Ein

weisses krümeliges Salzpulver, in Wasser sehr löslich. Die Lösung verhält sich im Allgemeinen wie im Vorhergehenden angegeben, wird aber beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum gewöhnlichen Weingeistes nicht getrübt, braust auch beim Zusatze von Chlorwasserstoffsäure zu der weingeistigen Flüssigkeit nicht auf, doch wird dabei Blausäure erzeugt und allmählig entsteht ein weisser Niederschlag von Chlorkalium. — Sehr giftig.

Ph. Gall. hat das auf trockenem Wege ohne Zuziehung von kohlen-saurem Kali gewonnene Präparat aufgenommen und nennt es Cyanuretum potassicum. Aber auch dieses Präparat, ebenso wie das vorhergehende, gehört, als zur arznei-lichen Anwendung ungeeignet, nicht in eine Pharmakopöe.

Kalium ferro-cyanatum flavum.

(Kalium ferroso-cyanatum, Ferrokalium cyanatum, Cyanetum ferroso-kalicum, Kali borussicum. Kalium-Eisencyanür, Ferro-cyan-Kalium, gelbes Blutlaugensalz.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

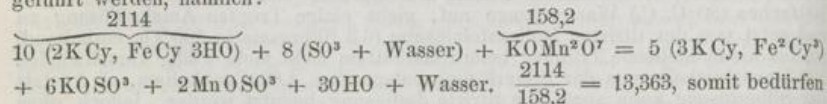
Gelbe, tafelförmige Krystalle oder aus solchen bestehende Aggregate; in Wasser vollständig löslich zu einer blassgelben Flüssigkeit, worin eine kalt gesättigte Lösung von saurem weinsauren Natron bald oder nach kurzer Weile einen weissen krystallinischen Niederschlag bewirkt, und welche in sehr stark verdünnte Eisenchloridlösung getropfelt eine tiefblaue Färbung und Fällung veranlasst.

a. Wasser: man übergiesst in einem Reagircylinder etwa 1 Grmm. von dem zerriebenen Salze mit der 4fachen Menge reinen Wassers und erwärmt — die Lösung muss vollständig vor sich gehen und beim Erkalten nichts daraus sich abscheiden.

b. Chlorbaryumlösung: man verdünnt die vorhergehende Lösung mit nahehin der 100fachen Menge Wasser und giebt von dem genannten Reagens hinzu — es darf keine Trübung eintreten, gegenfalls ist schwefel-saures Kali vorhanden.

Quantitative
Prüfung.

Das gelbe Blutlaugensalz des Handels kann ausser durch schwefelsaures Kali noch durch andere Salze mehr oder weniger verunreinigt sein. Man erforscht dieses quantitativ am schnellsten mittelst einer titrirten Lösung von übermangan-saurem Kali (de Haen), wodurch bei vorhandener freier Säure (verdünnte Schwefel-säure) das Kalium-Eisencyanür oder gelbes Blutlaugensalz in Kalium-Eisencyanid oder rothes Blutlaugensalz und die Uebermangansäure in Manganoxydulsalz übergeführt werden, nämlich:



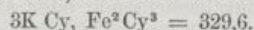
13,363 Gewichtstheile (oder 13363 Milligrmm.) gelbes Blutlaugensalz im Zustande vollkommener Reinheit zu solcher Umwandlung 1000 C. C. einer Lösung von übermangansaurem Kali, worin genau 1 Gewichtstheil (oder 1000 Milligramme) von dem Salze enthalten ist.

Behufs Ausführung des Versuchs wägt man von einer zerriebenen grössern Menge des fraglichen Blutlaugensalzes 5 Grmm. ab, löst diese in 100 C. C. Wasser auf, macht die Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure (6–7 Grmm. von der offic. verdünnten Säure) sauer und verdünnt nachträglich mit noch soviel Wasser, dass das Volum des Ganzen 500 C. C. betrage. Von dieser Mischung giebt man in eine mehr tiefe als weite Porzellanschale 20 C. C. (200 Milligrmm. vom Blut-

laugensalz enthaltend), fügt noch 200—250 C. C. Wasser und darauf aus einer in Zehntel-C. C. getheilten Bürette unter Umrühren mit einem Glasstabe von der titrirten Lösung des übermangansauren Kalis hinzu, bis die ursprünglich reine blassgelbe Farbe in eine rothgelbe übergegangen ist, oder bis ein von mehreren auf einer weissen Porzellanfläche vertheilten Tropfen stark verdünnter Eisenchloridlösung (welche von jeder Spur Eisenchlorür frei ist) oder schwefelsaurer Eisenoxydlösung beim Berühren mit dem Glasstabe nicht mehr gebläuet wird. Man liest nun ab, wieviel Zehntel-C. C. von der rothen Flüssigkeit zur Erreichung dieses Zweckes verbraucht worden, und erfährt durch Multiplication mit 1,3363 die entsprechende Menge reinen Blutlaugensalzes in Milligrammen ausgedrückt. Sind jene 200 Milligrmm. (oder 0,200 Grmm.) des fraglichen Blutlaugensalzes reines Kalium-Eisencyanür gewesen, so wird die zu dessen Ueberführung in Kalium-Eisencyanid verbrauchte Lösung von übermangansaurem Kali sehr nahe 150 Zehntel-C. C. (oder 15 C. C.) betragen haben, folglich $150 \times 1,3363$ (oder $15 \times 13,363$) = 200. Hätte man dagegen nur 136 Zehntel C. C. verbraucht, so ist $136 \times 1,3363$ (oder $13,6 \times 13,363$) = 181,736, und es sind somit in 200 Gewichtstheilen des fraglichen Blutlaugensalzes 18,26 Gewichtstheile oder etwas über 9% fremde Salze enthalten. — Die Prüfung selbst kann behufs der Controle leicht noch mehrmals wiederholt werden, da zu je einem Versuche doch nur $\frac{1}{25}$ von der Lösung in Anwendung kommt. Auch ist es gut, um durchaus sicher zu gehen, durch einen Versuch mit reinem Kalium-Eisencyanür den Titer des Reagens zu controliren und, wenn sich eine Abweichung in Folge der längeren Aufbewahrung ergibt, diese in Rechnung zu bringen.

Kalium ferro-cyanatum rubrum.

(Kalium ferrico-cyanatum, Ferrikalium cyanatum, Cyanetum ferrico-kalicum. Kalium-Eisencyanid, Ferridecyan-Kalium, rothes Blutlaugensalz, Gmelin'sches Salz.)



Glänzende, rubinrothe, durchscheinende prismatische Krystalle, welche zerrieben ein orangegelbes Pulver geben, oder gelbrothes krystallinisches Pulver; in Wasser reichlich löslich zu einer, wenn concentrirt, tief röthlichgelben, wenn verdünnt, mehr citrongelben Flüssigkeit, welche auch bei sehr grosser Verdünnung durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol) tiefblau gefärbt wird, nicht aber durch eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, wofern diese letztere völlig frei ist von Eisenoxydul, und das betreffende Präparat auch keine Spur von gelbem Blutlaugensalz beigemischt enthält.

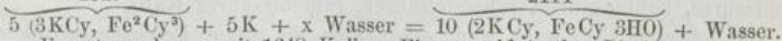
Charakteristische Kennzeichen.

Das im Handel in Gestalt eines gelbrothen krystallinischen Pulvers vorkommende Präparat enthält sehr häufig nicht ganz unbedeutende Mengen fremder Salze, welche natürlicher Weise dessen Werth in dem Maasse vermindern. Die Erforschung des Betrags solcher Beimengung kann ganz in derselben Weise wie beim gelben Blutlaugensalz geschehen, nachdem man das fragliche rothe Salz in gelbes übergeführt hat. Diese Ueberführung wird am bequemsten mittelst Natrium bewirkt, welches man in der Form von Natriumamalgam (etwa $\frac{1}{50}$ Natrium enthaltend, vgl. u. Natrium Anm.) anwendet. Der Vorgang bei dieser Reduction wird durch nachstehende Gleichung veranschaulicht, worin der Einfachheit wegen als reducirendes Mittel Kalium anstatt Natrium gesetzt ist:

Quantitative Prüfung.

1648

2114



Es entsprechen somit 1648 Kalium-Eisencyanid (rothes Blutlaugensalz) 2114 Kalium-Eisencyanür (gelbem Blutlaugensalz) folglich $3,9 = 5$.

Bei Ausführung der Probe löst man in einem Setzkölbchen $\frac{3,9}{5}$ Gramme oder 78 Centigramm. des fraglichen rothen Salzes in der 10fachen Menge Wasser auf, giebt dazu in kleinen Antheilen 3—4 Grmm. oder soviel von dem Amalgam als erforderlich, um die Reduction zu vollenden, und schüttelt dabei um, bis alles Quecksilber regenerirt ist. Dass die Reduction vollendet ist, erkennt man zunächst

an der blassgelblichen Farbe der vorher tief röthlichgelb gefärbten Flüssigkeit und weiter, indem man mittelst des Rührstabes einen Tropfen von der Mischung mit einem von den auf einer weissen Untertasse vertheilten Tropfen einer Auflösung von reinem Chlorzink oder schwefelsaurem Zinkoxyd zusammenbringt. Die entstehende Trübung muss rein weiss und ohne allen Stich in das Bräunlichgelbe sich zeigen. Die also gewonnene Flüssigkeit wird nach geschehener Ansäuerung mit verdünnter Schwefelsäure auf 100 C. C. verdünnt und damit genau in der Weise verfahren wie S. 220 bei Prüfung eines rohen gelben Blutlaugensalzes angegeben, die Anzahl der verbrauchten Zehntel-C. C. des Reagens aber anstatt mit 1,3363 mit 1,04172 multiplicirt (denn $\frac{1648}{1582} = 1,04172$). Das Product ergibt die entsprechende Menge reinen Kalium-Eisencyanids in $\frac{3900}{25} = 156$

Milligramm. von dem fraglichen rothen Blutlaugensalze. Bei vollkommen reinem Kalium-Eisencyanid und genau titrirter Lösung des übermangansäuren Kalis würde der Aufwand an letzterer sehr nahe 150 Zehntel-C. C. betragen. Bei einem Aufwand von nur 136 Zehntel-C. C. würde der Gehalt $136 \times 1,04172 = 141,67$ Milligramme betragen, das fragliche Salz somit an 7% fremde Substanzen enthalten. Die Prüfung kann sicherheitshalber noch 1–2mal wiederholt werden, da zu einer Probe nur $\frac{1}{5}$ von der Lösung in Verwendung kommt, auch kann durch einen Versuch mit reinem Kalium-Eisencyanid der Titer des Reagens controlirt werden.

Kalium iodatum.

(Iodetum kalicum, false Kali hydroiodicum. Jodkalium, Kaliumjodür, fälschlich Jodkali und jodwasserstoffsäures Kali.)

$$\begin{array}{c} \text{K} \quad \text{J} \\ 39,2 + 127 = 166,2. \end{array}$$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisse, glänzende, durchscheinende oder auch porcellanartig matte würfelige Krystalle, gewöhnlich etwas feucht erscheinend, oder weisse Stängel von der Dicke eines Gänsekiels (Kalium iodatum fusum s. in bacillis). Ein Körnchen davon in einem trockenen schmalen Reagircyylinder mit etwas saurem schwefelsauren Kali erhitzt, entwickelt sofort violette Dämpfe, oder mit einigen Tropfen Chlorwasser in Berührung gebracht und dann mit wenig Chloroform oder Schwefelkohlenstoff geschüttelt, ertheilt diesen eine prächtige carmoisin- oder violettrothe Farbe, welche besonders nach weiterem Zusatze von Wasser sehr deutlich hervortritt.

Allgemeine Prüfung.

a. Wasser und Weingeist: man zerreibt eine grössere Menge (etwa 30 Grmm.) von den Krystallen in einem Porzellanmörser zu grobem Pulver, nimmt von diesen 4–5 Grmm. (bei dem geschmolzenen Präparate ist eine solche vorgängige Vermengung nicht nothwendig und man kann dasselbe unmittelbar zur Prüfung verwenden), übergiesst in einem kleinen Setzkolben mit gleichviel (4–5 C. C.) reinem Wasser und schüttelt — es muss sich vollständig und klar lösen, die Lösung auch beim Vermischen mit dem sechsfachen Volum höchstrectificirten Weingeistes weder Trübung noch Fällung erleiden. Gegenfalls enthält das Präparat irgend welche fremde, in Wasser oder Weingeist weniger lösliche salzige Einnengungen (jodsaures, kohlen-saures, schwefelsaures, salpetersaures Kali).

Specielle Prüfung.

In letzterem Falle kann, wenn erforderlich, die nähere Beschaffenheit dieser Einnengungen folgendermaassen ermittelt werden. Man verschliesst das Gefäss mit einem Korke, stellt es durch einige Zeit bei Seite, giesst die überstehende Flüssigkeit auf ein kleines Filter ab, giebt auf den Rückstand abermals von demselben Weingeist, giesst ab und wiederholt dieses noch 1–2mal (durch Verdunstlassen des weingeistigen Filtrats in einem tarirten Becherglase kann das darin enthaltene Jodkalium wieder gewonnen und nöthigenfalls dem Gewichte nach bestimmt werden). Der mit Weingeist wohl ausgesüsste Rückstand wird hierauf

mit heissem destillirten Wasser aufgenommen und die Lösung in nachstehender Weise näher geprüft:

α. auf jodsaures Kali: man giebt einige Tropfen von der Lösung in einen Reagireylinder, fügt ein wenig dünnen Stärkekleister (s. S. 82), darauf 1—2 Tropfen officinelle verdünnte reine Schwefelsäure hinzu, schüttelt und lässt nun Schwefelwasserstoffwasser tropfenweise zutreten, oder man giebt etwas von einer Lösung von schwefelsaurem Morphin hinzu — eine bald oder nach einiger Zeit stattfindende violette oder blaue Färbung giebt die Gegenwart von Jodsäure zu erkennen. — Die Anwesenheit von jodsaurem Kali im Jodkalium kann auch unmittelbar erkannt werden, wenn man etwas von dem letztern in Wasser löst, zu dieser Lösung etwas Stärkekleister giebt und hierauf verdünnte Schwefelsäure hinzutröpfelt — bei Abwesenheit von Jodsäure bleibt die Mischung farblos, gegenfalls färbt sich dieselbe mehr oder weniger violett oder blau (es wird nämlich durch Wirkung der Schwefelsäure gleichzeitig aus dem Jodkalium Jodwasserstoff erzeugt und aus dem jodsauren Kali Jodsäure frei, und beide auf einander reagierend rufen die Ausscheidung von Jod hervor, daher auch bei dem obigen Versuche anstatt des Schwefelwasserstoffwassers u. s. w. eine verdünnte Lösung von Jodkalium, welche mit angesäuertem Stärkekleister versetzt worden und dabei ungebäuert geblieben ist, benutzt werden kann);

β. auf kohlenensaures Kali: man prüft die Lösung mit Curcumapapier — bei Anwesenheit von kohlensaurem Kali wird das Papier stark gebräunt; oder man lässt einige Tropfen reine Salzsäure in die Lösung fallen — bei Anwesenheit von kohlensaurem Kali werden Gasblasen entwickelt. — Die Prüfung von Jodkalium auf kohlenensaures Kali kann auch unmittelbar mittelst Kalkwassers geschehen. Jodkalium, welches frei ist von kohlensaurem Kali, lässt Kalkwasser ungetrübt, gegenfalls tritt eine weisse Trübung ein;

γ. auf schwefelsaures Kali: man versetzt die vorstehende salzsaure Mischung mit einigen Tropfen verdünnter Chlorbaryumlösung — bei Gegenwart von Schwefelsäuresalz entsteht eine reichliche weisse Trübung. — Die Prüfung auf Schwefelsäuresalz mittelst Chlorbaryumlösung kann übrigens auch unmittelbar mit der Lösung des fraglichen Jodkaliums nach vorgängiger Ansäuerung derselben durch etwas verdünnte reine Salzsäure vorgenommen werden;

δ. auf Salpetersäuresalze: man vermischt die vorstehende Mischung (γ) mit einem gleichen Volum gesättigter Eisenvitriollösung und lässt dann reine concentrirte Schwefelsäure langsam hineinfließen, so dass dieselbe zu unterst sich ansammelt. — bei Gegenwart eines Salpetersäuresalzes wird an der Scheidegrenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten eine dunkelfarbige Zone zum Vorschein kommen. — Diese Probe kann nicht unmittelbar mit der Jodkaliumlösung vorgenommen werden, weil hierbei Jod abgeschieden wird, dessen dunkle Farbe die Wahrnehmung der Salpetersäurereaction hindert, es muss daher, wenn man diese Probe anstellen will, zunächst das Jodkalium in obiger Weise (α) abgeschieden, oder das Jod in nachstehender Weise entfernt werden: Man wägt in einem Porzellanschälchen 3 Decigrmm. von dem zerriebenen Salze, dann ebensoviel schwefelsaures Silberoxyd ab, zerreibt mit etwas Wasser wohl unter einander, filtrirt vom Jodsilber ab, versetzt das Filtrat zunächst mit concentrirter Eisenvitriollösung und darauf behutsam mit reiner concentrirter Schwefelsäure.

Eine andere unmittelbare Prüfung des Jodkaliums auf einen Gehalt an Salpetersäuresalz, welche aber nur bei Abwesenheit von Jodsäure anwendbar ist, besteht in Folgendem: man säuert etwas dünnen Stärkekleister mit einigen Tropfen officineller verdünnter reiner Schwefelsäure an, fügt dann etwas von der Auflösung des fraglichen Jodkaliums hinzu, rührt mit einem Glasstabe um und senkt dann in die ungebäuert gebliebene (bei Abwesenheit von jodsaurem Kali) Mischung einen blanken Streifen Zinkblechs ein — bei Abwesenheit von Salpetersäure findet auch jetzt keine Bläuung statt, im Gegenfalle wird aber eine solche von dem Metalle aus sehr bald wahrnehmbar.

b. Salpetersaures Silberoxyd: man löst 1—2 Decigrmm. von dem zerriebenen Salze in ungefähr der 60fachen Menge (6—12 C. C.) reinen Wassers auf, fügt dazu reichlich ebensoviel in Wasser gelöstes salpetersaures Silberoxyd zu, schüttelt, macht die trübe Mischung mit Salmiakgeist stark alkalisch, schüttelt abermals, filtrirt und versetzt das

klare Filtrat mit reiner Salpetersäure in geringem Ueberschusse — es darf keine Fällung und höchstens nur eine schwache Opalisirung (insofern als Jodsilber in Aetzammoniak nicht absolut unlöslich ist) eintreten. Gegenfalls ist das Präparat chlorkalium- oder bromkaliumhaltig, und der durch Salpetersäure in letzter Instanz bewirkte weisse Niederschlag ist Chlor- oder Bromsilber.

Prüfung
auf Brom-
kalium.

Um über letzteres zu entscheiden, sammelt man den Niederschlag in einem Filter, süssst mit Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, bringt ihn dann, nachdem man das Filter mittelst eines Glasstabes durchstochen, mittelst der Spritzflasche in einen Reagireylinder, lässt absetzen, giesst das Wasser soweit wie thunlich ab, giebt hierauf gutes Chlorwasser zu und schüttelt. War der Niederschlag Chlorsilber, so bleibt die Flüssigkeit unverändert; war es Bromsilber, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und ertheilt damit geschütteltem Chloroform oder Aether eine gelbe Farbe (vgl. S. 21, Anm.)

Eine andere unmittelbare Prüfung des Jodkaliums auf einen Gehalt an Bromkalium ist folgende: man löst von dem zerriebenen Salze in Wasser auf, fügt unter Schütteln von einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und darauf wässrige schwefelige Säure bis zum Vorwalten des Geruchs hinzu. Das Jod wird hierbei als Kupferjodür (Cu^2J) abgeschieden. Man filtrirt, verjagt durch Aufkochen alle überschüssige schwefelige Säure, lässt erkalten, fügt etwas Chlorwasser, dann Aether oder Chloroform hinzu und schüttelt. Das bei Vorhandensein von Bromkalium in letzter Instanz frei gemachte Brom geht in die genannten Lösungsmittel über und färbt dieselben gelb. — Wird die vorstehende Prüfung mit einer abgewogenen Menge (1–2 Grmm.) von dem fraglichen Jodkalium ausgeführt, das abgeschiedene Kupferjodür in einem doppelten Filter, von je gleicher Schwere, gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und gewogen, so kann daraus durch Division mit 1,1456 sehr annähernd die entsprechende Menge reinen Jodkaliums ermittelt werden (nämlich: $\frac{\text{Cu}^2\text{J} = 190,4}{\text{KJ} = 166,2} = 1,1456$, folglich $\frac{x\text{Cu}^2\text{J}}{1,1456} = x\text{KJ}$.)

Ander-
weitige all-
gemeine
Prüfung.

Auch die Prüfung mit salpetersaurem Silberoxyd, wenn sie mit einer genau abgewogenen Menge des zerriebenen und ausgetrockneten Salzes ausgeführt wird, kann dazu dienen, von vornherein das Unverfälschtsein oder Verfälschtsein eines käuflichen Jodkaliums im Allgemeinen festzustellen. Zu diesem Behufe wird das Salz (10 Decigrmm.) in einem Becherglase mit der 30fachen Menge (30 C. C.) reinen Wassers gelöst, die Lösung durch ein wenig reine Salpetersäure angesäuert und mit Höllensteinlösung gefällt. Man sammelt den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere, süssst mit Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet dann bei 100°C . oder etwas darüber gut aus und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Das Gewicht des Niederschlages muss sehr nahe 14,15 Decigrmm. betragen, denn

$$\frac{\text{KJ}}{166} : \frac{\text{AgJ}}{235} = 10 : 14,15.$$

Erheblich mehr deutet auf beigemengtes Brom- oder Chlorkalium, erheblich weniger auf Beimengung von Salzen, welche bei Gegenwart freier Salpetersäure Höllensteinlösung nicht fällen. — Hat man eine titrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vorräthig, so z. B. die S. 29 erwähnte Lösung, worin in 100 Gewichtsth. 6,3 Gewichtsth. oder in 100 C. C. 6,3 Grmm. reinen Höllensteins enthalten sind (deren Aeq. folglich = 2698,4 denn $6,3 : 100 = 170 : 2698,4$), so kann man in viel kürzerer Zeit zu gleichem Resultate gelangen, indem man nicht das Gewicht des Niederschlages, sondern die zur vollständigen Ausfällung erforderliche Menge der Höllensteinlösung feststellt. 10 Decigrmm. reines trockenes Jodkalium, wie oben angegeben in Wasser gelöst und mit verdünnter reiner Salpetersäure angesäuert, erfordern zur Ausfällung nahezu $10\frac{1}{4}$ Decigramme (oder 102,4 Centigrmm.) Höllenstein oder 162 Decigrmm. oder 162 Zehntel-C. C. von der genannten Höllensteinlösung, denn

$$\frac{\text{KJ}}{166} : \frac{\text{AgONO}^s}{170} \text{ (oder 2698,4 Lösung) } = 10 : 10,24 \text{ (oder 162 Lösung).}$$

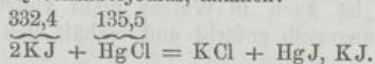
Erheblich mehr oder weniger führt zu gleichem Schlusse wie oben.

Hat sich nun auf die eine oder die andere Weise ein Verfälschtsein des Jodkaliums ergeben und man wünscht den Betrag desselben festzustellen, so kann dies unter Anwendung von salpetersaurem Silberoxyd auf die Art geschehen, dass man mit einer neuen abgewogenen Probe des Salzes in gleicher Art operirt, den Silberniederschlag, wie oben unter b angegeben, innerhalb der Mischung selbst mit einem Uebermaasse von Salmiakgeist versetzt und schüttelt, sodann in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere sammelt, mit verdünntem Salmiakgeist aussüsst, bei 100° C. oder etwas darüber trocknet und wägt. Das gefundene Gewicht mit 0,7064 multiplicirt oder durch 1,416 dividirt, ergiebt als Product die entsprechende Menge Jodkalium (denn

$$\frac{KJ = 166}{AgJ = 235} = 0,7064, \text{ folglich } 235 \times 0,7064 = 166 \dots, \text{ ferner:}$$

$$\frac{AgJ = 235}{KJ = 166} = 1,416, \text{ folglich } \frac{235}{1,416} = 165,96 \dots.$$

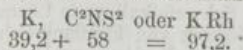
Noch eine andere von Marozeau angegebene allgemeine Prüfungsweise des Jodkaliums auf fremde Salze überhaupt ist folgende: man löst in einem passenden Kölbchen 5 Decigrmm. von dem vollkommen trockenen zerriebenen Salze in 150 C. C. Wasser auf und setzt dazu unter stetem Schütteln von einer Auflösung von 2 Decigrmm. Quecksilberchlorid in 100 C. C. Wasser allmähig zu — die anfangs entstehende röthlichgelbe Trübung muss bis zuletzt beim Umschütteln vollständig verschwinden. Verschwindet zu irgend einem Zeitpunkte, noch bevor alle Quecksilberchloridlösung zugesetzt worden, auch nach längerem Schütteln die Trübung nicht vollständig, so ist dem Jodkalium ein fremdes Salz beigemischt und zwar um so mehr davon, je früher die dauernde Trübung eintritt. — Diese Prüfung beruht darauf, dass beim Eintropfen von aufgelöstem Quecksilberchlorid in aufgelöstes Jodkalium in den angegebenen Verhältnissen Chlorkalium und Quecksilberjodid entstehen, welches letztere von dem unzersetzt gebliebenen Jodkalium aufgelöst erhalten wird und zwar durch Bildung eines in dieser Verdünnung noch löslichen Kalium-Quecksilberjodids, nämlich:



Beträgt nun die Menge des Jodkaliums weniger als den obigen Verhältnissen entspricht, was z. B. der Fall ist, wenn in den in Anwendung genommenen 5 Gewichtstheilen etwas von einem andern Salze in nicht unerheblicher Menge sich befindet, so kann nicht alles Quecksilberjodid aufgelöst erhalten werden, und es sondert sich eine entsprechende Menge rothes Pulver ab, vorausgesetzt nämlich, dass beide Lösungen in dem angegebenen Grade der Verdünnung bereitet seien, da in der concentrirteren Lösung allerdings eine jodquecksilberreichere Verbindung existiren kann.

Kalium rhodanatum.

(Rhodanetum kalieum, Kalium sulfo-cyanatum, Kali anthrazothionicum. Rhodankalium, Kaliumrhodanür, Schwefelecyanalkalium, anthrazothionsaures Kali.)



Farblose, säulen- oder nadelförmige sehr hygroskopische Krystalle, daher gewöhnlich feucht erscheinend, geruchlos, von kühlend salzigem Geschmacke, in Wasser unter starker Abkühlung sehr reichlich löslich. Die wässrige Lösung darf durch Weingeist nicht getrübt werden, ruft beim Eintropfen in stark verdünnte Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung eine blutrothe Färbung hervor, welche durch Salzsäure nicht verschwindet (nächster Unterschied von Essigsäure- und Ameisensäuresalzen); in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht beim Zusatze von aufgelöstem Rhodankalium ein schwarzer Niederschlag, welcher beim Hinzu-

Duflos, Handbuch der chemischen Analyse.

Allgemeine
Prüfung
nach Marozeau.

Charakteristische
Kennzeichen.

fügen von Zinnchlorürlösung weiss wird, in Kupferrhodanür ($\text{Cu}^2 \text{ Rh}$) übergehend.

Kalium sulfuratum*).

(Hepar sulphuris. Schwefelkalium, Schwefelleber.)

Es sind von diesem Präparate zwei Arten officinell, nämlich:

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

a. Kalium sulfuratum purum s. pro usu interno (Schwefelleber aus reinen Materialien bereitet). Blassgelbes grobes Pulver, nach Schwefelwasserstoff riechend, in 3—4 Th. Wasser leicht und vollständig löslich zu einer orangegelben alkalischen Flüssigkeit, welche beim Zusetze einer verdünnten Säure reichlich Schwefelwasserstoff ausgiebt unter Abscheidung eines weissen Niederschlages (Schwefelmilch). Es enthält ausser Schwefelkalium (meist Dreifach-Schwefelkalium = KS^3) noch unterschwefelig-saures, schwefeligs-saures, schwefelsaures und wohl auch noch unzersetztes kohlen-saures Kali. Beim Vermischen der gesättigten wässrigen Lösung mit starkem Weingeist geht das Schwefelkalium allein in den Weingeist über, und letztere Salze werden theils krystallinisch, theils als syrupige Salzlösung abgeschieden.

b. Kalium sulfuratum crudum s. pro usu externo s. pro balneo. Es ist ein ähnliches Präparat wie das Vorhergehende, nur mit Anwendung roher Materialien (roher Schwefel und rohes kohlen-saures Kali) und eiserner Schmelzgefässe (die Ph. austr. schreibt auch hier die Anwendung eines Porzellantieglens vor, was wohl je kaum geschehen dürfte) bereitet. Es erscheint in Folge eines Gehalts an Schwefeleisen gelblichgrün gefärbt, ist auch in Wasser nicht vollständig löslich. Die filtrirte Lösung ist orangegelb gefärbt und verhält sich gegen Säuren, wie unter a angegeben.

Das Zutreffen dieser Verhältnisse bezeugt hinreichend die richtige Beschaffenheit beider Präparate, von denen das erstere für innere und äussere, das zweite ausschliesslich für äussere Anwendung (meist zu Bädern) bestimmt ist. In lose verschlossenen Gefässen längere Zeit aufbewahrt, nehmen beide Präparate Sauerstoff aus der Luft auf und werden ganz unbrauchbar, was sich aus der weisslichgrauen Farbe und dem Nichtauftreten von Schwefelwasserstoffgas beim Zusammenbringen mit einer verdünnten Säure ergibt.

Das Trisulfuretum potassicum aqua solutum der Ph. Gall. wird bereitet durch Auflösen von roher Schwefelleber in der geringsten Menge Wasser, Filtriren und Verdünnen des Filtrats bis zum spec. Gew. = 1,26. Es enthält nahehin $\frac{1}{2}$ seines Gewichtes Schwefelkalium in Lösung. — Dieselbe Pharmakopie hat auch eine gesättigte Auflösung von Fünffach-Schwefelkalium (Quinti-sulfuretum potassicum liquidum s. Kalium quinquies sulfuratum solutum) aufgenommen und lässt dieselbe durch Digestion von 1 Th. sublimirten Schwefel mit 3 Th. Aetzkallilauge von 1,32 specif. Gew. bereiten. Das specif. Gewicht ist 1,38 und der Gehalt an Fünffach-Schwefelkalium beträgt nahehin die Hälfte des eigenen Gewichtes, ausserdem ist es auch reich an unterschwefelig-saurem Kali, welches durch Weingeist als concentrirte wässrige Lösung abgeschieden wird.

*) Der Name Kalium sulfuratum, obwohl von wissenschaftlichem Klange, ist doch in den betreffenden Fällen nichts weniger als richtig, da das Präparat, in der alten hergebrachten Weise dargestellt, zwar Schwefelkalium (d. h. eine unbestimmte Schwefelungsstufe von Kalium) als wesentlichen Gemengtheil enthält, ausserdem aber noch, wie oben erwähnt,

andere Gemengtheile, besonders das rohe Präparat (b). Der alte allbekannte Name Hepar sulfuris, keine, weder wahre noch falsche, theoretische Deutung zulassend, dürfte sicherlich den Vorzug verdienen.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine verdünnte Lösung von reinem Kalihydrat (vgl. S. 209) bis zur Sättigung wird eine Lösung von Kaliumsulphydrat (KS, HS) gewonnen, welche als Reagens benutzt wird, um aus alkalischer Blei- und Zinkoxydlösung diese Metalle als Schwefelmetalle auszufällen und von anderen nicht gefällt werdenden Schwefelmetallen (Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn) zu trennen. Das Reagens ist ursprünglich farblos, nimmt aber in Berührung mit der Luft eine gelbe Farbe an, daher es auch in einem gut verschlossenen Gefässe, dessen Stöpsel mit Paraffin überstrichen (Glasstöpsel) oder getränkt (Korkstöpsel) ist.

Kalium-
Sulphydrat.

Kreosotum. (Kreosot.)

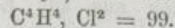
Klare, farblose oder röthlich (Steinkohlentheerkreosot) oder gelblich (Buchenholztheerkreosot) gefärbte ölige Flüssigkeit von starkem, eigenthümlichem Geruche, in Wasser untersinkend (das spec. Gew. kann nach Ph. Austr. zwischen 1,037 und 1,086 bei 20° C. schwanken), in gegen 100 Th. desselben zum grossen Theile löslich zu einer Flüssigkeit, welche blaues und rothes Lackmuspapier zunächst unverändert lässt; in verdünnter Kalilösung vollständig löslich; coagulirt Eiweiss und wirkt in hohem Grade fäulnisshemmend.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Die Kreosote des Handels sind keine homogenen Producte und auch je nach ihrem Ursprunge, aus Buchenholztheer oder aus Steinkohlentheer, in ihren besonderen Eigenthümlichkeiten (spec. Gew., Siedpunkt, chemische Reactionen) nicht übereinstimmend. Das Buchenholztheerkreosot (das ursprüngliche Kreosot von Reichenbach, dem Entdecker desselben), im Wesentlichen aus einer, einer Aethersäure ähnlichen Verbindung (wahrscheinlich und übereinstimmend mit dem Verhalten gegen eine weingeistige Kalilösung: saures guajacylsaures Xylyloxyd: $C^{18}H^{11}O$, $HO2C^{10}H^9O^3 = C^{50}H^{30}H^8$) bestehend, hat nach Reichenbach ein spec. Gew. = 1,037 bei + 20° C. (1,04 bei + 11½° nach Gorup-Besanez; 1,076 bei + 15½° nach Völkel; 1,087 bei + 20° C. nach Frisch), siedet bei 203° (anfangs 195° C. bis 203° C. steigend und dann stationär nach Frisch) und erstarrt noch nicht bei - 27° C. Es ist mit starkem Salmiakgeiste auch in der Wärme nicht mischbar, giebt in wässriger Lösung beim Zusatze einiger Tropfen aufgelösten schwefelsauren Eisenoxyds eine trübe gelbliche oder grünlichgelbe Mischung, mit Collodium eine klare, nicht gelatinirende Mischung (H. Rust), mit Salpetersäure nur wenig Pikrinsäure. — Das Steinkohlentheerkreosot besteht im Wesentlichen aus Phenol (Phenylsäure, Carbonsäure vgl. S. 35) = $C^{12}H^6O^2$, hat ein spec. Gew. = 1,06—1,07, siedet zwischen 188 und 190° C., erstarrt zuweilen schon über 0°, ist mit erwärmtem starken Salmiakgeiste mischbar, in Wasser reichlicher löslich; die wässrige Lösung giebt mit aufgelöstem schwefelsauren Eisenoxyd eine klare bläulichviolette Flüssigkeit. Es gelatinirt mit Collodium und giebt mit Salpetersäure reichlich Pikrinsäure.

Liquor hollandicus.

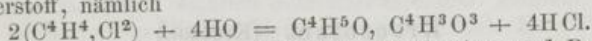
(Aethylenum chloratum. Holländische Flüssigkeit, Aethylenchlorid, Chloräthylen, Chlorelayl, Oel des ölbildenden Gases.)



Klare farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem ätherischen Geruche und stüsslichem Geschmacke; entzündlich und mit grüner sehr rauchender Flamme verbrennend, dabei Salzsäuredämpfe ausgebend, siedet bei 85° C. In Weingeist und Aether ist das Chloräthylen in jedem Verhältnisse löslich, dagegen mit Wasser nicht mischbar, darin untersinkend (spec. Gew. = 1,271 bei 0°, = 1,256 bei 12° C., schwimmt daher auf offic. kohlen-

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

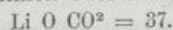
saurer Kalilösung), ohne an Volum merklich abzunehmen (Abwesenheit von Weingeist) und ohne dem Wasser eine saure Reaction zu ertheilen (Abwesenheit von freier Salzsäure). Durch reine concentrirte Schwefelsäure erleidet das reine Präparat keine Färbung, weder unmittelbar, noch wenn es darüber abdestillirt wird. Mit einer weingeistigen Kalilösung gelind erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in warmes Wasser, tritt Zersetzung ein, es wird Chlorkalium abgeschieden und gasförmiges gechlortes Aethylen = $C^2 \frac{H^2}{Cl}$ (welches auch als Chloracetyl = $C^2 H^3, Cl$ bezeichnet wird) entweicht. Mit Wasser bedeckt dem Sonnenlichte ausgesetzt, liefert es unter Theilnahme von Wasserelementen essigsäures Aethyloxyd (Essigäther) und Chlorwasserstoff, nämlich



Dieses gesammte Verhalten bekundet die Identität und Reinheit des Präparats und lässt es von andern ähnlichen Körpern, so vom Chloroform (vgl. S. 128) und dem Aran'schen Aether oder gechlorten Aethylchlorür (vgl. S. 58) unterscheiden, welche wohl zuweilen dafür ausgegeben werden.

Lithion carbonicum.

(Lithium oxydatum carbonicum, Carbonas lithicus. Kohlensaures Lithion oder Lithiumoxyd.)



Erkennung
und
Prüfung.

Lockerer, weisses, geruchloses Pulver; wird etwas davon auf das vorher mit verdünnter Salzsäure benetzte Ohr des Platindraths gebracht und letzteres dann in die Flamme der Weingeistlampe gehalten, so erscheint die Flamme prachtvoll carmoisinroth gefärbt. In einem Reagir-cylinder mit der 100fachen Menge Wasser übergossen und erwärmt, muss es vollständig gelöst werden zu einer Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt, verdünnte Schwefelsäure nicht trübt und beim Zutropfen von Salzsäure bis zur sauren Reaction Gasblasen entweichen lässt. Wird die salzsaure Lösung in einem Becherglase bis nahe zur Trockene verdunsten gelassen und der Rückstand hierauf mit höchstrectificirtem Weingeiste übergossen, so wird derselbe gelöst, da das Chlolithium in Weingeist sehr löslich ist, was mit dem Chlorkalium und Chlornatrium nicht in gleichem Maasse der Fall ist. Wird die weingeistige Lösung in ein Porzellanschälchen ausgegossen und entzündet, so erscheint die Flamme schön roth gefärbt, welche Färbung besonders gegen das Ende und beim Umrühren sehr intensiv hervortritt. — Wird der Rückstand nach dem Verlöschen und Erkalten des Schälchens in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung, wenn nöthig, filtrirt und mit einer Auflösung von phosphorsaurem Natron versetzt, so zeigt sich sogleich keine Trübung, wohl aber beim Zusatz von Salmiakgeist. Der Niederschlag ($3LiO, PO^5$) ist krystallinisch, in Salzsäure leicht löslich; diese Lösung erfährt durch Schwefelwasserstoff keine Reaction.

Diese Verhältnisse reichen aus zur Erkennung des kohlensauren Lithions und zur Feststellung seiner hinreichenden Reinheit. Es wird in der Medicin zuweilen als harnsäurehaltige Concremente lösendes Mittel benutzt.

Lithion
citricum.

Ph. Brit. hat auch citronsaures Lithion (Lithiae Citras s. Lithion citricum) = $3 LiO, Ci = 210$ aufgenommen. Es soll bereitet werden durch Eintragen von 5 Th. kohlensaurem Lithion in eine warme Lösung von 9 Th. krystallisirter Citronensäure in der fünffachen Wassermenge, Abdunsten der Lösung im Wasser-

bade bis zur Consistenz einer zähen Masse, darauf vollständiges Eintrocknen im Luftbade bei 112° C. Die trockene Masse wird dann schnell zu Pulver zerrieben und letzteres in einem gut zu verschliessenden Gefässe aufbewahrt. — Es ist ein amorphes weisses Pulver, sehr hygroskopisch, an der Luft zerfliesslich, in Wasser ohne Rückstand löslich zu einer Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoffwasser, Auflösungen von saurem weinsauren Natron und metantimonsaurem Kali keine Fällung erleidet. Wird etwas von der wässerigen Lösung durch Chlorcalciumlösung ausgefällt, die trübe Mischung filtrirt und das Filtrat bis zum Kochen erhitzt, so tritt abermals eine Trübung ein. Lässt man nun das trübe Gemisch erkalten, filtrirt von Neuem und erhitzt das Filtrat abermals bis zum Kochen, so trübt es sich von Neuem (Nachweis der Citronensäure). Wird etwas von dem Präparate in einem Porzellanschälchen allmählig immer stärker erhitzt, damit fortgefahren, bis die Verkohlung vollendet ist, der Rückstand mit etwas Weingeist, dem 1—2 Tropfen Salzsäure zugesetzt worden, aufgenommen und dieser dann angezündet, so erscheint die Flamme carmoisinroth gefärbt, besonders gegen das Ende (Nachweis des Lithions).

Magnesia.

(Magnesia usta, Magnesium oxydatum, Oxydum magnesium, Magnesiumoxyd, Magnesia, Bittererde, Talkerde.)

MgO = 20.

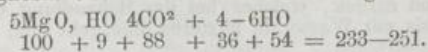
Sehr lockeres weisses Pulver; beim Erhitzen einer Probe in einem trockenen Reagircylinder über der Weingeist- oder Gaslampe bis zum Glühen keine Farbeänderung erleidend; nach vorgängigem Zerrühren mit Wasser in einem Reagircylinder in erwärmte verdünnte Schwefelsäure eingetragen ohne Aufbrausen (Abwesenheit von Kohlensäure) vollständig löslich (Abwesenheit von alkalischen Erden). Diese einen Säureüberschuss enthaltende Lösung darf durch gutes Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Trübung erfahren, und zwar weder vor, noch bei nachträglichem Zusatze von Aetzammoniak zu der schwefelwasserstoffhaltigen Mischung bis zur alkalischen Reaction (Abwesenheit von Schwermetalloxyden), und in letzter Instanz auch nicht durch wenig von einer Kleesäurelösung (Abwesenheit von Kalk); bei abermaligem Zusatze von Ammoniak und etwas aufgelöstem phosphorsauren Natron tritt aber sogleich eine weisse Fällung (phosphorsaure Ammon-Magnesia) ein, welche für Magnesia charakteristisch ist.

Erkennung
und
Prüfung.

Die jüngste österreichische Pharmakopöe hat sehr zweckmässig eine Mischung aus 7 Th. gebrannter Magnesia und 50 Th. Wasser, worin die Magnesia allmählig in Magnesiahydrat übergeht, aufgenommen. Die genannte Pharmakopöe belegt das Präparat mit dem curiosen Namen Magnesium hydro-oxydatum, anstatt Magnesium oxydatum hydricum in aqua oder kürzer Magnesia hydrica in aqua, oder noch kürzer Lac Magnesia (Magnesiamilch).

Magnesia hydrico-carbonica.

(Magnesia alba, Hydrocarbonas magnesiæ, Magnesium carbonicum hydro-oxydatum Ph. Austr. Weisse Magnesia, hydratisch-kohlensaure Magnesia oder auch kohlensaure Magnesia schlechthin.)



Sehr leichte, blendend weisse, leicht zerreibliche lockere Massen oder, wenn zerrieben, sehr lockeres weisses Pulver*); in Wasser nicht löslich, leicht löslich bei allmähligem Zutropfen von verdünnter reiner Schwefelsäure unter starkem Aufbrausen zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sogleich nicht durch kohlensaures Ammon allein, wohl aber bei nach-

Erkennung
und

herigem Zusatze von wenig Phosphorsäure oder aufgelöstem phosphorsauren Natron gefällt wird.

Prüfung.

a. Wasser: man übergießt in einem kleinen Kolben 1 Grmm. von dem Pulver mit 25—30 Grmm. (25—30 C. C.) destillirtem Wasser, schüttelt eine kurze Weile, lässt dann absetzen und filtrirt die überstehende Flüssigkeit ab. Das Filtrat darf Curcumapapier nicht bräunen, Chlorbaryumlösung, wozu ein Tropfen Salzsäure zugesetzt worden, nicht trüben und beim Verdunsten in einem Becherglase oder in einer Silber- oder Platinschaale keinen oder nur einen sehr unerheblichen Rückstand hinterlassen.

b. Schwefelsäure: zu dem Rückstande im Kolben giebt man von Neuem etwas Wasser, erwärmt und fügt dann tropfenweise verdünnte reine Schwefelsäure bis zur sauren Reaction hinzu. — Die Lösung muss vollständig vor sich gehen und die Flüssigkeit vollkommen klar oder doch nur sehr unbedeutend trübe erscheinen, durch eine geringe Spur Kieselsäure veranlasst.

c. Schwefelammonium: in die klare oder, wenn nöthig, klar filtrirte schwefelsaure Flüssigkeit (b) wird zunächst Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen (es darf keine Trübung eintreten), und darauf kohlen-saures Ammon bis zur alkalischen Reaction hinzugegeben — es darf auch jetzt keine Trübung sich zeigen. Eine grünliche Trübung würde auf Eisengehalt, eine blassröthliche auf Mangengehalt, eine weisse Trübung, welche beim Hinzufügen von Salmiaklösung nicht verschwindet, auf Zinkgehalt hinweisen (könnte aber auch durch vorhandene Phosphorsäure oder Arsensäure verursacht sein).

d. Oxalsaures Ammon: die bei der vorhergehenden Prüfung klar gebliebene oder, wenn nöthig, klar filtrirte Mischung wird mit etwas aufgelöstem oxalsauren Ammon versetzt — das Gemisch muss klar bleiben oder, wenn eine Trübung eintritt, so muss diese beim Zusatze von Salmiaklösung sofort wieder verschwinden, gegenfalls ist das Präparat kalkhaltig.

*Magnesia
carbonica
ponderosa.*

*) Die Ph. Brit. unterscheidet zwei Arten von *Magnesia carbonas* oder hydratischer kohlen-saurer *Magnesia*, nämlich: a. *Magnesiae carbonas levis*, mit dem obigen Präparate übereinstimmend, und b. *Magnesiae carbonas ponderosus*. Zur Gewinnung dieses letztern Präparats werden 10 Th. Bittersalz und 12 Th. krystallisirtes kohlen-saures Natron, jedes für sich, in 20 Theilen siedendem destillirtem Wasser gelöst, die Lösungen filtrirt, dann vermischt und die Mischung im Sandbade vollständig eingetrocknet. Der salzige Rückstand wird mit 40 Theilen destillirtem Wasser eine halbe Stunde lang digerirt, darauf auf ein Seihetuch gebracht, der Niederschlag mit destillirtem Wasser ausgewaschen und endlich bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. — Es ist ein weisses dichtes körniges Pulver, welches bei gleichem Gewichte kaum den dritten Theil an Raum als das vorhergehende einnimmt. Beim Glühen hinterlässt es eine gleichweise dichte und körnige gebrannte *Magnesia*, welche in der Ph. Brit. ebenfalls neben einer *Magnesia levis* aufgenommen ist. — War der *Magnesia*-niederschlag nicht ausserordentlich lang ausgewaschen worden, so hält derselbe kohlen-saures Natron zurück, welches bei der Behandlung der daraus bereiteten gebrannten *Magnesia* mit Wasser in letzteres übergeht und dann leicht erkannt werden kann.

Eine Auflösung von kohlen-saurer *Magnesia* in kohlen-säurehaltigem Wasser ist unter dem Namen *Aqua Magnesiae carbonicae officinell*. Es ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche schwach alkalisch reagirt und beim Erwärmen unter Entweichen von Gasblasen sich trübt. Kohlen-saures Ammon ruft darin keine Trübung hervor, eine solche entsteht auch nicht, wenn zu der

mit kohlensaurem Ammon versetzten Mischung etwas aufgelöste Kleesäure zugesetzt wird, wohl aber beim Zusatze von wenig Phosphorsäure, doch so, dass Ammoniak vorwaltend bleibt.

Aqua Magnesia carbonica.

Um erforderlichen Falls den Magnesiagehalt des Präparats quantitativ festzustellen, wägt man eine bestimmte Menge (40–50 Grmm.) davon ab, lässt unter allmählichem Zugießen in einem tarirten Silber- oder Platinschälchen verdunsten und steigert zuletzt die Hitze bis nahe zum Glühen des Schälchens. Die Gewichtszunahme des letztern giebt nun die Quantität reiner Magnesia an, welche im Zustande von zweifach-kohlensaurem Salze in der zum Versuche verbrauchten Menge des Wassers enthalten war, vorausgesetzt nämlich, dass anderweitige feuerbeständige Salze nicht vorhanden sind. Um dies zu ermitteln, nimmt man den Rückstand mit etwas heissem destillirten Wasser auf, filtrirt und prüft das Filtrat in kleinen Portionen mit

a. Kalkwasser: es darf keine Trübung eintreten; das Gegentheil würde auf kohlensaures Alkali hinweisen.

b. Höllesteinlösung und salpetersaurem Baryt, in beiden Fällen nach vorgängigem Zusatze einiger Tropfen reiner Salpetersäure: es darf durch keines der genannten Reagentien eine erhebliche Trübung eintreten (salzsaure und schwefelsaure Salze).

Um unbeschadet der Anwesenheit der vorerwähnten Salze die quantitative Bestimmung der Magnesia auszuführen, wägt man in einem Becherglase eine bestimmte Menge von dem Magnesiawasser ab, versetzt mit reiner Phosphorsäure bis zur sauren Reaction, lässt bis auf den vierten Theil oder darüber verdunsten und giebt dann Aetzammoniak in Ueberschuss hinzu. Man lässt die Mischung unter zuweiligem Umrühren längere Zeit stehen, sammelt hierauf den Niederschlag (wasserhaltige phosphorsaure Ammon-Magnesia) in einem Filter, süsst mit verdünntem Salmiakgeist (1:3) aus, trocknet und glüht. Der Glührückstand ist pyrophosphorsaure Magnesia ($2MgO, PO^3$), deren Gewicht durch 2,775 getheilt die dieser Gewichtsmenge entsprechende Menge reiner Magnesia ergibt. — Nach den Versuchen von G. Merkel braucht 1 Th. kohlensaure Magnesia unter gewöhnlichem Luftdrucke 761 Th. kohlensaures Wasser von $5^{\circ} C.$ zur Lösung. Unter verstärktem Drucke ist die Löslichkeit weit bedeutender, so bei 3 Atmosphären Kohlensäuredruck = 1:134, und bei 6 Atmosphären Kohlensäuredruck = 1:76.

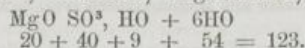
(Das vorstehende kohlensaure Magnesiawasser ist nicht mit dem Meyer'schen kohlensauren Bitterwasser zu verwechseln, welches, ähnlich dem kohlensauren Bitterwasser der schwedischen Pharmakopöe, eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia in kohlensäurereichem Wasser ist.)

Das im Handel vorkommende Mineral Magnesit ist wesentlich normale kohlensaure Magnesia ($MgO CO^2$) und wird in grosser Menge zur Gewinnung von Kohlensäure und Magnesiasalzen benutzt. Es ist weiss, krystallinisch oder auch amorph (das schlesische), schwer (spec. Gew. = 3), sehr dicht, wird von verdünnter Schwefelsäure nur langsam, allmählig aber doch vollständig, unter Ausscheidung von gallertartiger Kieselsäure und wohl auch etwas schwefelsaurem Kalk, zerlegt. Die Lösung wird durch kohlensaures Ammon gar nicht oder doch nur wenig getrübt, sehr reichlich aber bei nachherigem Zusatze von phosphorsaurem Natron.

Magnesit.

Magnesia sulfurica.

(Sulfas magnesicus off., Sal amarum s. anglicum s. sedlitzense. Schwefelsaure Magnesia, Bittersalz, Englischsalz, Sedlitzsalz.)



Farblose kleine spiessige oder grössere prismatische Krystalle, in Wasser zu einer vollkommen neutralen Flüssigkeit leicht und reichlich löslich, wovon ein wenig nach vorgängiger starker Verdünnung mit Wasser durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammon unmittelbar keine Trübung erleidet, wohl aber bei nachherigem Zusatze einiger Tropfen Phosphorsäure, so dass das Gemisch noch alkalisch bleibt. Ein Tropfen von der

Erkennung
und

Lösung mit vielem Wasser verdünnt, ertheilt diesem die Eigenschaft, durch die Auflösung eines Baryumsalzes reichlich weiss getrübt zu werden.

Prüfung.

a. Schwefelwasserstoff: man löst etwa 5 Grmm. von dem Salze in der 6—8fachen Menge destillirten Wassers und fügt dann ein gleiches Volum guten Schwefelwasserstoffwassers hinzu — es darf weder bald, noch bei nachherigem Zusatze von etwas Schwefelammoniumflüssigkeit irgend eine Trübung eintreten.

b. Kohlensaurer Baryt: man kocht in einem Porzellanpfännchen etwa 1 Grmm. von dem Salze mit der dreifachen Menge reinen kohlensauren Baryts und der 100fachen Menge Wasser bis auf die Hälfte ein und filtrirt — es darf während des Kochens kein ammoniakalischer Geruch sich entwickeln, das Filtrat auch Curcumapapier nicht bräunen. Gegenfalls enthält das Salz schwefelsaures Alkali.

Die schwefelsaure Magnesia kommt noch in einem wasserärmeren Zustande (15—18 %) in Form von dichten harten Salzmassen im Handel vor. Dieses Product ist weniger rein als das krystallisirte Salz, enthält wohl bis 3 % Chlornatrium, zu technischen Zwecken aber vollkommen verwendbar. Um erforderlichen Falls den Magnesiagehalt solcher schwefelsauren Magnesia quantitativ zu bestimmen, wird eine abgewogene Menge des Salzes in Wasser gelöst, zunächst Salmiaklösung, darauf Aetzammoniak und endlich aufgelöstes phosphorsaures Natron hinzugefügt. Nach etwa 12 Stunden wird der Niederschlag (wasserhaltige phosphorsaure Ammonmagnesia) abfiltrirt, mit einem Gemisch aus 1 Th. Salmiakgeist und 3 Th. Wasser ausgesüsst, dann getrocknet, geglüht und gewogen. Das Gewicht des Glührückstandes ($2\text{MgO}, \text{PO}^3$) ergibt durch 2,775 getheilt die entsprechende Menge reiner Magnesia, und diese mit 2,216 multiplicirt die entsprechende Menge krystallisirten Bittersalzes.

Magnesia-
mixtur.

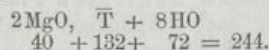
Eine ammoniakalische Bittersalzlösung wird als Reagens zur Erkennung und Bestimmung der Arsensäure und der Phosphorsäure vielfach benutzt (vgl. S. 13 und 37) und zu diesem Zwecke folgendermaassen bereitet. Man löst 4 Th. reine schwefelsaure Magnesia in 10 Th. Wasser auf, fügt zunächst 1 Th. reine concentrirte Schwefelsäure und darauf reinen Salmiakgeist bis zum starken Vorherrschen des Geruchs hinzu. Die Mischung wird nach einigen Tagen filtrirt und in einem Glase mit Glasstöpsel aufbewahrt. — Fresenius schreibt nachstehende Bereitungsweise vor. 1 Th. krystallisirtes Bittersalz und 1 Th. Chlorammonium werden in 8 Th. Wasser gelöst und 4 Th. offic. Aetzammoniakflüssigkeit hinzugegeben. Nach einigen Tagen wird die Mischung filtrirt und in vorstehender Weise unter dem Namen Magnesia mixtur zum Gebrauche aufbewahrt (Quantitative Analyse 5. Aufl. S. 107).

Magnesia
chlorata.

Zur Darstellung von unterchlorigsaurer Magnesia (Magnesia hypochlorosa, Magnesia chlorata) giebt Fairthorne nachstehende Vorschrift. 8 Th. Bittersalz werden in 32 Th. Wasser gelöst, darauf 4 Th. Chlorkalk mit ebenso viel Wasser zu einem feinen Schlamme zerrieben, dieser dann in obige Lösung eingetragen, das Ganze wohl durchgeschüttelt und durch 12 Stunden ruhig bei Seite gestellt. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit von dem Bodensatze klar abgeseigt und in einem verschlossenen Gefässe an einem dunkeln Orte aufbewahrt (Wittstein's Vierteljahresschr. XIX. p. 102). — Eine Mischung von frisch bereitetem guten Chlorwasser mit Magnesiamilch (vgl. S. 229) dürfte den Vorzug verdienen.

Magnesia tartarica.

(Tartras magnesicus. Weinsaure Magnesia.)



Weisses Pulver, in Wasser wenig (1:122), in concentrirtem Essige reichlich löslich; diese Lösung bringt in essigsaurer Kalilösung einen

krystallinischen Niederschlag hervor, wird aber durch Kleesäurelösung nicht gefällt und durch Schwefelwasserstoffwasser in keiner Weise verändert. Wird etwas von dem weissen Pulver auf einem Platinblech oder in einem kleinen Porzellantiegel erhitzt, so schwärzt es sich, verglimmt dann unter Verbreitung des Geruchs nach verbrennender Weinsäure und hinterlässt einen Rückstand, welcher mit Wasser in Berührung diesem keine alkalische Eigenschaft ertheilt, und mit verdünnter Salzsäure aufgenommen eine Flüssigkeit giebt, die bei der Uebersättigung mit kohlen-saurem Ammon keine Trübung erleidet, und ebenso auch nicht bei nach-träglichem Zusatze weniger Tropfen von Oxalsäurelösung, wohl aber durch phosphorsaures Natron reichlich gefällt wird.

*Magnesia
tartarica.*

Der weinsauren Magnesia sehr ähnlich verhält sich die citronsaure Magnesia (*Magnesia citrica*, *Citras magnesiæ*) = $3\text{MgO}, \text{Ci} + 8\text{HO}$ bei 100°C . getrocknet, unterscheidet sich aber wesentlich zunächst dadurch, dass die Lösung in verdünnter Essigsäure in essigsaurer Kalilösung keinen Niederschlag veranlasst. Von Wasser bedarf das Präparat nahe an 100 Th. zur Lösung. Eine löslichere Verbindung ist die *Magnesia citrica solubilis* von *Meunier*, deren Zusammensetzung nach Hager den Verhältnissen $2\text{MgO}, \text{HO}, \text{Ci} + 7\text{HO}$ entspricht. Dieses Präparat wird erhalten, wenn man 5 Theile krystallisirte Citronensäure in 10 Th. Wasser löst, dann unter Umrühren ein Gemisch von 1 Th. gebrannter Magnesia und Wasser zufügt, die Masse unter Umrühren bis zur Salzhaut verdunstet, dann erkalten lässt. Es bildet krystallinische durchscheinende Stücke, giebt mit Wasser eine sauer reagirende Lösung, welche durch essigsaurer Kaliflüssigkeit nicht gefällt wird. Das Präparat der österreichischen Pharmakopöe (*Magnesium citricum* Ph. Austr.) ist ein Gemisch aus dem neutralen und dem sauren Salze.

*Magnesia
citræ.*

Wird von dem einen und dem andern dieser Präparate etwas mit dem halben Gewichte reinen Aetzkalks und Wasser abgerieben, die Mischung nach einiger Zeit filtrirt und das Filtrat bis zum Sieden erhitzt, so trübt es sich weiss durch Auscheidung von citronsaurem Kalk, hellet sich aber beim Erkalten wieder auf.

Die neueste österreichische Pharmakopöe hat auch die milchsaure Magnesia unter dem Namen *Magnesium lacticum* aufgenommen, giebt aber für die Darstellung keine Vorschrift. Diese kann aber folgendermaassen geschehen: man verdünnt 5 Th. syrupige Milchsäure mit der fünffachen Menge Wasser, erwärmt bis zum Sieden, trägt in die heisse Flüssigkeit allmählig 1 Th. mit Wasser angerührte gebrannte Magnesia ein, unterhält das Erwärmen noch eine kurze Weile und filtrirt dann noch siedendheiss ab, wobei man zuletzt das Filter noch mit etwas heissem Wasser nachspült. Das Filtrat wird in einer flachen Porzellanschale bis zur Trockene abgedunstet und das zurückbleibende atlasglänzende krystallinische Salz (MgO L) als solches aufbewahrt oder zu Pulver zerrieben. Es ist in kaltem Wasser wenig (1:30) in heissem reichlicher löslich. Die heiss gesättigte Lösung setzt beim Erkalten wasserhaltige Krystalle ($\text{MgO L } 3\text{HO}$) ab. Die kalte Lösung darf durch Bleizuckerlösung nicht gefällt (Abwesenheit von Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Kleesäure und Schwefelsäure), durch schwefelsaure Eisenoxydlösung nicht geröthet (Abwesenheit von Essig- und Ameisensäure) werden.

*Magnesia
lactica.*

Nachweis der Magnesia: die wässerige Lösung wird durch eine gleiche Lösung von kohlen-saurem Ammon nicht gefällt, ebenso auch nicht bei nach-träglichem Zusatze von Kleesäurelösung, wohl aber, wenn zu der klar gebliebenen Mischung von einer Lösung von phosphorsaurem Natron gegeben wird.

Nachweis der Milchsäure: $2\frac{1}{2}$ Gramme von dem vollkommen trockenen Präparate werden mit etwas Wasser abgerieben, darauf $1\frac{1}{2}$ Grmm. krystallisirte Kleesäure hinzugegeben. Die Mischung wird eine Zeitlang macerirt, darauf mit stärkstem Weingeiste verdünnt, auf ein Filter gegeben und das Filtrat in einem Becherglase verdunsten gelassen. Es bleibt ein unkrystallisirbarer Syrup zurück, welcher stark sauer schmeckt, gleichzeitig aber auch etwas bitter, in Folge eines Rückhalts an Magnesia, und mit Aether mischbar ist.

Magnesium. (Magnesiummetall.)

Mg = 12.

Ein silberweisses, geschmeidiges Metall, im Handel in Form von Drath, Band und Platten vorkommend, wenig schwerer (1,74) als Wasser; an der Luft bis zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit blendend weisser Flamme zu Magnesia (Magnesiumoxyd). Von Chlorwasserstoffsäure wird es unter Entwicklung von Wasserstoffgas leicht aufgenommen. Die Lösung wird durch gutes Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert und ebenso auch nicht bei nachherigem Zusatze von kohlensaurem Ammon (Abwesenheit fremder Metalle). Die letztere ammoniakalische Mischung giebt beim Zusatze von wenig Phosphorsäure sogleich einen weissen Niederschlag.

Manganum chloratum.

(Chloretum manganosum, Manganum muriaticum. Manganchlorür, salzsaures Mangan.)

$$\begin{array}{r} \text{Mn} \quad \text{Cl} \\ 27,6 + 35,5 = 63,1. \end{array}$$
Erkennung
und

Blassrosenrothe blätterige krystallinische Masse, wenn aus dem heissflüssigen Zustande erstarrt, daher wasserleer, oder blassrosenrothe vierseitige Tafeln (Mn Cl 4HO), wenn aus der wässerigen Lösung auskrystallisirt (Ph. Russ.), oder fast weisses oder blassröthliches krystallinisches Salzpulver, wenn durch Eintrocknen der wässerigen Lösung gewonnen, und von wechselndem Wassergehalt. In Wasser reichlich löslich. Die Lösung ist farblos oder blassröthlich gefärbt, wird durch Weingeist nicht getrübt, erleidet durch gutes Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung (Abwesenheit von Kupfer, Blei u. s. w.); wird aber zu der stark schwefelwasserstoffhaltigen Mischung Actzammoniak zugetropft, so entsteht ein blassfleischfarbener Niederschlag (charakteristisch für Mangan), welcher jedoch bei Gegenwart sehr kleiner Spuren von Eisen missfarbig erscheint. Wird ein Tröpfchen von der Lösung auf einem Platinblech mit einigen Tropfen concentrirter Kalilauge zusammengebracht, dann eingetrocknet und zuletzt bis zum Glühen erhitzt, so erscheint der Rückstand tief blaugrün gefärbt (unzweideutiger Nachweis von Mangan). Ein Tropfen von der Lösung mit vielem Wasser verdünnt, ertheilt diesem die Eigenschaft, durch Höllensteinlösung käsigweiss gefällt zu werden (Nachweis des Chlors). —

Prüfung.

Wird etwas von der wässerigen Lösung des Manganchlorürs mit Wasser verdünnt und dann Gallustinktur oder Gerbsäurelösung zugesetzt, so zeigt sich keine farbige Reaction (Abwesenheit von Eisen), ebenso negativ verhält sich auch Kleesäurelösung (Abwesenheit von Kalk). Wird etwas von der wässerigen Lösung mit einer Auflösung von essigsäurem Natron versetzt und darauf gutes Schwefelwasserstoffwasser zugefügt, so zeigt sich keine Reaction (eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag würde auf Zink hinweisen). Wird etwas von der verdünnten Manganchlorürlösung mit Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt, die Mischung verstopft eine Zeit lang hingestellt und hierauf filtrirt, so darf das Filtrat durch nachherigen Zusatz von aufgelöstem phosphorsauren Natron keine Trübung erleiden (Abwesenheit von Magnesia).

Manganum oxydatum nativum.

(Lapis spurius, Sapo vitriariorum. Braunstein, Weichmanganerz.)

Schwarze, schwere, krystallinische, leicht zerreibliche oder auch dichte, schwer zerreibliche (die schlechtere Sorte) Massen, oder schweres schwarzes Pulver, wovon ein Stäubchen auf Platin- oder Silberblech oder in einem dünnen Porzellanschälchen mit einigen Tropfen concentrirter Kalilösung übergossen und über der Weingeistlampe zunächst eingetrocknet und darauf bis zum Glühen erhitzt einen dunkeln blaugrünen Rückstand liefert. Wird etwas von dem Pulver in einem Reagircylinder mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und erwärmt, so entwickelt sich Chlor, welches durch den Geruch wahrnehmbar, und die Lösung wird fast farblos.

Erkennung.

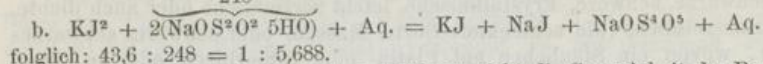
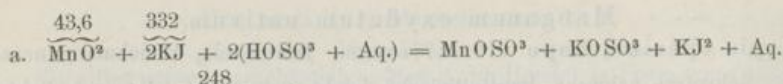
Es soll zuweilen gemahlener Braunstein in den Handel kommen, dem betrügerischer Weise Pulver von kohligen Materialien beigemischt ist. Solche Verfälschung kann besonders dann nachtheilig, sogar sehr gefährlich werden, wenn derartige Braunsteinpulver zur Sauerstoffgewinnung, sei es durch Erhitzen für sich allein oder mit Schwefelsäure oder mit chlorsaurem Kali benutzt wird. Bei der Behandlung von derartig verfälschtem Braunsteinpulver mit erwärmter Salzsäure in Uebermaass erscheint der ungelöste Rückstand schwarz. Will man die lästige Chlorentwicklung vermeiden und doch zu gleichem Resultate gelangen, so verfähre man folgendermaassen: Man wägt in einem Setzkölbchen zunächst 9 Grmm. Wasser, sodann 3 Grmm. englische Schwefelsäure, löst in der noch warmen Mischung $3\frac{1}{2}$ Grmm. krystallisirte Kleesäure und trägt dann allmählig $2\frac{1}{2}$ Grmm. von dem feinen Braunsteinpulver ein. Unter Aufbrausen geht das Mangan als schwefelsaures Manganoxydul in Lösung und es bleibt bei Anwesenheit kohliger Theile ein schwarzer Rückstand (ein Gemeng aus diesen kohligen Theilen, quarzigen und erdigen Beimengungen) zurück, dessen Betrag erforderlichen Falls leicht bestimmt werden kann. Zu diesem Behufe verdünnt man mit Wasser, sammelt das Ungelöste in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte, süsst aus, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt, trocknet und wägt.

Prüfung auf kohlige Beimengungen.

Der Braunstein in seiner reinsten Form (Pyrolusit der Mineralogen) ist Manganhyperoxyd ($Mn O_2 = 43,6$); dies ist aber mit dem Braunstein des Handels niemals der Fall. Letzterer ist immer nur ein Gemeng aus wirklichem Manganhyperoxyd mit anderen minder sauerstoffreichen Manganerzen und anderweitigen mineralischen, mehrentheils quarzigen Einnengungen, welche bei dem gemahlene Braunsteine des Handels zuweilen 40–50% ausmachen. Der chemische, sowie auch der technische Werth des Braunsteins ist aber um so grösser, je näher derselbe in Betreff des Sauerstoffgehalts dem reinen Manganhyperoxyde steht, daher auch gewöhnlich dieser Werth durch Zahlen bezeichnet wird, welche sich auf die Quantität reinen Manganhyperoxyds beziehen, der 100 Gewichttheile von der Handelswaare entsprechend. Dieses Verhältniss kann aber leicht in ähnlicher Weise wie S. 131 bei Chlorum solutum angegeben, mittelst Jodkalium und unterschwefeligsäurem Natron ermittelt werden.

Ermittlung des Sauerstoffgehalts.

Man übergiesst zu diesem Behufe in einem kleinen Setzkolben von angemessenem räumlichen Inhalte, welcher auch bequem mit einem mit Paraffin getränkten Korke verschlossen werden kann, 8 Grmm. Jodkalium mit der 10fachen Menge Wasser, schüttelt, fügt dann nach geschehener Lösung $13\frac{1}{2}$ Grmm. officinelle verdünnte reine Schwefelsäure hinzu (wobei die Mischung ungefärbt bleiben muss, gegenfalls das Jodkalium jodsäurehaltig, daher zu dem Zwecke unbrauchbar ist) und hierauf 1 Grmm. von dem zum feinsten Pulver zerriebenen Braunsteine. Man verschliesst den Kolben und schüttelt behutsam, bis nichts schwarzes mehr am Boden sich wahrnehmen lässt. Sobald dieses eingetreten, giebt man von einer titrirten Lösung von unterschwefeligsäurem Natron unter Umschütteln soviel hinzu, als erforderlich, um das frei gewordene Jod wieder zu entfernen, somit die entstandene rothbraune Flüssigkeit zu entfärben. Die verbrauchte Menge krystallisirten unterschwefeligsäuren Natrons durch 5,688 getheilt ergibt die entsprechende Menge Manganhyperoxyds. Der Vorgang bei dieser Prüfung lässt sich durch nachstehende Gleichungen ausdrücken:



folglich: 43,6 : 248 = 1 : 5,688.

Eisenoxydgehalt des Braunsteins beeinträchtigt nicht die Genauigkeit des Resultats, da dichtes Eisenoxyd von so verdünnter Schwefelsäure auch bei Gegenwart von Jodkalium nicht aufgenommen wird.

Manganum oxydulatum carbonicum.

(Carbonas manganosus. Kohlensaures Manganoxydul.)

wesentlich: $\text{MnO CO}^2 + x \text{Aq.}$

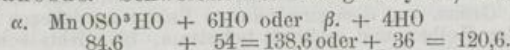
Erkennung
und
Prüfung.

Weisses Pulver mit einem Stich ins bräunlich-röthliche (durch einen geringen Gehalt von Manganoxydul-oxydhydrat bedingt); beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem trockenen Reagircyylinder bis zum Glühen unter Abgabe von Wasser und Kohlensäure sich dunkel färbend. Wird ein Stäubchen davon auf Silber- oder Platinblech oder auf Porzellan mit einigen Tropfen concentrirter Aetzkalklösung allmähig bis zum Glühen erhitzt, so erscheint der Rückstand tief grünlichblau gefärbt. In einem Reagircyylinder mit Wasser übergossen und erwärmt, wird es nicht aufgenommen; wird aber nachträglich reine Salzsäure hinzugegeben, so geht es unter Aufbrausen in Lösung über (verdünnte Essigsäure als Lösungsmittel angewandt hinterlässt das Manganoxyduloxyd ungelöst). Die Lösung darf durch gutes Schwefelwasserstoffwasser weder Fällung noch Trübung erleiden (Abwesenheit von Blei, Kupfer u. s. w.), und auch dann nicht, wenn nachträglich von einer Auflösung von essigsäurem Natron hinzugefügt wird (Abwesenheit von Zink).

Die Auflösung darf auch weder vor noch nach vorgängigem Zusatze von essigsäurem Natron durch Gallustinktur oder Gerbsäurelösung eine violette Färbung erfahren (Abwesenheit von Eisen). — Wird etwas von der verdünnten Lösung mit Schwefelammonium in einigem Ueberschusse versetzt, die Mischung hierauf verschlossen eine Zeit lang hingestellt und darauf filtrirt, so erleidet das Filtrat bei nachträglichem Zusatze von aufgelöstem phosphorsaurem Natron keine Fällung (Abwesenheit von Magnesia). — Wird etwas von der salzsauren Lösung zunächst mit noch mehr Salzsäure und darauf mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt, so entsteht unmittelbar keine Fällung (Abwesenheit von Thonerde), ebenso auch nicht, wenn nachträglich eine Auflösung von klesäurem Ammon hinzugegeben wird (Abwesenheit von Kalk).

Manganum oxydulatum sulfuricum.

(Sulfas manganosus. Schwefelsaures Manganoxydul, Manganvitriol.)



Erkennung
und

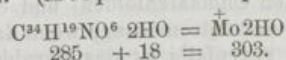
Farblose oder mehrentheils blassrosenroth gefärbte Krystalle, entweder von der Form des Eisenvitriols (α) oder von der Form des Kupfervitriols (β); in Wasser reichlich zu einer farblosen oder blassröthlichen Flüssigkeit löslich, welche durch gutes Schwefelwasserstoffwasser weder Trübung noch Fällung erleidet, und auch dann nicht, wenn die Probe zuvor mit einer

Auflösung von essigsauerm Natron versetzt worden; wird aber nachträglich zu der stark schwefelwasserstoffhaltigen Mischung Aetzammoniak zugetropft, so entsteht ein blassfleischfarbener Niederschlag (Schwefelmangan), welcher für die Mangansalze charakteristisch ist, aber durch eine vorhandene kleine Spur von Eisen missfarbig wird. Bringt man aber ein Tröpfchen von der Lösung auf ein Silber- oder Platinblech oder auf ein dünnes Porzellanschälchen, fügt ein wenig concentrirte Aetzkalklösung hinzu und erhitzt über der Lampe allmählig bis zum Glühen, so nimmt die Probe eine tief blaugrüne Färbung an. Diese Reaction ist für Mangansalze nicht minder charakteristisch und wird durch die Anwesenheit von Eisen nicht beeinträchtigt. Die Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls wird durch Gallustinktur oder Gerbsäurelösung bei Abwesenheit von Eisen nicht gefärbt, wohl aber, auch bei sehr grosser Verdünnung, durch Baryumsalzlösung weiss gefällt.

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit Wasser verdünnt, darauf mit Schwefelammoniumflüssigkeit in einigem Uebermaasse versetzt, die Mischung eine Zeit lang verschlossen hingestellt, darauf filtrirt, so darf das Filtrat bei Prüfung eines Theils desselben mit aufgelöstem phosphorsaurem Natron keine Fällung erleiden (Abwesenheit von Magnesia) und beim Verdunsten des übrigen Theils in einem Porzellanschälchen, wobei man zuletzt die Erhitzung bis nahe zum Glühen steigert, keinen Rückstand hinterlassen (Abwesenheit von Kali und Natron).

Prüfung.

Morphium. (Morphina. Morphiun, Morphin.)



Kleine weisse spiessige Krystalle oder weisses krystallinisches Pulver; für sich auf Platinblech erwärmt, giebt es zunächst Wasser ab, schmilzt dann, wird zersetzt unter Ausgabe entzündlicher Dämpfe und verbrennt bei fortgesetztem Glühen ohne Rückstand. Von dreifachgewässerter Schwefelsäure (concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem dritten Theile ihres Gewichts Wasser verdünnt ist) wird es ohne Färbung aufgenommen, auch beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser findet eine solche nicht statt, und der Zusatz eines Tropfens aufgelösten chromsauren Kalis ruft durch Reduction der Chromsäure nur eine grünliche Färbung hervor. Officinelle reine Salpetersäure färbt sich mit Morphin in Berührung zunächst gelb, dann allmählig dunkelhyacinthroth. Durch gelindes Erwärmen (Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser) wird diese Reaction sehr beschleunigt. Die mit Wasser verdünnte gelbe salpetersaure Flüssigkeit erleidet durch eine Zinnchlorürlösung keine violette Färbung (Unterschied vom Brucin). Fein zerrieben in wenig verdünnte Eisenchlorid- oder schwefelsaure Eisenoxydlösung eingetragen ruft es schnell eine blaue Färbung der Flüssigkeit hervor und Reduction des Eisenchlorürs zu Chlorür oder des Eisenoxyds zu Oxydul. — In Wasser, Aether und Amylalkohol ist Morphin nur sehr wenig löslich, etwas mehr in Chloroform, reichlich dagegen in heissem Weingeiste und noch mehr in säurehaltigem Wasser. Die mit Hilfe schwefelsäure- oder salzsäurehaltigen Wassers bewirkte Lösung schmeckt bitter, wird durch Auflösungen von Kalium-Quecksilberjodid auch bei grosser Verdünnung flockig weiss, von Jod in Jodkalium-

Charakteristische Kennzeichen.

Unterscheidung von
anderen Alkaloiden.

lösung kermesbraun gefärbt, nicht aber durch Gerbsäurelösung, ausser bei nachträglichem Zusatze von aufgelöstem essigsäuren Natron, und ebenso auch nicht durch Auflösungen von rothem Blutlaugensalz und von Pikrinsäure. Officinelle reine Salpetersäure der Lösung zugefügt, ruft darin allmählig, schneller beim Erwärmen durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, eine gelbrothe Färbung hervor, welche beim Zutropfen von Zinnchloridlösung verschwindet (weiterer Unterschied vom Brucin); wenig verdünnte Eisenchlorid- oder schwefelsaure Eisenoxydlösung veranlasst eine blaue Färbung unter bereits erwähnter Zurückführung der höhern Eisenverbindung auf eine niedere, daher beim Hinzufügen eines Tropfens einer Lösung von rothem Blutlaugensalz zu der Mischung sofort Berlinerblaubildung stattfindet. Letzteres findet natürlicher Weise auch statt, wenn zu einem ungebläuet gebliebenen Gemische aus sehr verdünnter Eisenchlorid- oder Eisenoxydlösung und einer sehr verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz die kleinste Menge Morphin, in welcher Form es sei, zugesetzt wird. — Jodsäure in der Form einer wässerigen Lösung von jodsaurem Kali zu der sauren Morphinlösung zugefügt, wird sofort zu Jod reducirt, welches mit brauner Farbe gelöst bleibt, beim Schütteln des Gemisches mit etwas Chloroform in letzteres übergeht und es carmoisinroth färbt, während die darüber stehende Flüssigkeit braun gefärbt bleibt und in verdünnten Salmiakgeist abgossen noch dunkler wird (ebenfalls sehr charakteristisch für Morphin). — Dieselbe saure schwefelsaure Morphinlösung entfärbt die verdünnte Lösung von übermangansäurem Kali sehr rasch, wird durch aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali nicht getrübt (Unterschied von den Chinaalkaloiden) und ebenso auch nicht durch verdünnte Aetzkali- oder Aetznatronlösung, wenn davon in geringem Uebermaasse hinzugefügt wird, gegenfalls ist das Morphin höchst wahrscheinlich narkotinhaltig, wie denn überhaupt die grosse Löslichkeit in kaustischen fixen Alkalien und die so ausserordentlich ausgeprägte reducirende Wirksamkeit das Morphin von allen übrigen Alkaloiden unterscheiden und es speciell charakterisiren.

Quantitative
Prüfung des
Opiums.

Morphin bedingt, wenn nicht ausschliesslich, doch wesentlich die arzneiliche Wirksamkeit des Opiums; der Gehalt des letztern an ersterem zeigt aber in den verschiedenen Opiumsorten des Handels sehr bedeutende Schwankungen wohl zwischen 3 und 15%. Die Preuss. Pharmakopöe (Ed. VII.) schreibt vor, dass das in den Apotheken vorrätzig gehaltene Opiumpulver mindestens 10% Morphin enthalten müsse. Dieses Verhältniss kann nun sowohl durch Wägung, als auch auf maassanalytischem Wege mittelst einer titrirten Lösung von Kalium-Quecksilberjodid geschehen, und beide Methoden können auch mit einander verbunden werden. Man verfährt zu diesem Behufe folgendermaassen:

1. Man wägt 9 Gramme (nahehin 150 Grane) von dem fraglichen Opiumpulver ab, zerreibt es in einem Mörser oder einer Porzellanschale mit Ausguss zunächst mit wenigem Wasser sorgfältig zu einem gleichmässigen Breie unter Zusatz von soviel Essigsäure, dass eine deutliche saure Reaction auf Lackmuspapier sich zeigt, mischt dann noch etwa 90 C. C. (nahehin 3 Unzen) Wasser hinzu, lässt durch einige Stunden maceriren und giesst dann auf ein nicht allzugrosses tarirtes Filter. Nachdem alle Flüssigkeit in ein Becherglas abgoflossen, spült man den Mörser oder die Schale mit Wasser nach und darauf das Filter und dessen Inhalt, letzteren zu wiederholten Malen, bis die Flüssigkeit farblos und ohne Wirkung auf Lackmuspapier abfließt (die Gewichtszunahme des Filters, nachdem es längere Zeit bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknet worden, wird bei gepulvertem guten Opium etwa 4 Grmm. betragen). Die Flüssigkeit wird nun zunächst in einer Porzellanschale verdunsten gelassen, darauf in

dasselbe Becherglas zurückgegossen und darin bis zur Consistenz eines dünnen Syrups vollends abgedampft. Auf diesen letztern werden nahehin 90 C. C. stärksten Weingeistes (absoluter Alkohol des Handels) gegeben, wodurch eine starke Fällung entsteht, das Ganze mit einem Glasstabe wohl umgerührt und das mit einer Glasplatte bedeckte Becherglas einige Stunden stehen gelassen. Man giesst klar ab, bringt den Bodensatz auf ein kleines Filter und süsst nach Abfluss aller Flüssigkeit das Filter nebst Inhalt mit höchstrectificirtem Weingeiste aus. Das weingeistige Filtrat wird verdunsten gelassen oder auch abdestillirt (wozu man in diesem Falle eines kleinen Destillirapparats, wie ihn Fig. 2 S. 2 darstellt, sich bedienen kann). Der Rückstand wird mit etwa 90 C. C. Wasser aufgenommen und die Lösung mit einer Lösung von essigsauerm Bleioxyd, welche man etwas in Uebermaass anwendet, ausgefällt. Die Mischung wird auf ein Filter gegeben und nach Abfluss der Flüssigkeit der Bleiniederschlag (α , wesentlich meconsaures Bleioxyd) wiederholt mit Wasser übergossen. Das letzte Aussüßwasser wird für sich aufgefangen. In das Filtrat wird nun, behufs Ausfällung des überschüssigen Bleioxyds, unter Umrühren Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen gelassen, darauf filtrirt. Das im Filter zurückgebliebene Schwefelblei wird mit dem letzten Aussüßwasser des meconsauren Bleioxyds, worin man zuvor ebenfalls etwas Schwefelwasserstoffgas hat einströmen lassen, ausgewaschen. Das vereinigte, fast farblose Filtrat wird eine Zeit lang erwärmt, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff auszutreiben, darauf erkalten gelassen und nun von einer kalt bereiteten gesättigten Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali unter Umrühren mit einem Glasstabe zugegeben, bis eine schwache alkalische Reaction auf rothes Lackmuspapier sich zeigt. Der hierbei entstandene Niederschlag (β) besteht aus Narkotin. Von diesem wird nach kurzer Weile die Flüssigkeit abfiltrirt und nach Abfluss aller Flüssigkeit Becherglas und Filter mit kohlensaurem Wasser nachgespült. Das gesammte alkalische Filtrat wird hierauf mit Essigsäure bis zur sauren Reaction versetzt, hiervon $\frac{1}{3}$ bei Seite gestellt, das übrige bis auf etwa 50 C. C. verdunsten gelassen, dann in einem kleinen Becherglase mit einer Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt und die Mischung durch 24 Stunden an einem mässig warmen Orte bei Seite gestellt. Das abgeschiedene Morphin wird hierauf in einem kleinen tarirten Filter gesammelt, ausgesüßt, getrocknet und gewogen. Es stellt ein granweisses krystallinisches Pulver dar; die demselben noch anhängende färbende Substanz fällt nur sehr wenig ins Gewicht, kann daher bei der quantitativen Ermittlung des Morphingehalts wohl übersehen werden und wird durch den unvermeidlichen Verlust an letzterem (nach angestellten Versuchen etwa $\frac{1}{10}$ betragend) mehr als aufgewogen.

Das vorstehende Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Morphins im Opium lässt in Bezug auf Genauigkeit des Resultates kaum etwas zu wünschen übrig, wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe. Dasselbe Verfahren kann auch in grösserem Maassstabe zur Darstellung von Morphin in pharmaceutischen Laboratorien befolgt werden, zumal gleichzeitig, wie weiter unten angegeben, die Meconsäure und das Narkotin leicht als Nebenproducte sich gewinnen lassen. Das erhaltene noch etwas gefärbte Morphin kann durch Auflösen in verdünnter Essigsäure, Versetzen der Lösung mit etwas aufgelöstem essigsauerm Bleioxyd, darauf mit Schwefelwasserstoffgas und Ausfällen der von Schwefelblei getrennten Flüssigkeit mit einfachkohlensaurem Kali leicht gereinigt und farblos gewonnen werden. — Das in der früheren Auflage angegebene Prüfungsverfahren lieferte allerdings ein unreineres Product, auch bewirkte bei morphinarmen Opiumsorten der nicht zu vermeidende Ueberschuss an Salmiak eine nicht unerheblich geringere Ausbeute an Morphin, da in der That, wie ich mich später, durch mehrseitige Mittheilungen veranlasst, überzeugt habe, Morphin in Lösungen von Ammoniumsalzen nicht ganz unbedeutend löslich ist. Bei dem obigen Verfahren ist aber von in der Auflösung verbleibenden Ammonsalzen vollständig Umgang genommen.

2. Das zurückgestellte Drittheil von der essigsaueren Morphinlösung wird abermals in zwei gleiche Portionen getheilt und zur maassanalytischen Bestimmung verwandt. Als Reagens benutzt man hierzu die S. 180 beschriebene Lösung von Kalium-Quecksilberjodid, deren Titer für Morphin zunächst festgestellt wird. Zu diesem Behufe löst man in einem kleinen Setzkolben ein Decigramm. reines krystallisirtes Morphin in 50 C. C. Wasser mittelst einiger Tropfen verdünnter Essigsäure oder Salzsäure und fügt dazu unter Umschütteln aus einer in Zehntel-C. C. getheilten Burette so lange von der Lösung des Reagens, als noch eine weisse

Trübung sich zeigt, was man bei einiger Aufmerksamkeit leicht beobachten kann. Nöthigenfalls lässt man gegen das Ende die Mischung sich ein wenig klären, darauf ein wenig davon auf ein Uhrglas abfließen, und giebt einen Tropfen von dem Reagens hinzu. Man wird auf 1 Decigrmm. Morphin nahehin 15 halbe C. C. (nicht 15 C. C., wie durch Versehen in der früheren Auflage angegeben) von der Lösung des Reagens bedürfen. Hat man nun in dieser Weise den Titer des letztern festgestellt, so prüft man in gleicher Art zu zwei wiederholten Malen die vorerwähnten beiden Portionen der rohen essigsauren Morphinlösung, welche je 15 Decigrmm. vom Opiumpulver entsprechen. Beide Resultate dienen einander zur Controle. Sie werden, wie leicht erklärlich, ein etwas höheres Resultat als die directe Wägung ergeben, da dabei einerseits ein Verlust an Morphin nicht stattfindet, andererseits, weil die anderweitigen Alkaloide des Opiums (vgl. w. u.), welche, mit Ausnahme des Narkotins, zum Theil auch in die alkalische Lösung übergehen und, ebenso wie Morphin, durch das Reagens gefällt werden, mit als Morphin in Rechnung kommen. Deren Menge ist aber im Verhältniss zu der des Morphins so klein, dass dadurch ein erheblicher Irrthum nicht wohl stattfindet. Man kann sich daher auch mit dieser Bestimmung begnügen, wofern das Reagens in bekanntem Werthe zur Hand ist, und die Prüfung durch Wägung unterlassen. Es versteht sich von selbst, dass in solchem Falle die Verwendung von 3 Grmm. Opiumpulver auch vollständig ausreicht.

Verhalten
des Opium-
auszugs
gegen
Reagentien.

Im Uebrigen muss ein gutes rohes Opium von Wasser nahe zu $\frac{3}{4}$ aufgenommen werden. Die filtrirte Lösung ist bräunlich gefärbt, röthet Lackmuspapier und bietet in kleinen Antheilen mit den nachbenannten Reagentien geprüft die nebenbemerkten Reactionen.

Gallustinktur oder Gerbsäurelösung: reichlicher grauweisser Niederschlag;

Jod in Jodkaliumlösung: reichlicher kermesbrauner Niederschlag;

Kalium-Quecksilberjodidlösung: sehr reichlicher weisser flockiger Niederschlag;

sehr verdünnte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit einem Tropfen aufgelösten rothen Blutlaugensalzes: sehr reichliche blaue Färbung und Fällung;

verdünnte Eisenchloridlösung: dunkelweinrothe Färbung, welche besonders nach dem Abfiltriren deutlich hervortritt. — Diese letztere Reaction wird durch den Gehalt an Meconsäure bedingt.

Prüfung der
Opiumtincturen.

Wenn es die Aufgabe ist, die officinellen Opiumtincturen (Tinctura Opii simplex und crocata), welche beide vorschriftsgemäss das in den angewandten Lösungsmitteln Auflösliche von $\frac{1}{10}$ trockenen Opiumpulvers enthalten sollen) auf den Alkaloidgehalt quantitativ zu prüfen, so kann man nahehin wie bei der Prüfung des Opiumpulvers verfahren. Man wägt in einem Becherglase 15 Grmm. von der betreffenden Tinktur ab, verdünnt mit der dreifachen Menge Wasser und giebt von einer wässerigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd hinzu, so lange, als noch dadurch eine Trübung erfolgt, und etwas darüber. Nach einiger Zeit wird das trübe Gemisch auf ein Filter gegeben und nach Abfluss der Flüssigkeit der Rückstand im Filter durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende farblos erscheint und blaues Lackmuspapier nicht im mindesten mehr röthet. In das gesammte Filtrat wird nun Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen gelassen, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirt und letzteres durch wiederholtes Uebergiessen von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende auf blaues Lackmuspapier nicht mehr reagirt. Das fast farblose Filtrat wird mit einer kalt bereiteten Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali bis zur wahrnehmbaren alkalischen Reaction versetzt, der entstandene Niederschlag durch Filtration getrennt, das Filter nebst Inhalt durch Aufgiessen von kohlensaurem Wasser ausgesüsst, das gesammte Filtrat mit Essigsäure angesäuert, darauf bis zum ursprünglichen Volum der Tinktur verdunstet, endlich mit officineller Lösung von einfach-kohlensaurem Kali tropfenweise bis zur alkalischen Reaction versetzt und durch 24 Stunden in gelinder Wärme hingestellt. Das abgeschiedene Morphin wird nach Verlauf dieser Zeit in einem

tarirten kleinen Filter gesammelt, mit Wasser abgewaschen, getrocknet und gewogen. Es muss bei richtiger Beschaffenheit der Tinctur und des dazu verwandten Opiumpulvers mindestens anderthalb Decigramm betragen. — Bei Prüfung der weingeistigen Tinctur (Tinctura Opii simplex) ist es gerathen, die Tinctur zunächst im Sandbade bis zur Syrupsconsistenz zu verdunsten, diesen dann zuerst mit 20 C. C. (20 Grmm.) Wasser aufzunehmen, die Lösung auf ein kleines Filter zu geben und Schälchen (oder Becherglas) und Filter darauf noch mit ebensoviel Wasser nachzuspülen. Das in letzter Instanz gewonnene Morphin ist dann reiner.

Wenn das oben beschriebene volumetrische Reagens (Kalium-Quecksilberjodidlösung) vorrätzig vorhanden ist, so ist es allerdings kürzer, die narkotinfreie essigsäure Flüssigkeit ohne vorgängige Concentration maassanalytisch zu prüfen.

Ausser Morphin finden sich im Opium, wie schon erwähnt, noch zahlreiche andere alkaloidische Substanzen vor, mehrentheils jedoch in verhältnissmässig sehr geringer Quantität, so dass sie, mit Ausnahme von Narkotin, nur bei Verarbeitung grösserer Mengen von Opium gewonnen werden können, so z. B. in den chemischen Laboratorien, welche die Gewinnung von Morphin in grossem Maassstabe betreiben. Sie werden hierbei als Nebenproducte gewonnen und in den Handel gebracht. Die bekanntesten von diesen anderweitigen Opiumalkaloiden, welche auch theilweis arzneilich benutzt werden, sind folgende:

Narkotin, auch Opian und Derosne'sches Salz genannt, = $\text{NC}^{14}\text{H}^{23}\text{O}^{14}$, die im Opium nach Morphin in grösster Menge vorkommende krystallisirbare Substanz. Es bildet farb-, geruch- und geschmacklose nadelförmige Krystalle; auf Platinblech schmilzt es, färbt sich zunächst roth, dann braun und schwarz und verbrennt endlich vollständig. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen färbt es sich nicht, wird aber dazu nachträglich sehr wenig Salpetersäure gegeben, so tritt sehr bald eine rasch vergängliche blutrothe Färbung ein. — Officinelle reine Salpetersäure löst Narkotin zunächst farblos auf, und nur allmählig, rascher beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, färbt sich die Lösung citrongelb, aber nicht gelbroth, wie es mit dem Morphin der Fall ist. — In Wasser und alkalischen Flüssigkeiten ist Narkotin unlöslich, löslich dagegen in Weingeist und Aether, besonders reichlich in Chloroform, verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure, ohne jedoch die letzteren zu neutralisiren. Von verdünnter Essigsäure wird es nur in geringer Menge aufgenommen und scheidet sich beim Verdunsten in nadelförmigen Kryställchen zum Theile wieder ab. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure erleidet beim Zusatze von Salpetersäure keine Färbung, übt auf Eisenoxydsalze und ebenso auf Jodsäurelösung keine reducirende Wirkung aus, wird aber durch Gerbsäure, ätzendes und kohlen-saures Alkali, Jodlösung, Kalium-Quecksilberjodidlösung reichlich gefällt. Wird die schwefelsäure Lösung mit Chloroform geschüttelt, so geht das Narkotin in das Chloroform über. Wird ein Tropfen offic. verdünnter Schwefelsäure noch weiter mit zehn Tropfen Wasser verdünnt, darin Narkotin unter Anwendung von Wärme bis zur Sättigung gelöst und die Flüssigkeit nun auf Platinblech oder in einem dünnen Porzellanschälchen zunächst verdampfen gelassen, der Rückstand darauf allmählig stärker erhitzt, so färbt sich derselbe zunächst citrongelb, dann roth und zuletzt schön grün und löst sich nun auch mit solcher Farbe in Wasser auf.

Man erhält das Narkotin schön krystallisirt, wenn man den in der essigsäuren Flüssigkeit durch zweifach-kohlen-saures Kali bewirkten Niederschlag β (S. 239) in heissem Weingeist löst, die Lösung, wenn nöthig, filtrirt und in gelinder Wärme langsam verdunsten lässt.

Codein (Codeinium, Codeina) = $\text{NC}^{36}\text{H}^{21}\text{O}^6 + 2\text{HO} = \overset{\cdot}{\text{C}}\text{d} 2\text{HO} = 317$, bildet farblose nadelförmige oder auch ziemlich grosse rechtwinkelige oktaëdrische Krystalle, von bitterem Geschmacke; auf Platinblech erwärmt schmelzend, dann unter Entwicklung entzündlicher Dämpfe verkohlend und bei fortgesetztem Glühen ohne Rückstand verbrennend. Concentrirte Schwefelsäure und offic. Salpetersäure lösen es ohne Färbung auf. Mit der 100fachen Menge Wasser (1 Decigramm. auf 10 C. C.) erwärmt, wird es vollständig gelöst; die Lösung scheidet beim Erkalten nichts ab, schmeckt bitter, reagirt alkalisch, wird beim Eintröpfeln von Salmiakgeist und Aetzkalklösung nicht getrübt, wohl aber durch Gallustinctur, Jodlösung, Kalium-Quecksilberjodidlösung und Platinehloridlösung. Giebt man zu wenig

Narkotin.

Codein.

Wasser einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, erwärmt gelinde und fügt allmählig von dem Präparate hinzu, so verliert die Mischung endlich alle saure Reaction. Die Lösung wird durch Kalilauge weiss getrübt, durch mehr Wasser wieder klar, durch Salpetersäure nicht gelb oder roth, durch Eisenoxydlösung nicht blau, reducirt nicht Jodsäure und giebt bei behutsamem Zusatze von concentrirter Schwefelsäure, um Erhitzung zu vermeiden, weder unmittelbar, noch beim Hinzufügen einer Spur chromsauren Kali's eine farbige Reaction. Codein ist auch in Weingeist, Aether und Chloroform reichlich löslich.

Bei der Gewinnung von Morphin nach der S. 239 beschriebenen Weise bleibt Codein nach Ausfällung des Morphins in der alkalischen Mutterlauge zurück und kann durch Ausschütteln mit Aether oder Chloroform daraus ausgezogen werden.

Narcein = $\text{NC}^{46}\text{H}^{29}\text{O}^{18}$ bildet feine seidenartig glänzende Nadeln, schmeckt schwachbitter, schmilzt beim Erwärmen noch unterhalb des Siedepunktes des Wassers, wird durch concentrirte Schwefelsäure tief roth gefärbt, beim Erwärmen geht die Farbe in grün über. Verdünnte Jodlösung färbt die Krystalle blau. Es ist in kaltem Wasser und Weingeist wenig löslich, reichlicher in der Wärme. Von Aether wird es nicht gelöst. Es geht mit Säuren krystallisirbare Verbindungen ein, ohne jedoch dieselben zu neutralisiren.

Thebain, auch Paramorphin genannt, = $\text{NC}^{38}\text{H}^{21}\text{O}^6$, krystallisirt in glänzenden Blättchen, auch Nadeln und blumenkohllartigen Aggregaten, schmilzt in der Wärme und wird bei weiterem Erhitzen zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe auf. Es ist in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten unlöslich, in Weingeist, Aether und verdünnten Säuren reichlich löslich, ohne reducirende Wirkung auf Eisenoxyd- und Jodsäurelösung.

Papaverin = $\text{NC}^{40}\text{H}^{21}\text{O}^8$ erscheint gewöhnlich als weisses krystallinisches Pulver färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung blau bis purpurn, löst sich in offic. reiner Salpetersäure farblos auf. In reinem und alkalischem Wasser ist es unlöslich, in kaltem Weingeist und Aether wenig löslich, vielmehr in der Wärme, verbindet sich mit Säuren zu in Wasser wenig löslichen Verbindungen, welche neutral sind und durch Alkalien gefällt werden.

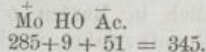
Pseudomorphin (Phormin), in der Zusammensetzung von Morphin nur durch ein Plus von 2 O unterschieden, auch sonst mit demselben in vielen Verhältnissen (Löslichkeit in Alkalien, Verhalten gegen Salpetersäure und Eisenoxydlösung) übereinstimmend, doch neutralisirt es verdünnte Säuren nicht und schmeckt auch nicht bitter. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit olivengrüner Farbe, von Salpetersäure mit orangerothlicher Farbe gelöst. Es ist in Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform, verdünnter Schwefelsäure und kohlenensaurem Alkali unlöslich.

Meconsäure.

Das Morphin findet sich im Opium theils mit Schwefelsäure, theils mit Meconsäure verbunden. Bei der Ausfällung des wässerigen Opiumauszugs mit essigsaurem Bleioxyd wird die Meconsäure als meconsaures Bleioxyd abgeschieden. Wird nun dieser Niederschlag (*α*. S. 239) in Wasser vertheilt und in das Gemisch Schwefelwasserstoffgas in hinreichender Menge einströmen gelassen, so entsteht Schwefelblei, die Meconsäure geht in die Lösung über und kann beim Verdunsten dieser letztern in gelinder Wärme krystallisirt erhalten werden. Sie bildet, wenn vollkommen rein, farblose glimmerartige Blättchen, welche in kaltem Wasser wenig, in heissem reichlich löslich sind, ebenso auch in Weingeist, viel weniger in Aether. Die wässerige Lösung schmeckt kühlend sauer, hintennach etwas bitter, wird durch wenig von einer Lösung von Eisenchlorid oder Eisenoxyd tief roth gefärbt, freie Salzsäure macht die Färbung nicht verschwinden (Unterschied von Essig- und Ameisensäure), ebenso auch nicht Goldchloridlösung (Unterschied von Rhodanwasserstoffsäure). Diese Empfindlichkeit der Meconsäure, Eisenoxyd gegenüber, macht es auch nothwendig, bei der Reinigung Filtrirpapier anzuwenden, welches vorher wiederholt mit erwärmter verdünnter Salzsäure ausgelaugt worden, gegenfalls die Kryställchen hartnäckig eine röthliche Färbung bewahren.

Morphium aceticum.

(Acetas morphius s. Morphinae. Essigsäures Morphin.)

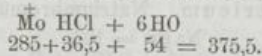


Weisses oder fast weisses Pulver von schwachem Geruche nach Essigsäure, auf Platinblech erhitzt ohne Rückstand verbrennend, mit officineller reiner Salpetersäure übergossen mit hyacinthrother Farbe sich lösend, mit reiner concentrirter Schwefelsäure sich nicht färbend. In Wasser allein ist essigsäures Morphin nicht immer vollständig löslich, wohl aber beim Zusatze von wenig Essigsäure. Die Lösung schmeckt bitter, wird durch Gerbsäurelösung reichlich getrübt, durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure aber wieder klar (Abwesenheit von Narkotin), durch verdünnte Aetzkalklösung in geringem Ueberschusse nicht gefällt (Unterschied von den meisten übrigen Alkaloiden), und ebenso auch nicht durch aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali (weiterer Unterschied von Narkotin und von den Chinaalkaloiden), durch wenig verdünnte Eisenchloridlösung blau oder grünlichblau gefärbt. — Diese gesammten Verhältnisse bekunden hinreichend die Identität und Reinheit des Präparats.

Charakteristische Kennzeichen.

Morphium hydrochloratum.

(Chlorhydras morphius s. Morphinae, Morphiū chlorhydricum s. muriaticum. Chlorwasserstoffsäures oder salzsaures Morphiū.)



Weisses, aus zarten nadelförmigen Krystallen bestehendes Pulver; beim Erhitzen auf Platinblech ohne allen Rückstand verbrennlich. In heissem Wasser sehr löslich; die concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher durch mehr kaltes Wasser vollständig gelöst wird. Die wässrige Lösung schmeckt bitter, wird durch officinelle Salpetersäure allmählig gelbroth, besonders bei gelindem Erwärmen durch Eintauchen des Reagireylinders in heisses Wasser, durch verdünnte Eisenchloridlösung gebläut, durch verdünnte Aetzkalklösung in geringem Ueberschusse nicht getrübt, hierbei auch kein Ammoniakgeruch entwickelt. Die Lösung wird ferner nach vorgängigem Zusatze von wenig freier Salzsäure durch Gerbsäurelösung und durch aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali nicht gefällt. Höllesteinlösung ruft in der wässrigen Lösung einen weissen käsigen Niederschlag hervor, welcher in Aetzammoniakflüssigkeit leicht löslich ist; wird diese letztere Lösung erwärmt, so scheidet sich metallisches Silber aus. Wird etwas von dem Präparate in einem trockenen Reagireylinder in dreifach-gewässerte Schwefelsäure (rein concentrirte Schwefelsäure, welche mit dem Dritttheil ihres Gewichts Wasser verdünnt worden) eingetragen, so färbt sich letztere nicht roth und ebenso auch nicht bei Erwärmen durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser (Abwesenheit von Bitterstoffen, z. B. Salicin), wohl aber beim Zusatze eines Minimums officineller reiner Salpetersäure. Ein Stäubchen chromsaures Kali der Schwefelsäuremischung zugefügt, ruft nur eine geringe gelblich-grünliche Färbung hervor.

Charakteristische Kennzeichen.

Natrium. (Sodium. Natrium.)

Na = 23.

Charakteristische Kennzeichen.

Ein auf dem frischen Schnitte zinnweisses, weiches, geschmeidiges Metall, im Handel gewöhnlich in Barren oder Abschnitten davon vorkommend und unter Steinöl aufbewahrt, worin es untersinkt, leichter als Wasser (spec. Gew. 0,972), somit darauf aufschwimmend, sich aber gleichzeitig mit grosser Heftigkeit oxydirend, aber ohne Feuererscheinung (nächster wesentlicher Unterschied vom Kalium), welche jedoch auftritt, wenn nicht kaltes, sondern warmes Wasser genommen wird. Die Flamme ist gelb gefärbt (weiterer Unterschied von Kalium). Nach vollendeter Oxydation ist Natriumoxydhydrat (Natronhydrat, Aetznatron) im Wasser gelöst enthalten.

Der letztere Versuch muss mit Vorsicht ausgeführt werden, wegen des zuletzt eintretenden explosionartigen Aufspritzens (vgl. S. 217).

Natrium-amalgam.

Auch mit Quecksilber verbindet sich Natrium unter Feuererscheinung zu festem Natrium-amalgam. Ein solches Amalgam, nahehin 2% Natrium enthaltend, wird in mehreren Fällen als kräftiges Reductionsmittel auf nassem Wege benutzt, so zum Nachweisen des Chloroforms (vgl. d. Art. Chloroformium und Ol. Amygd. aether.), zu Ueberführung von rothem Blutlaugensalz in gelbes (S. 221) u. s. w. Man stellt es zu diesem Zwecke ex tempore dar, indem man in einem trockenen Kelchglase mit ovalem Boden zu einem mit trockenem Fliesspapier gut abgetrockneten Stückchen Natrium von der Grösse einer kleinen Erbse dem Volum nach etwa das dreifache an trockenem Quecksilber zufügt, das Glas mit einem Stück Kartenblatt bedeckt, durch welches ein massiver Glasstab hindurchgesteckt ist, und mit diesem letzteren beide Metalle zusammen knetet. Unter Feuererscheinung geht die Vereinigung vor sich.

Natrium bromatum.

(Brometum natricum. Natriumbromür, Bromnatrium.)

NaBr = 103.

Erkennung und Prüfung.

Farblose, würfelige, wasserfreie Krystalle, wenn oberhalb 30° C. entstanden, oder wasserhelle, schiefe, rhombische, wasserhaltige Säulen (NaBr 4HO), wenn bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisirt. In Wasser reichlich löslich; die gesättigte Lösung wird durch starken Weingeist nicht getrübt, durch Chlorwasser gelb gefärbt; wird die gelbe Mischung mit Aether oder Chloroform geschüttelt, so nehmen beide das freigewordene Brom auf und färben sich gelb. Die verdünnte Lösung wird durch Höllensteinlösung gelblichweiss gefällt, der Niederschlag (Bromsilber) wird nicht durch Salpetersäure, wohl aber durch viel Ammoniakflüssigkeit aufgenommen (vgl. S. 218). — 10 Decigrmm. des vollkommen entwässerten Salzes in Wasser gelöst, mit reiner Salpetersäure angesäuert und mit Höllensteinlösung gefällt, liefern 18,25 Decigrmm. Niederschlag (Bromsilber), erheblich mehr würde auf eine Verunreinigung mit Chlor-natrium deuten, erheblich weniger auf ein anderweitiges durch Silberlösung aus saurer Lösung nicht fällbares Salz.

Natrium chloratum.

(Chloretum natricum, Sal commune v. culinare, false Natrum muriaticum. Chlornatrium, Natriumchlorür, Kochsalz oder gemeines Salz, fälschlich: salzsaures Natron.)

NaCl = 58,5.

Erkennung und

Kleinere oder grössere, weisse, würfelige Krystalle oder weisses krystallinisches Pulver; auf der Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, heftig

verknisternd und die Flamme gelb färbend. In drei Theilen Wasser unter geringer Abkühlung leicht und vollständig löslich zu einer neutralen Flüssigkeit, welche durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron nicht getrübt wird und worin auch eine gesättigte Lösung von schwefelsaurer Thonerde weder bald noch nach längerer Zeit einen krystallinischen Niederschlag veranlasst. Wird aber ein Tropfen von der Lösung mit Wasser verdünnt und dazu ein wenig Höllesteinlösung gegeben, so entsteht sofort eine weisse Trübung und ein weisser käsiger Niederschlag; welcher durch Salpetersäure nicht verschwindet, wohl aber durch Salmiakgeist.

Die wässerige Lösung darf im Uebrigen durch Schwefelwasserstoffwasser weder irgendwie getrübt noch gefällt werden, auch durch Chlorwasser keine gelbe Färbung (Unterschied von Bromnatrium) erleiden. Das Kochsalz des Handels giebt mehrentheils beim Vermischen der klaren filtrirten Lösung mit aufgelöstem kohlensauren Natron entweder bald oder beim Erwärmen eine weisse Trübung, von einer geringen Menge Kalk- und Magnesiumsalzes herrührend. Die farblosen klaren Steinsalzkristalle (Sal Gemmae) sind sehr reines Chlornatrium.

Prüfung.

Das Kochsalz des Handels entspricht, wie so eben angedeutet, nicht allen vorstehenden Anforderungen, und dessen Gehalt an fremden Salzen (schwefelsaurer Kalk, schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Natron, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorkalium) ist nicht immer unbedeutend, besonders was die als Vieh-, Düng- und Fabriksalz bezeichneten Sorten (sogenanntes denaturalisirte Salz) anlangt. Behufs einer näheren Prüfung, wenn sie erfordert wird, kann man folgendermaassen verfahren:

Prüfung des Kochsalzes.

1. Man übergiesst in einem Setzkolben von passender Grösse 100 Gramme von dem lufttrockenen Salze mit 300 C. C. reinem Wasser, schüttelt bis alles Salz zergangen ist, erhitzt dann bis zum Kochen und stellt hierauf den Kolben möglichst geneigt auf einen Strohkranz. Nach 24 Stunden wird die klare Flüssigkeit (a) in einen andern ähnlichen Kolben abgegossen, den Bodensatz sammelt man in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere, süsst nach Abfluss aller Flüssigkeit den Inhalt mit 50 C. C. Wasser aus, trocknet dann scharf und wägt.

Dieser ungelöste Rückstand beträgt bei den besseren Sorten Speisesalzes kaum $\frac{1}{10}\%$, besteht dann wesentlich aus schlammiger Erde, Staubtheilen u. dgl., enthält aber auch zuweilen bei gewissen Salzsorten (so beim Stassfurter Salz) Gyps in krystallinischen Bruchstückchen, was leicht mittelst der Lupe erkannt werden kann. Bei den geringern Sorten (besonders bei dem Vieh- und Düngsalze) beträgt der ungelöste Rückstand weit mehr, auch können dessen Gemengtheile sehr verschiedener Art sein (gemahlener Gyps, Thon, Eisenoxyd, Ocker, kohlenaurer Kalk, Kohlenpulver, Wermuthpulver, Heuabfälle).

2. Die abgegossene Flüssigkeit a., nebst der Aussüßflüssigkeit, wird zum Kochen gebracht, allmählig von einer Auflösung von kohlensaurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction hinzugefügt, das Sieden noch eine kurze Weile unterhalten und mit der trüben Flüssigkeit wie im Vorhergehenden verfahren, d. h. man lässt den Niederschlag absetzen, giesst die klare Flüssigkeit (b) ab, sammelt den Niederschlag in einem Filter, süsst aus und trocknet. Dieser Niederschlag ist weiss, beträgt bei den besseren Sorten Speisesalzes höchstens $1\frac{1}{4}\%$ und besteht unter normalen Verhältnissen ausschliesslich aus kohlensaurem Kalk und kohlenaurer Magnesia, welche ursprünglich theils als schwefelsaure Salze, theils als Chlorcalcium und Chlormagnesium in dem Salze enthalten waren und in in letzterer Form wesentlich dessen Hygroskopität bedingen.

Man bringt den erwähnten Niederschlag in eine tarirte Platinschaale, giebt etwas Wasser auf, erwärmt und fügt tropfenweise von einer abgewogenen Menge officineller reiner Salzsäure (spec. Gew. = 1,124 bei 15° C.) hinzu, bis alles gelöst ist und die Lösung eine schwach saure Reaction zeigt. Man setzt darauf reichlich doppelt soviel officinelle verdünnte reine Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,115 bei

Prüfung des
Kochsalzes.

15° C.), als an Salzsäure verbraucht worden, hinzu, lässt an einem passenden Orte, wo die sauren Dämpfe nicht lästig fallen, eintrocknen, legt ein Stückchen kohlen-saures Ammon in die Schaale, erhitzt allmählig bis zum schwachen Glühen, um alle überschüssige Schwefelsäure auszutreiben, lässt dann erkalten und wägt die Platin-schaale von Neuem. Das Mehrgewicht entspricht dem Gesamtgewicht des rückstän-digen Gemenges aus schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurer Magnesia. Man nimmt nun diesen Rückstand mit gesättigtem Gypswasser auf, wobei die schwefelsaure Magnesia gelöst wird, der schwefelsaure Kalk aber ungelöst bleibt. Man sammelt letz-teren in einen Filter, süsst mit Gypswasser aus, trocknet, glüht und wägt. Das Gewicht ergibt die Menge des schwefelsauren Kalks, die Differenz die schwefelsaure Magnesia. Das Gewicht dieser letztern ergibt durch Division mit 3 die ent-sprechende Menge reiner Magnesia, durch Multiplication mit 0,8 die entsprechende Menge Chlormagnesium. Das Gewicht des schwefelsauren Kalks ergibt durch Division mit 2,43 die entsprechende Menge reinen Kalks, durch Multiplication mit 2,775 die entsprechende Menge Chlорcalciums.

3. Die bei der vorhergehenden Operation gewonnene schwach alkalische Flüssigkeit b. wird durch Zusatz von Wasser auf 400 C. C. gebracht. 200 C. C. davon (= 50 Grmm. Kochsalz) werden in ein Becherglas abgegossen, zum Sieden gebracht, hierauf mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryumlösung ausgefällt. Man lässt absetzen, giesst ab, sammelt den Niederschlag in einem tarirten, dann genässten Filter, süsst aus, trocknet scharf und wägt. Das gefundene Gewicht, doppelt genommen, ergibt durch Division mit 2,912 die entsprechende Menge Schwefelsäure, durch Division mit 1,636 die entsprechende Menge wasserleeren schwefelsauren Natrons, welches in 100 Grmm. des Salzes enthalten ist. Es be-trägt in gutem Soolsalz selten bis $\frac{1}{10}\%$, mehrentheils viel weniger, in Seesalz dagegen bis $\frac{1}{2}\%$. Viel grösser (bis 5%) ist aber natürlicher Weise dieser Betrag in dem durch calcinirtes Glaubersalz denaturalisirten Fabrikalze.

4. Die im Vorhergehenden (3) gewonnene schwefelsäurefreie Flüssigkeit wird abermals zum Sieden erhitzt und behufs der Entfernung des im Ueberschuss zu-gesetzten Baryumsalzes durch kohlen-saures Natrium alkalisch gemacht, dann ab-setzen gelassen, abgegossen und das letzte abfiltrirt. Das Filtrat wird durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure sehr schwach angesäuert, dann in demselben Becherglase bis auf etwa 150 C. C. abdunsten gelassen und endlich nach dem Erkalten mit dem doppelten Volum Weingeist von 90–95% vermischt. Man stellt durch 24 Stunden ruhig bei Seite, giesst und filtrirt von dem abgeschiedenen Chlornatrium ab, fügt zu dem Filtrate Platinchloridlösung bis zur dauernden gelb-lichen Färbung und stellt das Gefäss abermals durch 24 Stunden bei Seite. Be-trägt der Gehalt des fraglichen Kochsalzes an Chlorkalium mindestens $\frac{1}{2}\%$ und darüber, so hat sich während der Zeit ein gelber krystallinischer Niederschlag von Kalium-Platinchlorid ($KCl, PtCl^2 = 244,5$) am Boden des Gefässes angesammelt. Man giesst die klare Flüssigkeit, welche jedenfalls noch deutlich gefärbt erscheinen muss, von dem Niederschlage, wenn ein solcher entstanden, ab, sammelt denselben in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte, süsst mit rectificirtem Wein-geist aus, trocknet und wägt. Das Gewicht doppelt genommen und dann durch 3,282 getheilt ergibt die entsprechende Menge Chlorkalium in 100 Grammen des fraglichen Salzes.

(Um das in der Flüssigkeit zurückgebliebene überschüssige Platin wieder zu gewinnen, giebt man zu dieser etwas von einer weingeistigen Chlorkaliumlösung zu, sammelt nach 24 Stunden den Niederschlag in einem Filter, lässt trocken werden und bewahrt zu gelegentlicher Reduction auf. Zu letzterem Behufe wird das Kalium-Platinchlorid in einen kleinen Platin-tiegel mit etwas Kleesäurelösung übergossen, eintrocknen gelassen und der Rückstand all-mählig bis zum Glühen erhitzt. Es bleibt ein Gemenge von Chlorkalium und metallischem Platin zurück, welche durch Wasser von einander geschieden werden können.)

(Die Kochsalzlösung unmittelbar, sowohl vor als auch nach Ausfällung eines grossen Theils des Chlornatriums durch Weingeist und Wiederentfernung des letztern durch Ab-dunsten, mit einer Auflösung von saurem weinsauren Natron auf Chlorkalium zu prüfen, ist nicht angemessen, weil in Folge der verminderten Löslichkeit des weinsauren Natronsalzes in einer Kochsalzlösung auch saures weinsaures Natron ausgefällt werden kann.)

5. Die übrigen 200 C. C. von der alkalischen Kochsalzlösung (3) werden durch etwas reine Salzsäure angesäuert, darauf Schwefelwasserstoffgas bis zur

Sättigung eingeleitet und das Ganze nun wohl bedeckt durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Ist im Verlaufe dieser Zeit eine andere als eine weisse Trübung (von ausgeschiedenem Schwefel aus dem Reagens) und wohl auch ein farbiger Absatz entstanden, so ist es jedenfalls rüthlich, diesen auf Arsen zu prüfen (vgl. S. 13).

Prüfung des Kochsalzes.

6. Nach allen diesen Prüfungen erübrigt es noch, den Wassergehalt des luft-trockenen Salzes festzustellen, welcher je nach der Aufbewahrungsweise und dem geringeren oder grösseren Gehalte an hygroskopischen Salzen zwischen 2 und 6% wechseln kann. Zu diesem Behufe werden 10 Gramme von dem Salze in einem tarirten Becherglase abgewogen, letzteres, mit weissem Fliesspapier bedeckt, längere Zeit im Luftbade einer allmähig bis auf 110—120° C. gesteigerten Temperatur ausgesetzt, dann, erkaltet, wieder gewogen. Der Gewichtsverlust, mit 10 multiplicirt, ergiebt den Wassergehalt in 100 Grmm.

Wenn Veranlassung vorliegt, Kochsalz speciell auch auf Jod- und Bromverbindungen zu prüfen, deren Anwesenheit auf eine Verfälschung desselben mit Salz, welches bei der Verarbeitung von Varesoda oder bei der Salpeterfabrikation aus Natronsalpeter nebenbei gewonnen wird, hinweisen würde (Verfälschungen des Kochsalzes, welche in Frankreich nicht selten vorkommen sollen), so wird solche Prüfung folgendermaassen ausgeführt. In eine 18 bis 20 Zoll lange Verdrängungsröhre von $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Zoll innerer Weite, welche unten in eine feine offene Spitze ausgeht oder auch, ohne in eine Verengung auszugehen, mit einem Stüpsel, durch welchen eine enge Röhre eingelassen, versehen ist, wird zunächst ein wenig Baumwolle und darauf das zu prüfende Kochsalz (25, 50 oder 100 Gramme je nach der Capacität der Röhre und der wünschenswerthen Subtilität des Versuchs) eingebracht und durch behutsames Aufklopfen möglichst zusammen gedrängt und zwar so, dass mindestens $\frac{1}{3}$ der Röhre leer bleibt. Man überdeckt nun die Oberfläche des Salzes mit etwas Baumwolle oder einem Scheibchen weissen Fliesspapiers, bringt die Röhre in feste vertikale Stellung, stellt ein Becherglas unter, fällt dieselbe mit Weingeist von 60—65% (officiner rectificirter Weingeist) und wiederholt nach dem Abflusse das Aufgiessen solchen Weingeistes noch 1—2mal. Die abgeflossene Flüssigkeit wird verdunsten gelassen, der trockene Rückstand mit etwas Wasser aufgenommen, darauf zunächst verdünnte reine Schwefelsäure bis zur sauren Reaction eingetröpfelt, dann dünne Stärkelösung und endlich mittelst einer Tropfbürette unter Umrühren mit einem Glasstabe Chlorwasser tropfenweise hinzugegeben. Bei Anwesenheit auch der kleinsten Menge von einem Jodalkalimetall färbt sich in letzter Instanz die Mischung blau. Ist nun allein Jod vorhanden, so geht die indigblaue Farbe der Mischung allmähig in eine weinrothe über, welche immer heller roth wird, bis dieselbe endlich ganz verschwindet. Geht aber die blaue Farbe nicht ins Weinrothe über, sondern ins Bräunliche, ins Orange und zuletzt ins Gelbe, so ist gleichzeitig auch Brom gegenwärtig. Bevor man übrigens zu dem soeben beschriebenen Versuche schreitet, kann man vorerst unmittelbar mit einer concentrirten Lösung von dem fraglichen Kochsalz in gleicher Weise verfahren, denn ist der Gehalt desselben an Jodnatrium nicht ein ausserordentlich geringer, wie allerdings mehrentheils der Fall, so tritt wohl auch da schon die Reaction ein.

Prüfung auf Jod- und Bromverbindungen.

Chlornatrium, welches bei der Salpeterfabrikation als Nebenproduct gewonnen worden, kann natürlicher Weise auch salpetersaures Salz enthalten. Man erkennt dies leicht, wenn man (bei Abwesenheit von Jodverbindungen) etwas von dem im Vorhergehenden beim Verdunsten des weingeistigen Auszugs erhaltenen Salzurückstände zunächst in concentrirte Eisenvitriollösung einträgt und dann reine concentrirte Schwefelsäure langsam hinzufliessen lässt — bei Anwesenheit von Salpetersäure erscheint zwischen beiden Flüssigkeitsschichten eine braune Zone. Oder man färbt in einem Reagireylinder etwas dreifach gewässerte reine Schwefelsäure (conc. Schwefelsäure, welche mit dem dritten Theile ihres Gewichtes Wasser verdünnt worden) durch wenig schwefelsaure Indiglösung schwach blau und setzt dann von dem Salze oder dem Salzurückstande hinzu — bei Anwesenheit von Salpetersäure verschwindet die blaue Farbe. — Sehr kleine Spuren von Salpeter werden in ähnllicher Weise, wie S. 82 bei Prüfung des Wassers angegeben, erkannt.

Prüfung auf Salpeter.

Natrium iodatum. (Jodetum natricum. Jodnatrium.)

NaJ oder NaJ 4HO

150 — 150+36 = 186.

Erkennung
und Prüfung.

Weisses, krümeliges Salzpulver, wenn durch Eintrocknen gewonnen, oder wasserfreie würfelige Krystalle, wenn zwischen 40 und 50° C. krystallisiert, oder wasserhaltige, der Länge nach gestreifte, schiefe, rhombische Säulen oder Bruchstücke von solchen, wenn bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisiert. An der Luft leicht feucht werdend und zerfliessend, besonders das wasserhaltige Salz. In Wasser sehr löslich, ebenso auch in Weingeist, daher beim Eintröpfeln von wenig der concentrirten wässerigen Lösung in starken Weingeist keine Trübung stattfinden darf (Abwesenheit von fremden, in Weingeist unlöslichen oder minder löslichen Salzen). Fügt man in einem Reagireylinder zu einem Tropfen von der Lösung einige Tropfen Chlorwasser, so färbt sich die Mischung braun und giebt, wenn dann etwas Chloroform zugesetzt und das Ganze geschüttelt wird, Jod an dieses ab, welches sich dann nach Zusatz von Wasser prachtvoll carmoisinroth gefärbt am Boden ansammelt. Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch, wird durch aufgelöstes kohlen-saures Natron nicht getrübt, durch eine kalt gesättigte Lösung von saurem weinsauren Natron nicht gefällt, wohl aber sogleich durch Höllesteinlösung. Der gelblich-weiße Niederschlag (Jodsilber) wird durch Salpetersäure nicht gelöst und ebenso auch nicht oder doch nur sehr unbedeutend durch Aetzammoniakflüssigkeit. Wird daher die trübe ammoniakalische Mischung filtrirt und das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert, so darf nur eine sehr unbedeutende weisse Trübung sich zeigen (Abwesenheit von Chlor- und Bromnatrium). Behufs der Prüfung auf salpetersaures Natron, welches durch Weingeist nicht ausgefällt werden kann, da es darin nicht unbedeutend löslich ist, zerreibt man 10 Decigramm. des fraglichen trockenen Salzes mit 12 Decigrammen schwefelsauren Silberoxyds und Wasser innig zusammen, filtrirt und prüft das Filtrat in bekannter Weise mit Eisenvitriollösung und reiner concentrirter Schwefelsäure (vgl. S. 223). Hat man das bei dieser Prüfung gewonnene Jodsilber in einem tarirten Filter gesammelt, dann mit heissem Wasser so lange ausgessüsst, bis das Abfliessende durch verdünnte Salzsäure nicht mehr getrübt wird, hierauf scharf getrocknet, so muss dessen Gewicht reichlich 15 Decigramme betragen.

Natrium sulfuratum.

(Sulfuretum natricum s. sodicum, Hepar Sulfuris natronatum, Schwefelnatrium, Natronschwefelleber.)

Rohes
Schwefel-
natrium.

Natronschwefelleber ist nur allein von der Ph. Gall. unter den Namen Sulfure de Sodium, Trisulfure de Sodium impur aufgenommen worden und soll bereitet werden durch Zusammenschmelzen von 14 Th. wasserleerem kohlen-sauren Natron und 10 Th. Schwefel^{*)}. Es ist hierzu eine stärkere Hitze als bei Anwendung von kohlen-saurem Kali erforderlich, das Schmelzproduct enthält daher neben Dreifach-Schwefelnatrium nur noch schwefelsaures Natron, ist übrigens im äussern Ansehen der Kalischwefelleber gleich, verhält sich auch gegen Wasser und verdünnte Säuren ähnlich.

^{*)} Diese Gewichtsverhältnisse entsprechen sehr nahe den stöchiometrischen Verhältnissen von 4NaOCO² (= 212) auf 10S (= 160) und der Vorgang ist bei der erforderlichen hohen

Temperatur $4\text{NaO CO}_3 + 10\text{S} = 4\text{CO}_2 + (\text{NaO SO}_3 + 3\text{NaS}^?)$. Da Anfangs immer etwas Schwefel verflüchtigt wird, so dürfte die Anwendung eines geringen Ueberschusses nicht unzweckmässig sein, also etwa 11 Gewichtsth. anstatt 10. Der Gebrauch von eisernen Schmelzgefässen, welcher bei Bereitung der Kalischwefelleber wohl vorkommt, ist jedoch hier ganz ausgeschlossen. Dieselben würden sehr schnell der Zerstörung unterliegen, auch viel Schwefel-eisen in das Product übergehen, welches dann beim Auflösen der letztern in Wasser krystall-nisch sich abscheidet.

Die Ph. Gall. hat ausserdem noch aufgenommen

a. Krystallisirtes Einfach-Schwefelnatrium (Sulfuretum sodicum crystallisatum, Monosulfure de Sodium cristallisé) $\text{NaS 9HO} = 120$.

Reines
Schwefel-
natrium.

Fig. 22.



Um diese Verbindung darzustellen, bringt man in eine etwas weitmündige Flasche eine beliebige Menge Aetznatronlauge von 1,33 spec. Gew., stellt die Flasche in eine Schale, worin Wasser von $50-60^\circ\text{C}$. Temperatur enthalten ist und lässt nun langsam Schwefelwasserstoffgas so lange einströmen (vgl. Chem. Apothekerb. S. 114. Fig. 59), bis ein wenig von der mittelst einer Pipette (Fig. 22) herausgenommenen Flüssigkeit in eine verdünnte Lösung von Manganchlorür gebracht gleichzeitig mit einem blässröthlichen Niederschlag auch Schwefelwasserstoff, durch den Geruch erkennbar, ausgiebt. Man unterbricht nun die Gaszuführung, verschliesst das Gefäss luftdicht mit feuchter Blase oder feuchtem Pergamentpapier und stellt das Ganze zum langsamen Erkalten durch 24 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit werden die entstandenen Krystalle in einem Trichter gesammelt, gut abtropfen gelassen und darauf in einem weitmündigen Gefässe mit gut schliessendem Glasstöpsel, welcher mit geschmolzenem Paraffin überstrichen ist, verwahrt. — Es sind farblose oder fast farblose, frisch bereitet durchsichtige und stark glänzende Krystalle (Quadrat-octaëder), im Wasser unter starker Abkühlung reichlich löslich, ebenso auch in erwärmtem rectificirten Weingeist. Die verdünnte wässrige Lösung giebt mit Manganchlorürlösung einen blässfleischfarbenen Niederschlag von Schwefelmangan ohne gleichzeitige Entwicklung von Schwefelwasserstoff, erzeugt in Lösungen von Kalksalzen einen weissen Niederschlag von Kalkhydrat, ebenso in Magnesia-salzlösungen. Die überstehende Flüssigkeit enthält nun zugleich mit dem entstandenen Natronsalze Natriumsulhydrat und giebt daher beim Zusammenbringen

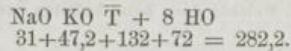
mit Manganchlorürlösung Schwefelwasserstoffgas aus (*J. Pelouze* in Zeitschrift für analyt. Chemie. B. VI. S. 219). — Reine Natriumsulhydratlösung wird erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine wässrige verdünnte Lösung von Aetznatron bis zur Sättigung, d. h. bis die Flüssigkeit Bittersalzlösung nicht mehr fällt.

b. Aufgelöstes Fünffach-Schwefelnatrium (Quinti-sulfuretum sodicum solutum, Quintisulfure de Sodium en solution) $\text{NaS}^5 + x\text{Aq}$. Es soll bereitet werden durch Kochen von 13 Gewichtsth. sublimirtem Schwefel mit einer Auflösung von 24 Gewichtsth. des vorhergehenden Salzes in 20 Gewth. Wasser, Erkaltenlassen und Filtriren. Das spec. Gewicht soll = 1,14 sein; die Flüssigkeit enthält nahehin $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts an Fünffach-Schwefelnatrium. — Natürlich Weise kann anstatt der Lösung der Krystalle auch die von diesem letztern abgeessene Mutterlauge benutzt werden. Man hat in solchem Falle nur darauf zu sehen, dass Schwefel ungelöst zurückbleibe und vor dem Filtriren das spec. Gew. durch Zusatz von Wasser regulirt sei. Im Uebrigen giebt dieselbe Pharmakopöe auch zu, dass in solchen Fällen, wo die Anwesenheit von unterschwefligsaurem Natron nicht hinderlich, das Präparat auch unmittelbar durch Behandlung von Schwefel mit der dreifachen Menge Aetznatronlauge von 1,33 bereitet werde. Das spezifische Gewicht einer in dieser Weise erhaltenen Lösung zeigt nach Angabe der Ph. Gall. ein spec. Gew. = 1,41; der Gehalt an Fünffach-Schwefelnatrium ist aber derselbe. Diese letztere Lösung wird durch Weingeist gefüllt (unterschwefligsaures Natron).

Fünffach-
Schwefel-
natrium.

Natro-Kali tartaricum.

(*Tartras natrico-kalicus*, *Tartarus natronatus*, *Sal polychrestum Seignetti*. Weinsaures Kali-Natron, Seignette-Salz.)



Erkennung
und

Farblose, mehr oder weniger grosse, wasserklare Krystalle, Krystalldrusen oder Bruchstücke von solchen oder sehr weisses Pulver; beim Erhitzen einer kleinen Probe auf Platinblech oder in einem kleinen dünnen Porzellanschälchen, zunächst schmelzend, dann unter Entwicklung empyreumatischer Dämpfe verkohlend und einen kohligen Rückstand zurücklassend, welcher befeuchtetes Curcupapier bräunt und wovon ein wenig auf dem Oehre des Platindraths innerhalb der Flamme einer Weingeistlampe gehalten dieser eine gelbe Farbe ertheilt (Nachweis des Natrons). In Wasser leicht löslich zu einer neutralen Flüssigkeit, worin verdünnte Essigsäure oder Salzsäure bald einen weissen krystallinischen Niederschlag veranlasst (Nachweis des Kali's und auch der Weinsäure).

Prüfung.

a. Wasser: man übergiesst in einem Setzkölbchen 10—15 Grmm. von dem zerriebenen Salze mit der 3fachen Menge destillirten Wassers, erwärmt etwas durch Eintauchen des Gefässes in heisses Wasser und schüttelt — die Lösung muss leicht und vollständig vor sich gehen, dieselbe auch gegen Reagenspapiere neutral reagiren.

b. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt (oder Chlorbaryum): man giesst zwei Reagircylinder je zur Hälfte mit reinem Wasser voll, fügt einige Tropfen reine Salpetersäure hinzu und giebt darauf in den einen 1—2 Tropfen aufgelöstes salpetersaures Silberoxyd, in den andern ebensoviel von dem aufgelösten Baryumsalze und tröpfelt dann in beide von der Lösung (a) des Salzes — in keinem Falle darf alsbald eine Trübung eintreten, welche im ersten Falle auf die Anwesenheit eines Chlormetalle, im zweiten auf die Anwesenheit eines Schwefelsäuresalzes hinweisen würde (eine geringe Opalisierung ist übrigens für die medicinische Anwendung ohne Belang).

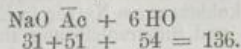
c. Schwefelwasserstoff: man giebt zu dem Reste der Lösung im Setzkolben ein gleiches Volum oder auch mehr guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf auch nach längerer Zeit keine farbige Trübung eintreten, welche auf die Anwesenheit eines Schwermetalloxyds (Kupferoxyd, Bleioxyd) hinweisen würde.

Kohlen-
saurer Kali-
Natron.

Wird reiner Natronweinstein nach vorgängiger vollständiger Entwässerung in einem eisernen Tiegel verkohlt, der kohlige Rückstand mit Wasser ausgezogen und die filtrirte alkalische Flüssigkeit in einer Silberschaale zur Trockene verdunstet, so besteht der weisse Rückstand aus kohlen-saurem Kali und kohlen-saurem Natron zu gleichen Aequivalenten. Diese Mischung (*Natro-Kali carbonicum*) hat einen weit niedrigeren Schmelzpunkt als ihre beiden Bestandtheile und wird aus diesem Grunde zum Aufschliessen unlöslicher Verbindungen auf trockenem Wege vielfach benutzt. Sie hat auch den Vorzug, dass sie leicht frei von anderweitigen Einmengungen gewonnen werden kann, was mit dem kohlen-sauren Kali allein nicht der Fall ist.

Natrium aceticum.

(Acetas natrius s. sodicus, Terra foliata Tartari crystallisata. Essigsäures Natron.)



Farblose, durchscheinende, säulenförmige Krystalle, gewöhnlich etwas feucht erscheinend oder, wenn entwässert und gepulvert, sehr weisses lockeres Pulver; auf Platinblech oder in einem dünnen Porzellanschälchen erhitzt, zunächst schmelzend, dann nach Abgabe des Wassers unter Entwicklung empyreumatischer Dämpfe verkohlend und einen alkalischen Rückstand hinterlassend, wovon etwas auf dem Oehre des Platindraths in die Weingeistflamme gehalten dieser eine gelbe Färbung ertheilt. In Wasser reichlich löslich zu einer neutralen oder doch fast neutralen Flüssigkeit, welche in höchstrectificirten Weingeist getropfelt keine Trübung erfährt, ebenso auch nicht durch aufgelöstes kohlen-saures Natron und durch eine kalt gesättigte Auflösung von saurem weinsaurem Natron, welche aber beim Zusatze von Eisenchlorid- oder schwefelsaurer Eisenoxydlösung roth gefärbt wird (Nachweis der Essigsäure). Etwas von dem trockenen Salze in ein Gemisch aus gleichen Theilen starken Weingeistes und concentrirter Schwefelsäure eingetragen und gelind erwärmt entwickelt den Geruch nach Essigäther (weiterer Nachweis der Essigsäure und wesentlicher Unterschied von Ameisensäure Natron).

Erkennung
und

a. Wasser: man übergiesst in einem kleinen Setzkolben etwa 10 Grmm. von dem krystallisirten Salze mit der doppelten Menge reinen Wassers (bei Prüfung des gepulverten Salzes nimmt man die dreifache Menge Wassers), erwärmt gelinde durch Eintauchen des Gefässes in heisses Wasser und schüttelt — die Lösung muss vollständig vor sich gehen, neutral oder fast neutral reagiren und sich gegen kohlen-saures und saures weinsaures Natron wie oben angegeben verhalten.

Prüfung.

b. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt (oder Chlorbaryum): man giebt in je einen Reagircylinder wenige Tropfen von der Lösung der genannten Reagentien, darauf in jeden Cylinder einige Tropfen reine Salpetersäure, verdünnt mit etwas destillirtem Wasser und lässt von obiger Lösung (a) in beide Flüssigkeiten etwas einfließen — es darf in keinem Falle (bei völliger Abwesenheit von Schwefelsäure- und Salzsäuresalzen) eine weisse Trübung eintreten. Mehrentheils findet aber doch eine geringe Reaction der Art statt, in Folge vorhandener geringer Spuren der genannten fremden Salze. Für die medicinische Anwendung ist dieses ohne Belang. — Wenn in der silberhaltigen Flüssigkeit zunächst eine weisse Trübung eintritt, welche aber allmählig in schwarz übergeht, so deutet dies auf die Anwesenheit von unterschwefeligsäurem Salze.

c. Schwefelwasserstoff: man giebt zu dem übrigen Theile von der wässrigen Lösung des Präparats in dem Setzkolben ein gleiches Volum oder auch mehr guten Schwefelwasserstoffwassers — die Mischung muss ungetrübt bleiben und auch nach längerer Zeit kein Niederschlag sich einstellen (Abwesenheit metallischer Verunreinigungen).

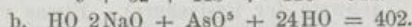
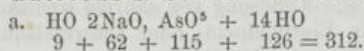
Das im Handel unter dem Namen Rothsals (mit welchem Namen übrigens zuweilen auch eine durch Eisenoxyd röthlich gefärbte rohe Potasche bezeichnet

*Rohes essig-
saurer
Natron.*

wird) vorkommende rohe essigsäure Natron enthält nicht selten nicht unerhebliche Mengen von Chlornatrium, schwefelsaurem und wohl auch unterschwefeligsäurem Natron. Die Lösung in der doppelten Menge des Wassers wird in solchem Falle beim Eintröpfeln in höchst rectificirten Weingeist nicht unbedeutend getrübt und nicht selten auch durch kohlenensaures Natron in Folge vorhandenen Kalksalzes. Die Reactionen durch Baryt- und Silbersalzlösung sind natürlicher Weise mehrentheils ziemlich beträchtlich. Nimmt der Silberniederschlag allmählig eine graue oder schwärzliche Farbe an, so deutet dieses, wie schon erwähnt, auf unterschwefeligsäures Salz, welche letztere Verunreinigung ausserdem noch daran erkannt wird, dass die zunächst mit etwas Essig angesäuerte, darauf mit dünnem Stärkekleister vermischte Lösung des Salzes beim Hinzutröpfeln von verdünnter Jodlösung nicht sofort gebläuet wird. Je mehr von der Jodlösung zugesetzt werden kann, bevor die Reaction eintritt, desto grösser ist der Gehalt an unterschwefeligsäurem Salze. — Die Silberreaction ist ganz besonders zu beachten, wenn das Salz zur Darstellung von Essigsäure benutzt werden soll.

Natrium arsenicum.

(Arsenias natrius s. Sodae. Arsensaures Natron.)



Erkennung.

Farblose Krystalle, bei gewöhnlicher Temperatur nicht verwitternd (das Salz a.) oder unter Verlust von etwas über 22 % (10 Aeq.) Wasser zu einem weissen Mehle verwitternd (das Salz b.). Weiter, bis etwas oberhalb des Siedepunkts des Wassers erwärmt, verlieren beide Salze, das unverwitterte und das verwitterte, alles Krystallwasser, und es bleibt die Verbindung $\text{HO } 2\text{NaO, AsO}^5 = 186$ zurück. — Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch, giebt mit Höllesteinlösung einen ziegelrothen Niederschlag, wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, weder vor noch nach dem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure. Wird aber die letztere Mischung erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, so findet allmählig eine Trübung statt, anfangs weiss (Schwefel), dann gelb (Schwefelarsen).

Bereitung.

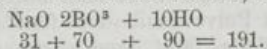
Für pharmaceutische Laboratorien sind die von Ph. Gall. und Brit. (andere Pharmakopöen haben das Präparat nicht aufgenommen, vgl. S. 196) beschriebenen Bereitungsweisen nicht anwendbar. Ueberhaupt geschieht letztere am einfachsten, indem zu einer wässrigen Lösung von Arsensäure kohlenensaures Natron in geringem Ueberschusse zugesetzt, die gewonnene Flüssigkeit dann durch Abdunsten zweckmässig concentrirt und endlich an einem kühlen Orte zum Erkalten hingestellt wird. Die entstandenen Krystalle gehören dem Salz b. an (obwohl Ph. Gall. und Brit. als vorherrschend das Salz a. angegeben); sie werden durch Auflösen in wenig Wasser und Umkrystallisiren von anhängendem kohlenensauren Natron gereinigt. Die Krystalle des Salzes a. entstehen nur, wenn die Krystallisation bei einer Temperatur zwischen 20—30° C. vor sich geht. — Der weisse Rückstand, welchen beide Salze zurücklassen, wenn sie längere Zeit einer Temperatur über dem Siedepunkt des Wassers ausgesetzt werden, hat, wie schon erwähnt, die gleiche Zusammensetzung und enthält in 100 Th. 61,82 % Arsensäure.

Im Handel kommt auch ein rohes arsensaures Natron (Natrium arsenicum crudum) vor. Es ist die rohe krystallinische Salzmasse, welche man unmittelbar durch Erhitzen (Brennen) eines Gemenges arseniger Säure, Natronsalpeter und trockener Soda in den angemessenen Verhältnissen (20; 17; 11 Ph. Brit.) oder auch von arseniger Säure und Natronsalpeter allein (35 und 90 nach Streng) erhält. Diese Masse besteht wesentlich aus arsensaurem Natron, enthält aber mehrentheils (die erstere) Ueberreste von kohlenensaurem Natron, salpetrigsaurem Natron und arseniger Säure. Die wässrige Lösung braust daher beim Zusatze

von verdünnter Schwefelsäure in Uebermaass auf, färbt sich dann beim weitem Zufügen von Eisenchlorürlösung dunkel, und giebt, nachdem durch verdünnte Schwefelsäure und gelindes Erwärmen die salpetrige Säure ausgetrieben, mit Schwefelwasserstoffwasser mehrentheils einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen, in Folge des Rückhaltes an arseniger Säure.

Natrium biboricum.

(Natrium boracicum, Borax s. Biboras natricus s. sodicus, Borax. Borsaures Natron, Borax.)



Weisse, harte, gewöhnlich oberflächlich etwas verwitterte Krystalle oder Bruchstücke von solchen, oder ein weisses Pulver. Auf dem Oehre des Platindraths über der Weingeistflamme erhitzt zu einer mannigfaltig sich windenden Masse sich aufblähend und endlich zu einem farblosen Glase schmelzend. Wird etwas von dem Pulver auf Platinblech oder in einem flachen Porzellanschälchen zunächst mit wenig verdünnter Schwefelsäure angerührt, darauf höchstrectificirter Weingeist hinzugegeben und angezündet, so erscheint die Flamme am Saume grün gefärbt und zwar besonders deutlich kurz vor dem Verlöschen (Nachweis der Borsäure).

Erkennung
und

a. Wasser: man übergiesst in einem Setzkolben etwa 10 Grmm. von dem Pulver oder von den zerriebenen Krystallen mit der 12fachen Menge reinen Wassers, erwärmt gelinde, durch Eintauchen des Gefässes in heisses Wasser, und schüttelt — die Auflösung muss vollständig vor sich gehen. Die Flüssigkeit bräunt Curcumapapier, giebt aber beim Eintropfen in Salzsäure keine Gasblasen aus und veranlasst in einer Auflösung von kohlensaurem Natron keine Trübung.

Prüfung.

b. Salpetersaures Silberoxyd: man giebt etwas von der vorstehenden Lösung (a) in einen Reagireylinder, fügt einige Tropfen reine Salpetersäure hinzu und darauf von der Auflösung des Reagens — es darf keine Trübung eintreten.

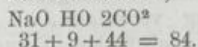
c. Chlorbaryum: man verfährt wie im Vorhergehenden — der Erfolg muss derselbe sein.

d. Ammoniakalische Bittersalzlösung: man giebt etwas von der obigen wässerigen Lösung in einen Reagireylinder und darauf nahehin ein gleiches Volum von dem Reagens — die Mischung darf keine Trübung wahrnehmen lassen (Abwesenheit von Phosphorsäure- und Arsensäuresalz).

e. Schwefelwasserstoff: man vermischt den übrigen grössern Antheil von der wässerigen Lösung mit dem gleichen Volum oder mehr guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf weder unmittelbar noch bei nachherigem Ansäuern mit reiner Salzsäure eine Trübung oder Fällung eintreten (Abwesenheit von Schwermetallen).

Natrium bicarbonicum.

(Bicarbonas natricus, Natrium carbonicum acidulum, Natrium hydro-carbonicum Ph. Austr. Natrumbicarbonat, zweifach-kohlensaures Natron.)



Zusammenhäufungen von geschobenen vierseitigen Tafeln, oder weisse krystallinische Krusten, oder poröse zusammengebackene krystallinische

Erkennung
und

Massen, oder sehr weisses Pulver. Wird etwas davon auf dem Oehre des Platindraths in die Weingeistflamme gehalten, so wird es nicht schwarz, färbt aber die Flamme gelb. Als Pulver mit 8—10 Theilen reinen Wassers übergossen und geschüttelt, löst es sich nicht vollständig, wohl aber beim Erwärmen unter Entwicklung von Gasblasen zu einer Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt und in einer Auflösung von Weinsäure (1 : 8) getropfelt starkes Aufbrausen, aber keinen Niederschlag veranlasst.

Prüfung.

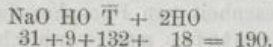
a. Schwefelsaure Magnesia: man übergiesst in einem Kölbchen etwa 4 Grmm. von dem Pulver mit der fünffachen Menge destillirten Wassers, schüttelt eine Weile, lässt dann absetzen und giesst oder filtrirt die klare Flüssigkeit in eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia in der vierfachen Menge Wassers ab — es darf alsbald keine Trübung eintreten — gegenfalls ist übermässig einfachkohlen-saures Salz beigemischt.

b. Salpetersaurer Baryt (oder Chlorbaryum) und salpetersaures Silberoxyd: man spült den ungelösten Rest des Salzes mit etwas reinem Wasser in ein Becherglas ein, fügt behutsam reine Salpetersäure bis zur sauren Reaction hinzu, theilt dann in zwei Portionen und prüft die eine mit Barytsalzlösung, die andere mit Hüllensteinlösung — es darf in keinem Falle eine Trübung eintreten oder doch nur eine sehr unbedeutende. Das Gegentheil deutet im ersten Falle auf schwefelsaures Natron, im zweiten Falle auf Chlornatrium. — Entsteht durch Silberlösung zunächst ein weisser Niederschlag, dessen Farbe allmähig in grau und schwärzlich übergeht, so deutet dies auf vorhandenes unterschwefel-saures Salz (vgl. S. 197).

c. Schwefelwasserstoff: man übergiesst in einem Kölbchen 4—5 Grmm. von dem Pulver mit der 12fachen Menge guten Schwefelwasserstoffwassers und schüttelt — es darf keine farbige Trübung eintreten, und auch dann nicht, wenn nachträglich behutsam reine Salzsäure bis zur sauren Reaction zugegeben wird (Abwesenheit von Metallen). Eine starke weisse Trübung (Schwefel) in letzterem Falle würde ebenfalls auf unterschwefel-saures Salz hinweisen.

Natrium bitartaricum.

(Bitartras natrius. Saures weinsaures Natron.)



Charakteristische Kennzeichen.

Weisses aus feinen nadelförmigen Krystallen bestehendes Pulver, oder auch grössere prismatische Krystalle; auf Platinblech oder in einem dünnen Porzellanschälchen erhitzt unter Verbreitung des Geruchs nach verbrennender Weinsäure verkohlend und einen alkalischen Rückstand hinterlassend, wovon eine kleine Probe auf dem Oehre des Platindraths in die Weingeistflamme gebracht dieser eine gelbe Farbe ertheilt. In einem Reagireylinder mit der fünfzehnfachen Menge Wasser übergossen und erwärmt, wird es gelöst zu einer Flüssigkeit, welche sauer reagirt, beim Erkalten nichts absetzt und in essigsaurer Kalilösung einen weissen krystallinischen Niederschlag veranlasst. — Die wässrige Lösung darf beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers nicht die mindeste Färbung oder Trübung erfahren.

Natrium carbonicum.

(Carbonas natriicus s. Sodae. Kohlensaures Natron, Soda.)

a. Wasserleer: $\text{NaOCO}^2 = 53$ b. krystallisirt: $\text{NaOCO}^2 10\text{HO} = 143$.

Farblose, durchscheinende, mehrentheils oberflächlich etwas verwitterte Krystalle (b), oder, wenn mehr oder weniger entwässert und zerfallen, sehr weisses Pulver (a); auf Platinblech oder in einem dünnen Porzellanschälchen erhitzt, die ersteren zunächst in Krystallwasser schmelzend, dann zu einer weissen Masse austrocknend, welche bei stärkerem Erhitzen sich nicht schwärzt, und wovon etwas auf dem Oehre des Platindraths in die Weingeistflamme gehalten, dieser eine gelbe Farbe ertheilt. Krystallisirt oder pulverförmig mit 3 oder 6 Th. Wasser übergossen bei gelindem Erwärmen sich lösend zu einer Flüssigkeit von starker alkalischer Reaction, welche in Weinsäurelösung (1 : 8) getropfelt ein starkes Aufbrausen, aber bei bleibendem Vorwalten der Säure keine Fällung veranlasst (Abwesenheit von Kali).

Erkennung
und

a. Salpetersaurer Baryt und salpetersaures Silberoxyd: man löst einige Gramme von dem Salze in reinem Wasser auf, versetzt behutsam mit reiner Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction, theilt in zwei Portionen und prüft die eine mit aufgelöstem salpetersauren Baryt (oder Chlorbaryum), die andere mit aufgelöstem salpetersauren Silberoxyde — es darf in dem einen und in dem andern Falle keine (bei Natrium carbonicum purum) oder nur eine geringe Trübung (bei Natrium carbonicum depuratum) eintreten. Eine weisse Trübung durch die Silberlösung, welche allmählig in grau oder schwärzlichgrau übergeht, würde auf einen Gehalt an unterschwefeligsurem Salz hinweisen (vgl. S. 197).

Prüfung.

b. Schwefelwasserstoff: man löst 40—50 Grmm. von dem Salze in der 4fachen Menge heissen Wassers auf, fügt allmählig reine Chlorwasserstoffsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu, lässt längere Zeit Schwefelwasserstoffgas langsam einströmen, während dem man die Lösung auf 60—70° C. erwärmt erhält, und stellt dann das Gefäss (Becherglas oder Setzkolben) wohl bedeckt zum Erkalten durch 12 Stunden und darüber bei Seite. Es darf nach Verlauf dieser Zeit nichts von einem gelben flockigen Niederschlage (Schwefelarsen) sich wahrnehmen lassen (vgl. *Fresenius* in *Zeitschr. für anal. Chemie*. VI. S. 201).

Bei Abwesenheit von Chlornatrium kann die Prüfung auf Arsen auch folgendermaassen geschehen: 50 Grmm. oder mehr von dem fraglichen Salze werden in einer Porzellanschale in der doppelten Menge heissen Wassers gelöst, hierauf zunächst reine verdünnte Schwefelsäure bis zum starken Vorwalten behutsam hinzugefügt, dann noch ein bohnegrosses Stückchen schwefeligsures Natron hinzugegeben, durch Umrühren mittelst eines Glasstabes dessen Auflösung beschleunigt und endlich das Gemisch eintrocknen gelassen. Der jedenfalls noch saure Rückstand wird mit ebensoviel officineller reiner Salzsäure, als von dem Salze in Untersuchung genommen, übergossen, alles wohl umgerührt, dann absetzen gelassen und die überstehende Flüssigkeit in einem kleinen Destillirkolben abgegossen. Die Destillation und weitere Prüfung des Destillats geschieht nun in der S. 38 Fig. 9 beschriebenen Weise.

Prüfung
auf Arsen.

Das im Handel unter dem Namen Sodasalz (mit welchem Namen aber auch zuweilen das krystallinische Salz bezeichnet wird, welches sich aus der übersättigten siedenden Lösung während des Verdampfens ausscheidet und dessen Zusammensetzung den Verhältnissen $\text{NaOCO}^2 + \text{HO}$ entspricht) vorkommende

Prüfung
des rohen
Sodasalzes.

krystallisirte kohlen-saure Natron ist minder rein als Natrium carbonicum depuratum, giebt daher nach der Ansäuerung durch Salpetersäure mit Baryum- und Silbersalzlösung stärkere Reactionen, doch immerhin nicht von solchem Belange, dass dadurch dessen Werth für die Industrie (Seifenfabrikation, Bleicherei u. s. w.) erheblich verringert sein könnte, es sei denn, dass den mehr oder weniger zerbröckelten Krystallen betrügerischer Weise Glaubersalz*) oder Kochsalz untermengt sei. In diesem Falle werden die durch Baryum- und Silbersalzlösung in der durch Salpetersäure angesäuerten Lösung des Gruses (nicht einzelner Krystalle) veranlassten Fällungen allerdings bedeutend sein. Um nun den alkalischen Werth eines solchen unreinen Sodasalzes festzustellen, verfährt man ganz in derselben Weise, wie bei der Prüfung des rohen kohlen-sauren Kalis S. 200 angegeben. Man löst zunächst 200 Decigramm. (oder 20 Grmm.) von dem Krystallgrus in der dreifachen Menge oder auch in soviel Wasser auf, dass das Volum des Ganzen 80 C. C. (S. 50, Fig. 11) betrage; sodann wägt man in einem Becherglase 216 Decigramm. (oder 21,6 Grmm.) officinelle reine Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. bei 15° C. (somit von 25 % Säuregehalt), verdünnt dieselbe mit nahehin der doppelten Menge heissen Wassers und fügt nun von der alkalischen Lösung unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange hinzu, bis blaues Lackmuspapier, mit dem Rührstabe berührt, nicht mehr geröthet wird. Man ermittelt hierauf, welche Gewichtsmenge in Decigrammen ausgedrückt, oder welche Volummenge in Zehntel-C. C. ausgedrückt von der alkalischen Flüssigkeit zur Erreichung dieses Zweckes erforderlich gewesen. Die eine und die andere Grösse durch 4 getheilt ergiebt in Decigrammen die verbrauchte Gewichtsmenge des Krystallgruses, worin genau 143 Decigramm. reinen krystallisirten kohlen-sauren Natrons enthalten sind, und diesen entsprechen 53 wasserleeres kohlen-saures Natron, 40 Natronhydrat oder Aetznatron und 31 Natriumoxyd oder reines Natron.

*) Zur Erkennung solcher groben Verfälschung benutzt Hager eine Auflösung von 1–2 Th. Aetzsublimat (Quecksilberchlorid) in 100 Th. Weingeist von 0,845 spec. Gew. Von den fraglichen Sodakrystallen wählt man kleinere Bruchstücke, welche man auf einer flachen Schale in der Art ausbreitet, dass ein Stückchen von dem andern nahehin $\frac{1}{2}$ Centim. entfernt liegt, und übergiesst dieselben mit der eben erwähnten Aetzsublimatlösung. In wenigen Augenblicken sieht man die Sodakrystalle sich rothbraun färben, während die Glaubersalzkristalle farblos bleiben. Das Reagens verliert hierbei nicht im Geringsten an Durchsichtigkeit und Farblosigkeit. Man giesst es von den Krystallen in das Vorrathsgefäss zurück, um sie noch einige Male zu demselben Zwecke zu verwenden (Pharm. Centralhalle. 1870, Seite 79).

Prüfung der
calcinirten
Soda.

Viel grössere Schwankungen des alkalischen Werthes als das rohe krystallisirte Natron (abgesehen von Verfälschungen) bietet das im Handel unter dem Namen calcinirte Soda vorkommende mehr oder weniger entwässerte pulverförmige kohlen-saure Natron dar. Es ist selten vollständig entwässert, vielmehr kann dessen Wassergehalt bis 20 % und wohl noch darüber betragen, ohne sich durch äusseres Ansehen kund zu geben. Ausserdem kann es auch wechselnde, und zwar zuweilen nicht unbeträchtliche, Mengen von theilweise entwässertem schwefelsaurem Natron (Glaubersalz) und Chlornatrium (Kochsalz) enthalten, ferner Aetznatron (welches für die technische Anwendung keinen besondern Nachtheil mit sich führt, mehrentheils sogar vortheilhaft ist und nöthigenfalls daran erkannt werden kann, dass die Lösung solcher Soda, wenn sie mit frischgefülltem und gut ausgewaschenem Zinkoxydhydrat digerirt wird, Zinkoxyd aufnimmt und nach dem Abfiltriren durch Schwefelammonium eine weisse Trübung und Fällung erleidet), Schwefelnatrium und in diesem letzteren Falle auch unterschwefelig- und schwefeligsaurer Salz, endlich unlösliche erdige Beimengungen (z. B. kohlen-sauren Kalk). Es ist daher für den Consumenten von calcinirter Soda sehr wichtig, vor deren Ankauf und Verwendung zunächst im Allgemeinen die alkalische Wirksamkeit (a) der Waare und ausserdem auch die Qualität der Beimengungen (b) festzustellen oder feststellen zu lassen. Behufs der Ausführung der ersten Aufgabe (a) kann man ziemlich in gleicher Weise, wie im Vorhergehenden bei Prüfung des krystallisirten Sodasalzes beschrieben ist, verfahren, gleichzeitig aber auch den zweiten Punkt (b) berücksichtigen.

a. Man übergiesst in einem Kölbchen 200 Decigramm. (20 Grmm.) von dem fraglichen Fabrikate mit der dreifachen Menge heissen Wassers, befördert durch Umschütteln die Lösung und filtrirt dann in ein zweites tarirtes Gefäss oder einen

in Zehntel-C. C. getheilten Cylinder. Man spült Kölbchen und Filter mit soviel Wasser nach, dass das Gewicht oder das Volum der gesammten Lösung 100 Grmm. oder 100 C. C. betrage. Anderseits wägt man in einem Becherglase 216 Decigramme reiner Salpetersäure von dem oben angegebenen Gehalt ab, verdünnt mit der doppelten Menge heissen Wassers und giebt von der abgewogenen oder abgemessenen alkalischen Lösung unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange hinzu, bis alle saure Reaction verschwunden, d. h. bis ein mit dem Glasstabe berührter Streifen blauen Lackmuspapiers an der Berührungsstelle nicht mehr merklich geröthet wird. Die zur Erreichung dieses Zweckes verbrauchte Gewichts- oder Volummenge (in Decigrammen oder Zehntel-C. C. ausgedrückt) von der Lösung er giebt durch 5 getheilt die in Decigrammen ausgedrückte Gewichtsmenge von der fraglichen Soda, worin 53 Decigramm. reinen wasserleeren kohlen sauren Natrons enthalten sind.

Im Handel ist es üblich, den Gehalt an kohlen saurem Natron und diesem entsprechenden Aetznatron in 100 Gewth. calcinirter Soda als Grade zu bezeichnen, wobei das als solches vorhandene Aetznatron als kohlen saures Natron in Rechnung gebracht wird. Eine 95 gradige Soda z. B. ist eine solche, deren alkalische Wirksamkeit einen Gehalt von 95% reinem kohlen sauren Natron entspricht. Diese Grade durch 1,325 getheilt ergeben zum Quotienten die entsprechende Menge Natronhydrats (NaO HO), durch 1,71 getheilt die entsprechende Menge wasserleeren Natrons (NaO), und mit 2,7 multiplicirt als Product die entsprechende Menge krystallisirten kohlen sauren Natrons. Im englischen Handel beziehen sich die Grade auf reines Natron oder Natriumoxyd, dessen Werth eben durch 1,71 multiplicirt die entsprechende Menge wasserleeren kohlen sauren Natrons ergibt. 47 englische Grade sind daher = 80 deutschen Graden. — Eine abweichende Bedeutung haben die Grade des in Frankreich üblichen Decroizilles'schen Alkalimeters. Diese drücken aus, wieviel Gewichtstheile höchstconcentrirter Schwefelsäure (HO SO_2) von 100 Th. der untersuchten Soda neutralisirt werden, 49° Decroizilles würden demnach anzeigen, dass die alkalische Wirksamkeit von 100 Gewichtstheilen der geprüften rohen Soda gleich ist der alkalischen Wirksamkeit von 53 Gewichtstheilen wasserleeren kohlen sauren Natrons. Es lassen sich somit die Decroizilles'schen Grade durch Multiplication mit 1,08 in die gewöhnlich üblicheren umwandeln (vgl. Dingler's Journ. B. 194. S. 47).

b. Die im Vorhergehenden gewonnene neutrale salpetersaure Flüssigkeit wird durch einen weitem Zusatz von Salpetersäure schwach angesäuert, hierauf im Wasserbade bis zur Trockene verdampfen gelassen und der Rückstand mit reinem Wasser aufgenommen — ein etwaiger unlöslicher Rückstand ist Kieselsäure, welche als lösliches kieselsaures Alkali in der zur Neutralisation von 216 Decigramm. offic. Salpetersäure verbrauchten Menge von der fraglichen Soda enthalten war. — Die, wenn nöthig, abfiltrirte salpetersaure Lösung wird in drei gleiche Portionen (α , β , γ) getheilt. Die Portion α wird heiss mit einer Lösung von Chlorbaryum ausgefällt, der Niederschlag in einem vorher genässten Filter gesammelt, vollständig ausgesüsst, dann scharf getrocknet und gewogen. Dessen Gewicht mit 3 multiplicirt und dann durch 1,64 getheilt, ergibt den Gehalt der fraglichen Soda an wasserleerem schwefelsauren Natron in der zur Neutralisation der Salpetersäure verbrauchten Menge der ersteren. — Die Portion β wird in gleicher Weise heiss mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt. Mit dem Niederschlage wird wie im Vorhergehenden verfahren, jedoch bei möglichstem Ausschluss des Lichtes. Dessen Gewicht mit 3 multiplicirt und dann durch 2,453 getheilt oder unmittelbar durch 0,818 getheilt, ergibt den Gehalt an Chlornatrium. — Die Portion γ wird mit Aetzammoniak übersättigt, ein hierbei entstehender Niederschlag ist Thonerde. — Der beim Abfiltriren der alkalischen Lösung (α) im Filter zurückgebliebene unlösliche Antheil wird von den in 20 Grmm. von der fraglichen Soda enthaltenen unlöslichen Einnengungen ausgemacht, und kann nach vollständigem Austrocknen nöthigen Falls dem Gewichte nach bestimmt und auch weiter der Qualität nach untersucht werden.

Die calcinirte Soda enthält, wie oben erwähnt, nicht selten Schwefelnatrium und in Folge dessen auch unterschwefelig- und schwefeligsaures Salz. Das erstere wird dadurch erkannt, dass man zu einem Theile der übrig gebliebenen alkalischen Lösung etwas von einer verdünnten alkalischen Bleioxydlösung zutröpfelt — es entsteht eine schwärzliche Färbung und allmählig sammelt sich ein Niederschlag von Schwefelblei am Boden des Gefässes. Oder man giebt zu einem Theile der

Bedeutung der alkalimetrischen Grade.

Bestimmung des Schwefelsäure- und Salzsäuregehalts.

Erkennung des Gehalts an Schwefelnatrium.

und unter-
schwefelig-
saurem
Natrium.

alkalischen Lösung ein wenig Nitroprussidnatrium — bei Anwesenheit auch nur einer sehr kleinen Spur von Schwefelnatrium färbt sich die Flüssigkeit prachtvoll violett. — Wenn die eine oder die andere Reaction nicht eintritt, folglich Schwefelnatrium nicht vorhanden ist, verfährt man, um, unabhängig davon, die Anwesenheit von unterschwefeligsaurem Salze zu erkennen, folgendermassen: man verdünnt die abgewogene oder eine abgemessene Menge von der rückständigen alkalischen Flüssigkeit mit gleichviel Wasser, giebt Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu, darauf etwas Stärkelösung und fügt dann unter Umrühren mit einem Glasstabe aus einer Tropfbürette etwas von einer verdünnten Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung (vgl. S. 197) hinzu — bei Abwesenheit von unterschwefeligsaurem, ebenso von schwefeligsaurem Salze entsteht sofort eine blaue Färbung, nicht aber, wenn von den genannten Salzen vorhanden ist. Jemehr in solchem Falle von der Jodlösung hinzugegeben werden muss, bevor blaue Färbung eintritt, desto grösser ist der Betrag dieser Verunreinigungen.

Gilt es die Gegenwart von schwefeligsaurem und unterschwefeligsaurem Alkali neben Schwefelalkalimetall zu erkennen, so versetzt man die wässrige Lösung der fraglichen Soda zunächst mit verdünnter Essigsäure bis zum schwachen Vorwalten dieser letztern, giebt dann aufgelöstes essigsaures Zinkoxyd hinzu, bis alles Schwefelmetall zersetzt ist, filtrirt vom Schwefelzink ab und prüft einen Theil des Filtrats mit verdünnter Höllesteinlösung und Erwärmen auf unterschwefelige Säure (es entsteht allmählig ein schwarzer Niederschlag von Schwefelsilber), — einen andern Theil auf schwefelige Säure, indem man denselben einer mit sehr wenig Nitroprussidnatrium vermischten, relativ reichlichen Menge von aufgelöstem schwefelsauren Zinkoxyd zufügt — bei Anwesenheit von schwefeliger Säure tritt eine rothe Färbung ein (Bödecker).

Natrium chloratum.

(Natrium hypochlorosum crudum. Chlornatron, rohes unterchlorigsaures Natron.)

Erkennung
und Prüfung.

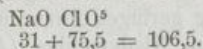
Weisses krümeliges Salzpulver, frisch bereitet aus einem Gemenge von unterchlorigsaurem Natron, Chlornatrium und zweifach-kohlensaurem Natron bestehend, von schwachem eigenthümlichen Geruche, in 8 Theilen Wasser vollständig löslich zu einer Flüssigkeit, welche rothes Lackmuspapier zunächst bläuet, dann allmählig bleicht; in verdünnte Salzsäure langsam einfließen gelassen, ruft die Lösung starkes Aufbrausen (Kohlensäure) und Entwicklung von Chlor hervor, welches letztere an der hervortretenden gelblichen Farbe und dem Geruche erkannt wird. Finden beide letzteren Erscheinungen nicht sogleich statt, sondern erst beim Erhitzen des Gemisches, so ist das unterchlorigsaure Salz bereits in chlorsaures Salz übergegangen, auch wird in solchem Falle Lackmuspapier nicht gebleicht, und das Präparat ist überhaupt nicht mehr anwendbar.

Bereitung
des
flüssigen
Präparats.

Das vorstehende Präparat ist in flüssiger Form aufgenommen von Ph. Gall. (Hypochloris sodicus aqua solutus, Hypochlorite de Soude liquide, Ph. Brit. (Liquor Sodae chloratae, Solution of chlorinate Soda) und Ph. Russ. (Natrium hypochlorosum solutum). — Ph. Gall. lässt das Präparat unter Anwendung von Chlorkalk folgendermassen bereiten: 100 Gewichtstheile Chlorkalk, dessen Gehalt an wirksamem Chlor zuvor mit Genauigkeit ermittelt worden (vgl. S. 116), werden allmählig mit soviel Wasser, dass das Gewicht des letztern das 50fache von dem ermittelten wirksamen Chlor beträgt (also z. B. auf 100 Th. 25procentigen Chlorkalk 1250 Th. Wasser), auf das sorgfältigste zerrieben; die Mischung wird in ein tarirtes Gefäss gesammelt, dazu eine Auflösung von doppelt soviel krystallisirten kohlensauren Natrons, als Chlorkalk genommen, in der vierfachen Menge Wasser und endlich noch soviel Wasser hinzugegeben, als erforderlich, um das Gewicht des Ganzen auf das 100fache vom ermittelten Gehalt an wirksamem Chlor zu bringen (bei angewandtem 25procentigen Chlorkalk also auf 2500 Gewichtstheile). Man stellt das Gefäss wohl verschlossen durch einige Tage bei Seite und zieht dann die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers

ab. Das Präparat enthält unter solchen Verhältnissen nahezu 1% wirksames Chlor, was nachträglich leicht mittelst einer stark angesäuerten Eisenvitriollösung oder auch einer angesäuerten Lösung von arseniger Säure festgestellt werden kann (vgl. a. a. O.). — Ph. Brit. und Russ. lassen das Präparat durch Einleiten von Chlorgas in eine Auflösung von krystallisiertem kohlen-sauren Natron (1:3 Ph. Brit.; 1:4 Ph. Russ.) bis zur Sättigung darstellen.

Natrium chloricum. (Chloras natricus. Chlorsaures Natron.)



Farblose durchsichtige tafelförmige Krystalle, oder Bruchstücke von solchen; auf eine glühende Kohle gestreut Funkensprühen veranlassend; in einem Reagireylinder mit der 2—3fachen Menge Wasser übergossen sich leicht lösend zu einer neutralen Flüssigkeit, welche durch eine Auflösung von kohlen-saurem Natron nicht getrübt wird, mit Salzsäure versetzt nicht braust, sich aber allmähig tiefgrünlichgelb färbt unter Auftreten eines starken chlorähnlichen Geruchs. Die wässrige Lösung erleidet beim Hinzufügen von wässriger schwefeliger Säure keine Färbung, wird auch durch Höllensteinlösung nicht getrübt, oder doch nur sehr unbedeutend (von einer geringen Spur Chlornatrium herrührend).

Charakteristische Kennzeichen.

Natrium choleinicum.

(Ein Gemeng aus glycocholalsaurem und taurocholalsaurem Natron.)

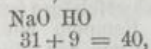
Fast weisses oder gelblichweisses Pulver, durch Aufnahme von Feuchtigkeit leicht zusammenbackend; in einem kleinen Porzellantiegel erhitzt, schmilzt es, bläht sich auf, entwickelt Dämpfe von widerlichem Geruche, welche bei Annäherung eines flammenden Körpers sich entzünden und mit stark russender Flamme fortbrennen, worauf eine kohlige Masse zurückbleibt, welche mit Wasser aufgenommen Curcumapapier bräunt und beim Eintröpfeln von Nitroprussidnatriumlösung sich violett färbt. In Wasser sehr löslich zu einer Flüssigkeit, welche in Weingeist getropfelt keine Trübung veranlassen darf. Wird zu etwas von der wässrigen Lösung in einem Kelchglase zunächst ein wenig Zucker zugesetzt und darauf reine concentrirte Schwefelsäure langsam einfließen gelassen, so färbt sich die Mischung violettroth.

Charakteristische Kennzeichen.

Mit diesem Präparate, welches durch Fällung der filtrirten Lösung der bis zur Syrupsdicke verdunsteten Ochsen-galle in starkem Weingeist mit Aether und Austrocknen des Niederschlages im Wasserbade gewonnen wird, stimmt sehr nahe das Fel Tauri depuratum siccum Ph. Bor., Austr., Germ. und Brit. überein, auch bietet letzteres dieselben Reactionen dar.

Natrium hydricum.

(Hydras natricus s. sodicus, Natrium causticum, Soda caustica. Aetznatron, Natronhydrat.)



Weisse undurchsichtige harte Masse von faserigem Gefüge (wenn geschmolzen gewesen), oder weisses krümeliges Pulver (wenn zur Trockene abgedampft, und in solchem Falle noch wasserhaltig). Auf dem Oehre des Platindraths in die Weingeistflamme gehalten schmelzend und der Flamme eine gelbe Farbe ertheilend. In einem Reagireylinder mit der

Erkennung und

Prüfung. doppelten bis dreifachen Menge Wasser übergossen wird es unter Erwärmung vollständig gelöst zu einer Flüssigkeit, welche vielem Wasser eine starke alkalische Reaction ertheilt, in etwas von einer verdünnten Lösung von essigsauerm Bleioxyd eine weisse Trübung veranlasst, welche bei weiterem Zusatze der alkalischen Flüssigkeit ohne schwarzen Rückstand wieder verschwindet (Abwesenheit von Schwefelnatrium); ferner zu einer Lösung von Weinsäure in 8 Th. Wasser zugesetzt, so dass die Säure noch stark vorwaltend bleibt, nur geringes Aufbrausen und auch nach längerer Zeit keinen krystallinischen Niederschlag (Abwesenheit von Kali) veranlasst. Beim Eintröpfeln der Lösung in starken Weingeist darf nur eine geringe Trübung entstehen, gegenfalls sind fremde Salze (kohlen-saures und schwefelsaures Natron, Chlornatrium) in überreichlicher Menge vorhanden.

Reines Aetznatron (*Natrium causticum s. hydricum purum*) darf überhaupt von beiden letztern Salzen, ebenso auch von Kieselsäure nichts enthalten. Um dies zu erkennen, wird etwas von dem Präparate in reinem Wasser gelöst, die Lösung mit reiner Salpetersäure bis zum schwachen Vorwalten der Säure versetzt und von dieser Flüssigkeit in zwei Reagircylinder, von denen der eine etwas stark verdünnte Höllesteinlösung, der andere etwas stark verdünnte Chlorbaryumlösung enthält, getropfelt — in keinem Falle darf eine Trübung eintreten. Der übrige grössere Theil der salpetersauren Flüssigkeit wird in einem Porzellanschälchen bis zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit reinem Wasser aufgenommen. Die Lösung muss vollkommen klar erfolgen — ein weisser Rückstand würde auf Kieselsäuregehalt hinweisen.

Prüfung des
rohen Aetz-
natrons.

Das im Grosshandel vorkommende rohe Aetznatron (Soda- oder Seifenstein) enthält häufig erhebliche Mengen der oben genannten fremden Salze, wodurch dessen Werth als Verseifungsmittel nicht wenig vermindert wird. Um erforderlichen Falls solches Verhältniss festzustellen, übergiesst man in einem kleinen Setzkolben 25 Grmm. von dem Fabrikate zunächst mit 30 Grmm. Wasser und befördert durch Schütteln und Erwärmung, durch Eintauchen des Kolbens in heisses Wasser, das Zergehen der Masse, man giebt hierauf noch 50 Grmm. höchst rectificirten Weingeist hinzu, verschliesst das Gefäss mit einem zuvor abgepassten Kork, digerirt eine Zeitlang unter zuweiligem Umschütteln, stellt dann den Kolben in möglichst geneigte Lage und lässt absetzen. Sobald dieses geschehen, wird die klare Flüssigkeit soweit wie thunlich in ein Becherglas klar abgegossen, auf das Ungelöste nochmals 20 Grmm. Weingeist gegeben, wiederum absetzen gelassen, abgegossen und der Rückstand endlich mittelst Weingeist in ein Filter gespült. Von dem vereinigten geistigen Auszuge wird der Weingeist abgedunstet oder aus einem kleinen Destillirapparate (vgl. S. 2, Fig. 2) abdestillirt, darauf die wässerige Auflösung in eine tarirte kleine Silberschaale (in deren Ermangelung kann auch eine kleine Schaale aus dünnem Eisenblech benutzt werden) abgegossen, eingetrocknet und die Hitze zuletzt bis zum Schmelzen des Inhalts gesteigert. Man lässt dann erkalten und wägt. Das Mehrgewicht des Schälchens vierfach genommen ergiebt nahehin den Procentgehalt des Fabrikats an Natronhydrat. Um nun aber auch den Gehalt desselben an kohlen-saurem Natron festzustellen, wird das Filter sorgfältig mit Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende Curcumapapier nicht mehr bräunt, die alkalische Flüssigkeit dann in einem Becherglase bis zum Sieden erhitzt und aus einer tarirten Tropfbürette (Fig. 1) tropfenweise officinelle verdünnte reine Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,115) hinzugetropfelt, bis blaues Lackmuspapier beim Betupfen mit dem Rührstabe eine schwache Röthung zeigt. Man wägt, wieviel von der Säure zur Erreichung dieses Zweckes nöthig gewesen, multiplicirt mit 4 und theilt dann das Product durch 5,526. Der Quotient ergiebt den Procentgehalt des Fabrikats an kohlen-saurem Natron. Was nun nach Summirung der beiden alkalischen Gemengtheile an 100 fehlt, wird von den nicht alkalischen Verunreinigungen (Kochsalz, schwefelsaures Natron, kohlen-saurer Kalk, wenn ein in Wasser unlöslicher Rückstand verblieben) ausgemacht. — Nachträglich kann auch noch die oben erwähnte geschmolzene Masse in Wasser

gelöst und die Lösung in der S. 260 angegebenen Weise auf etwaigen Gehalt an Schwefelnatrium und Kalihydrat geprüft werden.

Eine wässrige Lösung von Aetznatron von 1,330 bis 1,334 spec. Gew. bei 15° C. (nach Ph. Bor., womit Ph. Germ., Helv., Gall., Russ. sehr nahe übereinstimmen) ist unter dem Namen Natrium hydricum solutum (Liquor Natri caustici, Aetznatronflüssigkeit, Aetznatronlauge) officinell. Sie enthält sehr nahe 31% Natronhydrat oder 24% Natron (Natriumoxyd), deren Aequiv. ist somit $\text{NaOH} + 90 \text{ Aq.} = 130$. Das Präparat der Ph. Brit. (Liquor Sodae) ist viel schwächer, enthält bei einem spec. Gew. = 1,047 nur 4,1% Natronhydrat.

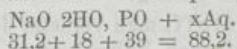
*Aetznatron-
flüssigkeit.*

Das obige Präparat der Ph. Bor. etc. ist eine farblose oder fast farblose Flüssigkeit, wovon einige Tropfen in einem Kelchglase mit Wasser verdünnt diesem eine stark alkalische Reaction ertheilen. Wird nahehin 1 Gewichtstheil von dem Präparate in 10 Gewichtstheilen von einer Lösung von Weinsäure in der 8fachen Wassermenge eingetragen, so darf nur geringes Aufbrausen und auch nach längerer Zeit kein krystallinischer Niederschlag entstehen (wesentlicher Unterschied von Aetzkalklösung). Auch darf die saure Mischung beim Hinzugeben eines gleichen Volums guten Schwefelwasserstoffwassers keine Fällung erleiden. — In eine verdünnte Lösung von essigsäurem Bleioxyd geträpelt, bringt das Präparat eine weisse Trübung hervor, welche bei weiterem Zusatze von der alkalischen Flüssigkeit endlich vollständig verschwindet (ein schwarzer Rückstand würde auf einen Gehalt an Schwefelnatrium hinweisen, welches übrigens nicht minder unzweideutig durch eine sehr stark verdünnte Lösung von Nitroprussidnatrium erkannt werden kann). — In höchst rectificirten Weingeist geträpelt, darf keine oder doch nur eine geringe Trübung und Fällung eintreten, gegenfalls enthält die Lauge eine überreichliche Menge fremder Salze (kohlensaures Natron, Chlornatrium). — Schwefelwasserstoffwasser muss ganz indifferent sich verhalten, sowohl vor, als auch bei nachheriger Ansäuerung mit reiner Chlorwasserstoffsäure (Abwesenheit von in alkalischer Lauge löslichen Metallverbindungen, so von Blei, Zinn, Zinn, Arsen und Antimon).

Eine mittelst chemisch reinen Aetznatrons bereitete Aetznatronlösung verhält sich im Uebrigen wie im Vorhergehenden vom reinen Aetznatron selbst angegeben.

Natrium hypophosphorosum.

(Hypophosphis natrieus. Unterphosphorigsaures Natron.)



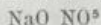
$$31,2 + 18 + 39 = 88,2.$$

Weisses krümeliges Salzpulver, oder blätterige krystallinische Masse, geruchlos; wird ein wenig davon in einem trockenen Reagireylinder erhitzt, so giebt es zunächst Feuchtigkeit, dann selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas aus und hinterlässt einen gelblich gefärbten Rückstand, wesentlich aus pyrophosphorsaurem Natron bestehend. In Wasser sehr löslich zu einer Flüssigkeit, welche schwach alkalisch reagirt, Silberlösung schwärzt, durch Weingeist und durch eine verdünnte Lösung von Chlorcalcium gar nicht oder nur wenig getrübt wird, letzteres in Folge eines geringen Gehalts an phosphorig- oder phosphorsaurem Salze.

*Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.*

Natrium nitricum.

(Nitras natrieus, Nitrum rhomboidale. Salpetersaures Natron
Natronsalpeter, rhombischer oder cubischer Salpeter.)



$$31 + 54 = 85.$$

Farblose, durchsichtige, rhomboëdrische Krystalle oder Bruchstücke von solchen, hygroskopisch, daher gewöhnlich von etwas feuchtem Ansehen;

*Erkennung
und*

auf glühende Kohlen gestreut mit gelbem Funkensprühen verpuffend und einen stark alkalischen Rückstand hinterlassend, der Flamme darüber abbrennenden Weingeistes eine gelbe Farbe ertheilend. In Wasser reichlich löslich (100 Th. des Salzes bedürfen bei $18\frac{1}{2}^{\circ}$ C. 114 Th. Wasser, das spec. Gew. der Lösung ist 1,377) zu einer neutralen Flüssigkeit, welche durch Salzsäure nicht gelb gefärbt, durch aufgelöstes kohlen saures Natron nicht gefällt wird, und worin eine kalt gesättigte Lösung von saurem weinsauren Natron keinen krystallinischen Niederschlag veranlasst. Wird ein wenig (einige Tropfen) von der wässerigen Lösung in einem Keilglase zunächst mit viel Eisenvitriollösung und dann mit reiner concentrirter Schwefelsäure behutsam versetzt, so entsteht an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten eine farbige Zone.

Prüfung.

a. Wasser: man übergießt in einem Kölbchen etwa 5—10 Grmm. von dem Salze mit der vierfachen Menge reinem Wasser und erwärmt gelinde — die Lösung muss vollkommen klar sein und gegen Reagenspapiere neutral sich verhalten.

b. Kohlen saures Natron: man giebt zu einem kleinen Theile der vorerwähnten Lösung etwas aufgelöstes kohlen saures Natron — es darf weder bald, noch auch beim Erwärmen eine Trübung eintreten, welche auf Erdsalze hinweisen würde.

c. Salpetersaurer Baryt und salpetersaures Silberoxyd: man vertheilt in zwei Reagireylinder zunächst etwas destillirtes Wasser, fügt einige Tropfen reine Salpetersäure hinzu, giesst darauf in den einen ein wenig aufgelöstes Barytsalz, in den andern ein wenig aufgelöstes Silbersalz und dann in beide etwas von der vorerwähnten (a) wässerigen Lösung des Salzes — es darf in keiner Probe eine Trübung eintreten, wenn das Salz vollkommen frei ist von Schwefelsäuresalz und von Chlorometall. Ein geringer Gehalt an diesen Salzen, durch eine geringe weisse Trübung in dem und dem andern Falle erkennbar, ist jedoch für die arzneiliche Anwendung ohne Belang.

d. Schwefelwasserstoff: man versetzt den Rest von der wässerigen Lösung (a) mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf hierbei weder Trübung noch Färbung eintreten, welche auf metallische Verunreinigung hinweisen würde.

e. Stärkelösung: man löst abermals 5—10 Gramme von dem Salze in der vierfachen Menge Wasser auf, giesst nachhin die Hälfte von dieser Lösung in ein Reagirglas aus und fügt dazu etwas von einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Stärkelösung (vgl. S. 82) — eine blaue Färbung weist auf die gleichzeitige Anwesenheit entweder von Jodnatrium und jodsaurem Natron oder von Jodnatrium und von salpetrigsaurem Natron hin. Bei nicht eintretender Reaction theilt man die zweite Hälfte von der Lösung abermals in zwei Portionen, fügt zu beiden von der angesäuerten Stärkelösung zu, versetzt hierauf die eine Portion mit einem Tropfen aufgelösten salpetrigsauren Kalis (eine blaue Färbung beweist die Anwesenheit von Jodnatrium), die andere tropfenweise mit Schwefelwasserstoffwasser (eine röthliche, violette oder blaue Färbung beweist die Anwesenheit von jodsaurem Salze).

Das einmal raffinirte und noch mehr das rohe salpetersaure Natron des Handels (Chilisalpeter, Südseesalpeter) entspricht niemals den vorstehenden

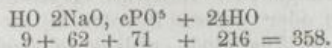
Anforderungen. Es ist immer durch geringe oder grössere Mengen fremder Salze verunreinigt, zuweilen wohl auch mit solchen (besonders Kochsalz, Glaubersalz) absichtlich verfälscht. Aus dem Betrage des in Wasser unlöslichen Rückstandes und aus der Intensität der Wirkung der im Vorhergehenden erwähnten Reagentien kann man leicht einen annähernden Schluss auf den Betrag dieser fremden Gemengtheile machen. Wünscht man bei reichlichem Ausfalle besonders der unter c beschriebenen Reactionen den absoluten Gehalt der Waare an salpetersaurem Natron sehr annähernd kennen zu lernen, so kann die dahin zielende Prüfung auf dem kürzesten Wege folgendermaassen geschehen:

Man wägt von einer grössern Portion vorgängig scharf getrockneten und dann fein zerriebenen Salzes 2 Grmm. (200 Centigrmm.) ab, mischt diese in einer glatten Porzellanschale mit gleichviel fein zerriebenem Zucker und darauf noch mit 4 Grmm. kohlen-saurem Kalk. Diese Mischung wird in kleinen Portionen in einen Tiegel aus dünnem Eisenblech und von passender Grösse, welchen man über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge oder über der Gaslampe bis zum Glühen erhitzt hat, eingetragen. Nachdem die Verbrennung der ganzen Mischung vollendet, unterhält man die Erhitzung noch eine kurze Weile, unter behutsamem Umrühren des Tiegelinhalts mit einem Eisendrath, und lässt dann erkalten. Man schüttet hierauf den Inhalt des Tiegels in ein Becherglas und schweift den Tiegel wiederholt mit etwas Wasser aus und in das Becherglas ein. Durch Umrühren mit einem Glasstabe befördert man das Auflösen der löslichen Salze, bringt darauf alles in ein Filter, lässt die Flüssigkeit in ein tarirtes Becherglas abfliessen und süsst Becherglas, Filter und dessen Inhalt mit Wasser aus, bis das Abfliessende verdunsten gelassen, bis das Gewicht des erstern nur noch 20 Grmm. oder weniger beträgt. Diese Flüssigkeit wird nach vollständigem Erkalten in eine in Zehntel-C. C. getheilte Bürette übergossen und das Becherglas mit soviel Wasser nachgespült, dass das Volum des Ganzen 20 C. C. (200 Zehntel-C. C.) beträgt. Durch Ausgiessen in das Becherglas und Wiedereingiessen in die Bürette wird die gleichmässige Mischung bewirkt. Andererseits wägt man in einem Becherglase genau $17\frac{1}{2}$ Grmm. (oder 1725 Centigrmm.) reine Salpetersäure von $6\frac{1}{4}\%$ Säuregehalt (durch Vermischen von offic. reiner Salpetersäure von 25% Gehalt mit der dreifachen Gewichtsmenge Wasser bereitet) ab, und lässt aus der Bürette so lange von der alkalischen Flüssigkeit hinzutröpfeln, bis beim Betupfen von Lackmuspapier mit dem Rührstabe eine saure Reaction nicht mehr wahrgenommen wird. Man liest nun ab, wie viel, in Zehntel-C. C. ausgedrückt, von der alkalischen Flüssigkeit zur Erreichung dieses Zweckes verbraucht worden. Diesen entspricht eine gleiche Anzahl Centigramme von dem fraglichen Salze und diese endlich 170 Centigrmm. reines salpetersaures Natron. Würde man somit zur Neutralisation der Probesäure die gesammte alkalische Flüssigkeit, also sämmtliche 200 Zehntel-C. C. verbraucht haben, so würde daraus hervorgehen, dass in 200 Centigrmm. von dem fraglichen Salze 30 Centigrmm. anderweitiger Substanzen enthalten waren, ersteres folglich nur 85% reines salpetersaures Natron enthalte. Betrug der Verbrauch 185 Zehntel-C. C., so ist der Gehalt nahehin 92%.

Prüfung
des rohen
salpeter-
sauren
Natrons.

Natrium phosphoricum.

(Phosphas natricus offic., Soda phosphorata. Officinelles phosphorsaures Natron.)



Farblose, wasserklare, mehrentheils aber oberflächlich verwitterte Krystalle oder Bruchstücke von solchen, in Wasser bei gelindem Erwärmen leicht löslich zu einer Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt, beim Zusatze einer Säure aber kein Gas ausgiebt, und in einer verdünnten Lösung von geschmolzenem, folglich vollkommen neutralem salpetersauren Silberoxyd einen blassgelben Niederschlag veranlasst, wobei die Flüssigkeit eine saure Reaction erlangt. Der Silberniederschlag (dreibasisch-phosphors,

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Silberoxyd = 3 AgO, PO⁵) wird von Salmiakgeiste gelöst; die ammoniakalische Lösung bleibt beim Erwärmen, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, unverändert (Unterschied von dem gleichfarbigen arsenigsauren Silberoxyd, dessen ammoniakalische Lösung beim Erwärmen metallisches Silber abscheidet, welches die Wandungen des Cylinders überkleidet). — Dieselbe Flüssigkeit giebt mit ammoniakalischer Bittersalzlösung einen weissen Niederschlag, welcher von einem Ueberschuss sowohl des Reagens als auch des Salzes nicht gelöst wird. Aehnlich verhält sich eine saure essigsäure Uranoxyd-Ammonlösung, nur dass der Niederschlag nicht weiss, sondern blassgelb erscheint.

Prüfung.

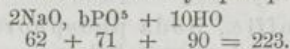
a. Salpetersaurer Baryt und salpetersaures Silberoxyd: man löst von einer grössern Portion des zerriebenen Salzes etwa 1 Grmm. in 30 C. C. Wasser auf, giebt dazu ein wenig Salpetersäure, vertheilt die Mischung in zwei Reagircylinder und fügt zu der einen Portion einen Tropfen aufgelösten Baryumsalzes, zu der andern ein Tropfen aufgelösten Silbersalzes — es darf in beiden Fällen keine (bei völliger Abwesenheit von Schwefelsäuresalz und von Chloralkalimetall) oder doch nur eine geringe weisse Trübung (bei vorhandenen kleinen Spuren von den genannten Salzen) eintreten. Die letztere Erscheinung ist übrigens bei der medicinischen Anwendung des Präparats ohne Belang.

b. Schwefelwasserstoff: man löst etwa 30 Grmm. des Salzes in der doppelten Menge heissen Wassers, giesst die Lösung in ein Kolben- oder Arzneiglas, worin bereits doppelt soviel gutes klares Schwefelwasserstoffwasser enthalten ist, fügt ein wenig reine Salzsäure hinzu, verkorkt das Gefäss gut und stellt es an einem mässig warmen Ort bei Seite. Es darf auch nach längerer Zeit kein flockiger gelber Niederschlag sich wahrnehmen lassen, welcher auf das Vorhandensein von Arsen (Arsensäure) hinweisen würde.

Noch eine andere Prüfungsweise nach derselben Richtung hin ist folgende: man übergiesst in einem etwas weiten Reagircylinder 15 Grmm. des zerkleinerten Salzes mit gleichviel oder etwas darüber offic. reiner Salzsäure, taucht den Cylinder in heisses Wasser, befördert durch Umschütteln die Auflösung, senkt, sobald dies geschehen, einen Streifen blanken Kupferblechs in die Flüssigkeit, so dass derselbe nicht aus der Flüssigkeit hervorragt, und lässt den Cylinder während einer halben bis ganzen Stunde innerhalb des heissen Wassers verharren — bei Abwesenheit von Arsen bleibt die Oberfläche des Metalls unverändert, gegenfalls läuft dieselbe mehr oder weniger dunkelgrauschwarz an (vgl. S. 39).

Natrium pyrophosphoricum.

(Pyrophosphas natrius. Pyrophosphorsäures Natrium.)



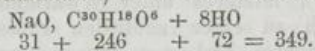
Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, tafelförmige oder blätterige Krystalle, oder, wenn wasserleer, poröse Salzmasse oder weisses Pulver; in 15 Th. Wasser beim Erwärmen löslich zu einer Flüssigkeit, welche schwach alkalisch reagirt, in verdünnte Salpetersäure getropfelt kein Aufbrausen, in einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag veranlasst, wobei die Mischung neutral bleibt; der Niederschlag ist in einem Uebermaasse der Salzlösung nicht löslich, verschwindet aber beim Zusatze von etwas freier Salpetersäure. Dieselbe Flüssigkeit giebt mit ammoniakalischer Bittersalzlösung einen weissen Niederschlag, welcher im Uebermaasse sowohl des Reagens als auch des Salzes löslich ist, giebt ferner

mit saurer essigsaurer Uranoxyd-Ammonlösung einen blassgelben Niederschlag, welcher ebenfalls von einem Ueberschuss des Fällungsmittels gelöst wird. Wird die mit freier Salpetersäure versetzte wässrige Lösung des Salzes eine Zeit lang gekocht, dann mit reinem kohlen-sauren Natron neutralisirt und nun mit Silberlösung geprüft — so entsteht ein gelber Niederschlag.

Natrium santonicum.

(Santoninnatron, santoninsaures Natron.)

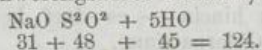


Farblose durchsichtige, tafelförmige oder auch fein blätterige Krystalle; auf Platinblech erhitzt, schmilzt es zunächst, färbt sich dann schön roth und verkohlt endlich unter Auftreten von Dämpfen, welche entzündet mit stark russender Flamme verbrennen, unter Zurücklassung einer kohligen Masse, welche befeuchtetes Curcumapapier bräunt. In Wasser, besonders in der Wärme, reichlich löslich zu einer Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt, in Weingeist getropfelt keine Trübung veranlasst, wohl aber eine starke Trübung erfährt, wenn sie mit einer verdünnten Säure versetzt wird. Aether und Chloroform mit letzter Mischung geschüttelt, lösen den Niederschlag (Santonin) auf. Das santoninsaure Natron selbst ist in Aether unlöslich.

Charakteristische Kennzeichen.

Natrium subsulfurosum.

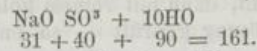
(Subsulfis s. Hyposulfis natricus, Natrium hyposulfurosum s. dithionosum. Unterschwefeligsäures Natron, dithionigsäures Natron.)



Farblose wasserklare Krystalle, gewöhnlich etwas feucht erscheinend, in Wasser reichlich löslich. Die Lösung reagirt schwach alkalisch, lässt beim Eintröpfeln in verdünnte Salzsäure keine Gasentwicklung wahrnehmen (Abwesenheit von kohlen-saurem Natron), doch trübt sich die Mischung allmählig gelblichweiss unter Auftreten des Geruchs nach schwefeliger Säure. Dieselbe wässrige Lösung des Salzes veranlasst in concentrirter Chlorbaryumlösung einen weissen Niederschlag, welcher bei nachträglicher Verdünnung der Mischung mit Wasser verschwindet (Abwesenheit von Schwefelsäure); auch beim Eintröpfeln in eine Lösung von Höllenstein entsteht ein weisser Niederschlag, welcher jedoch sehr bald zunächst gelb, dann schwarz wird, wobei die anfangs neutrale Mischung eine starke saure Reaction erlangt. Wird aber umgekehrt eine verdünnte Höllensteinlösung in die Lösung des unterschwefeligsäuren Salzes getropfelt, so geht der anfangs entstehende weisse Niederschlag beim Umschütteln rasch in Lösung über und die Mischung bleibt klar und neutral. — Jod wird von der Lösung des unterschwefeligsäuren Natrons zunächst farblos aufgenommen, und zwar sehr nahe in dem Verhältnisse von 1:2 (127:248); ein weiterer Zusatz von Jod wird mit brauner Farbe aufgenommen, welche beim Hinzugeben von der Salzlösung wieder verschwindet (vgl. S. 132).

Natrium sulfuricum.

(Sulfas natriicus offic., Sal Glauberi. Offic. schwefelsaures Natron, Glauber'sches Salz.)



Erkennung
und

Farblose wasserklare gestreifte Krystalle, mehrentheils oberflächlich etwas verwittert, oder, wenn vollkommen verwittert, ein weisses Pulver. Erstere unter Abkühlung in Wasser leicht (bei 15° C. nahehin in dem Verhältnisse von 1 : 3), letzteres unter Erwärmung minder schnell und reichlich (1 : 8) löslich zu einer neutralen Flüssigkeit, welche durch Lösungen von Kohlensäurem und von saurem weinsaurem Natron keine Fällung erfährt, wohl aber auch nach vorgängiger Verdünnung mit vielem Wasser durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Die weisse Trübung wird durch Zusatz von Salpetersäure nicht aufgehoben.

Prüfung.

a. Wasser: man übergießt in einem Setzkolben von dem krystallisirten Salze etwa 50 Grmm., von dem verwitterten halb soviel mit 150 C. C. reinem Wasser und erwärmt. Die Lösung muss vollständig stattfinden und die erkaltete Flüssigkeit gegen nachstehende Reagentien wie angegeben sich verhalten.

b. Lackmuspapier: das blaue Papier darf nicht im mindesten geröthet, das rothe nicht gebläuet werden, wenn das eine und das andere mit einem in die Flüssigkeit getauchten Glasstabe betupft wird.

c. Salpetersaures Silberoxyd: man giebt 1—2 Tropfen von der Silbersalzlösung in einen Reagircylinder, fügt 1—2 Tropfen reine Salpetersäure hinzu, verdünnt mit Wasser und tröpfelt schliesslich von der Auflösung des Salzes hinein — es darf keine weisse Trübung eintreten (Abwesenheit von Chlornatrium).

d. Kohlensaures Natron: man gießt etwas von der Lösung in einen Reagircylinder, macht durch einen Zusatz von aufgelöstem Kohlensäurem Natron stark alkalisch und erwärmt — es darf ebenfalls keine Trübung eintreten (Abwesenheit von Magnesiumsalzen und Spuren von Kalksalzen).

e. Blankes Kupferblech: man gießt in einen weiten Reagircylinder 20—25 C. C. von der Lösung, giebt dazu ein gleiches Volum offic. reine Salzsäure, schüttelt, senkt einen Streifen blanken Kupferblechs oder überkupferten Platinblechs (vgl. S. 79) hinein, so dass derselbe von der Flüssigkeit etwas überragt wird, taucht den Cylinder in siedend heisses Wasser und lässt denselben $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde darin verweilen — die Oberfläche des Kupfers muss nach Verlauf dieser Zeit unverändert erscheinen. Ein mehr oder weniger dunkler bis grauschwarzer Ueberzug der Metallfläche weist auf die Anwesenheit entweder von unterschwefeliger oder schwefeliger Säure oder von Arsen hin.

Specielle
Prüfung auf
schwefelig-
saures

Zur speciellen Erkennung der beiden zuerst genannten Säuren, wenn nämlich die Reaction auf das Kupferblech eingetreten, gießt man etwas von der Lösung des Salzes in ein Kelchglas und giebt dazu von einer schwefelsäurehaltigen Stärkelösung, zu welcher vorher einige Tropfen von einer Lösung von jodsaurem Kali zugegeben worden sind und welche dadurch unverändert geblieben ist, — bei Anwesenheit von schwefelig- oder unterschwefeligsäurem Salze färbt sich die Mischung blau, gegenfalls zeigt sich eine solche Erscheinung nicht. — Oder man giebt in einen kleinen Setzkolben mittelst eines Trichters, um die obere Wandungen nicht

zu benetzen, etwa 20 C. C. von der Salzlösung, lässt einen mit einer Auflösung von jodsaurem Kali benässen Streifen gestärkten Papiers innerhalb der Mündung des Kolbens herabhängen und nun in letzteren mittelst einer langen Trichterröhre, welche die Oberfläche der Flüssigkeit fast berührt, nahehin ein gleiches Volum reine conc. Schwefelsäure einfließen — bei Anwesenheit eines schwefelig- oder unterschwefeligen Salzes wird schwefelige Säure entwickelt und das Reagenspapier färbt sich mehr oder weniger blau. — Oder endlich man giebt in einen etwas weiten Reagireylinder nahehin 20 C. C. von der Salzlösung und hierauf von einer überschüssige Salzsäure enthaltenden Zinnchlorürlösung — bei Anwesenheit der einen oder der andern der genannten Säuren färbt sich das Gemisch zunächst gelb, dann braun durch Abscheidung von Schwefelzinn.

und unterschwefelig-saures Salz,

Wenn der eine oder der andere der soeben beschriebenen Versuche negativ ausgefallen, die Kupferreaction folglich höchst wahrscheinlich von einem Gehalte des fraglichen Salzes an arseniger oder Arsensäure herrührt, so muss man, um Gewissheit hierüber zu erlangen, entweder das beschlagene Kupferblech einer weiteren Prüfung, wie S. 79 angegeben, unterwerfen oder, bei Abwesenheit von Chlornatrium, man übergiesst in einem Becherglase 30 Grmm. von dem Salze mit gleichviel heissem Wasser, giebt wässrige schwefelige Säure hinzu (oder man macht die wässrige Lösung des Salzes durch einige Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure stark sauer und giebt dann ein bohnegrosses Stückchen schweflig-saures Natron hinzu), lässt in der Wärme zur Trockene verdunsten, nimmt den Rückstand mit 30 Grmm. offic. reiner Salzsäure auf, unterwirft die von dem abgeschiedenen Salze in einen kleinen Destillirkolben abgegossene saure Flüssigkeit der Destillation in der S. 38 angegebenen Weise und prüft das Destillat mit gutem Schwefelwasserstoffwasser.

auf Arsen.

f. Schwefelwasserstoff: man giesst den übrigen grössern Theil von der wässrigen Lösung des Salzes (a) in einen andern Setzkolben von dem etwaigen Bodensatz klar ab oder filtrirt ab, macht durch einige Tropfen Aetzammoniaks schwach alkalisch, giebt ein doppeltes Volum gutes klares Schwefelwasserstoffwasser hinzu und lässt die Mischung wohl verschlossen längere Zeit stehen. Es darf weder Färbung noch Fällung eintreten. — Eine weisse Trübung und Fällung könnte von einem Zinkgehalte, eine missfarbige, schwärzlichbräunliche von einem Kupfergehalt, eine grünlich-schwarze von einem Eisengehalt, eine bläulich-schwarze von einem Mangangehalt herrühren, auch würde die eine und die andere Reaction eine allmählig eintretende mehr oder weniger deutliche Trübung bei Ausführung der unter d. beschriebenen Prüfung voraussetzen.

Prüfung auf Metalle im Allgemeinen,

Wenn bei der so eben unter f. beschriebenen Prüfung eine deutliche Reaction eingetreten und eine nähere specielle Prüfung erscheinenswerth, so verfähre man zu diesem Behufe folgendermassen. Man löst von Neuem 50—100 Grmm. (je nach der Stärke der Reaction) von dem fraglichen krystallisirten Salze, halbsoviel von dem entwässerten Salze, in 400 oder 800 C. C. heissem Wasser, giesst die Lösung unfiltrirt in einen Setzkolben, macht durch wenig reinen Salmiakgeist schwach alkalisch, sättigt dann die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas, verschliesst den Kolben mit einem vorher abgepassten, gut schliessenden Kork und stellt denselben durch 24 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit giesst man die Flüssigkeit (α) von dem Absatze in einen andern Kolben klar ab, bringt den Bodensatz in ein kleines Filter und süsst wiederholt mit Schwefelwasserstoffwasser aus. Man durchsticht hierauf das Filter mit einem Glasstab, spült den Inhalt mittelst der Spritzflasche in ein Porzellanschälchen ein, lässt die Flüssigkeit im Wasserbade verdunsten, giebt auf den Rückstand ein wenig offic. reine Salpetersäure und lässt abermals verdunsten. Man giebt einige Tropfen Salmiakgeist in das Schälchen und darauf ein wenig Wasser — bei Anwesenheit von Kupfer erscheint die Mischung blau oder bläulich gefärbt, wird beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wieder entfärbt, giebt aber nun mit aufgelöstem gelben Blutlaugensalz einen braunrothen Niederschlag. — Wenn die Reaction auf Kupfer nicht eingetreten, so gebe man die ammoniakalische Flüssigkeit auf ein kleines Filter und spüle den etwaigen ungelösten Rückstand gleichfalls in das Filter ein.

auf Kupfer,

auf Zink,
Eisen und
Mangan,

Das bei Abwesenheit von Kupfer farblose Filtrat wird mit einigen Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt — eine weisse Trübung verräth die Anwesenheit von Zink. — Ist eine Reaction auf Zink nicht eingetreten, so erübrigt es noch, den in dem Filter zurückgebliebenen, in Ammoniak unlöslichen Rückstand auf Eisen und Mangan zu prüfen. In beiden Fällen erscheint dieser Rückstand mehr oder weniger bräunlichroth oder röthlich braun. Die Prüfung auf Mangan geschieht am einfachsten auf die Art, dass man ein Minimum von diesem Rückstande auf einem Silber- oder Platinbleche mit einigen Tropfen reiner Aetzkali-lösung übergiesst, darauf über der Weingeistlampe zunächst eintrocknen lässt und den Rückstand dann bis zum Glühen erhitzt — bei vorhandenem Mangan nimmt derselbe hierbei eine schöne blaugrüne Farbe an. Behufs der Prüfung auf Eisen spült man den Inhalt des Filters, nachdem es mit einem Glasstabe durchstochen worden, mit der Spritzflasche in ein kleines Becherglas ein, giebt etwas reine Salzsäure hinzu, lässt verdunsten und nimmt dann mit etwas Wasser und einigen Tropfen Salzsäure auf. Bei Anwesenheit von Eisen erscheint die Flüssigkeit gelb gefärbt und wird nach vorgängiger starker Verdünnung mit Wasser durch einige Tropfen aufgelösten gelben Blutlaugensalzes blau gefällt.

auf Arsen.

Wenn durch die unter e. beschriebenen Prüfungen das Vorhandensein von Arsen in dem fraglichen Salze sich ergeben, so ist dieses in der schwefelwasserstoffhaltigen alkalischen Flüssigkeit α zurückgeblieben, und diese kann in solchem Falle zur weiteren Bestätigung des gewonnenen Resultats und ebenso auch erforderlichen Falles zur quantitativen Bestimmung des Arsens benutzt werden. Zu diesem Behufe wird die Flüssigkeit mit reiner Salzsäure angesäuert und der Kolben durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich das Arsen als Schwefelarsen mit Schwefel gemengt am Boden in Gestalt eines mehr oder weniger gelben Absatzes angesammelt. Man giesst die überstehende Flüssigkeit ab, sammelt den Bodensatz in einem kleinen Filter, sässt mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und verfährt damit weiter wie S. 13 angegeben.

*Rohes
Glaubersalz.*

Das rohe Glaubersalz des Handels (für die Veterinärpraxis bestimmt) entspricht niemals vollständig den vorstehenden Anforderungen, jedenfalls muss es aber arsenfrei sein. Der grössere oder geringere Betrag der übrigen Verunreinigungen ergibt sich aus der grösseren oder geringeren Intensität der Reactionen, und letztere entscheidet darüber, ob die betreffende Waare zu der erwähnten Verwendung tauglich oder nicht. — Mit dem einfachen Namen Sulfat wird zuweilen das rohe, wasserleere, schwefelsaure Natron bezeichnet, wie es bei der Behandlung von Kochsalz oder Steinsalz mit conc. Schwefelsäure in eisernen Cylindern oder im Flammenofen (Sulfatofen) unmittelbar gewonnen wird. Es ist wohl immer durch nicht unbedeutende Mengen Kochsalz, saures schwefelsaures Natron und schwefelsaures Eisen mehr oder weniger verunreinigt, nicht selten aber auch sehr arsenhaltig, aus der benutzten arsenhaltigen Schwefelsäure abstammend. Es dient ausschliesslich zu technischen Zwecken (Soda- und Glasfabrikation), wird aber auch zuweilen dem zu Fabrikzwecken bestimmten Kochsalz (Fabrikalsalz) beigemengt, behufs sogenannter Denaturalisation. Soll auch dieses Produkt einer näheren Prüfung unterworfen werden, so wird eine grössere Durchschnittsprobe davon zu Pulver zerrieben, hiervon 100 Grmm. abgewogen, in einem Setzkolben mit der 5fachen Menge Wasser übergossen, unter Erwärmung und öfterem Umschütteln gelöst, darauf absetzen gelassen, die Flüssigkeit in eine Literflasche vollständig abgegossen, letztere dann bis zur Marke mit Wasser gefüllt, darauf der gesammte Inhalt in den Kolben zurückgegeben, absetzen gelassen und mit bestimmten Maasstheilen desselben folgende einzelne Prüfungen vorgenommen.

α . Ermittlung der freien Säure: man misst 50 C. C. von der Flüssigkeit (5 Grmm. von dem Salze entsprechend) ab, giesst in ein Becherglas, spült das Messgefäss mit etwas Wasser nach, erwärmt, giebt aus einer tarirten Bürette (vgl. S. 1 Fig. 1) offic. kohlensaure Kalilösung (spec. Gew. = 1,34 bei 15° C.) tropfenweise, unter Umrühren mit einem Glasstabe, hinzu, bis blaues Lackmuspapier beim Betupfen mit dem Rührstabe nicht mehr geröthet wird und wägt hierauf wie viel von der alkalischen Flüssigkeit zur Erreichung dieses Zweckes erforderlich gewesen. Die verbrauchte Gewichtsmenge 20fach genommen und darauf durch 4,224 getheilt ergibt die entsprechende Menge vorhandenen unneutralisirten

Schwefelsäurehydrats (conc. Schwefelsäure) in 100 Grmm. von dem Rohproducte. Der Versuch kann behufs der Controle noch einige Male wiederholt werden.

β. Ermittlung des Gehalts an Chlornatrium: man misst 10 C. C. von der Flüssigkeit ab, giesst in einen kleinen Setzkolben, spült das Messgefäß wiederholt mit Wasser nach, erwärmt und fällt mit Höllesteinlösung aus. Man sammelt den Niederschlag, möglichst bei Ausschluss des Lichts, in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte, süsst mit reinem Wasser aus, bis das Abfließende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet sehr scharf und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Das Gewicht des Chlorsilbers 100fach genommen und darauf durch 2,453 getheilt ergibt die entsprechende Menge Chlornatrium in 100 Grmm. von dem Rohproducte.

$$\text{Nämlich: } \frac{143,5}{\text{AgCl}} = \frac{58,5}{\text{NaCl}}; \text{ folglich: } \frac{143,5}{58,5} = 2,453; \text{ somit: } \frac{x \text{ AgCl}}{2,453} = x \text{ NaCl.}$$

γ. Ermittlung des Arsengehalts: man misst 200 C. C. von der Flüssigkeit (entsprechend 20 Grmm. von dem Rohproducte) ab, giesst in einen Setzkolben, spült das Messgefäß mit Wasser nach, lässt Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen, stellt den Kolben lose verschlossen durch einige Stunden warm, lässt abermals Schwefelwasserstoffgas einströmen, verschliesst hierauf den Kolben dicht und stellt denselben durch 24 Stunden bei Seite. Hat sich nach Verlauf dieser Zeit ein Absatz gebildet, so wird die Flüssigkeit behutsam davon abgossen, der Bodensatz hierauf auf ein Filter gebracht und Kolben und Filter mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gespült, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt. Mit dem Rückstande im Filter wird hierauf behufs weiterer Untersuchung genau wie S. 13 angegeben verfahren.

δ. Ermittlung des Eisengehalts: die von dem durch Schwefelwasserstoff bewirkten Niederschlage abgessene und abfiltrirte Flüssigkeit wird in eine Porzellanschale gegeben, zum Theil verdunstet, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff auszutreiben, darauf mit Chlorwasser versetzt, das überschüssige Chlor ebenfalls ausgetrieben, die Flüssigkeit in den Kolben zurückgegeben, mit Aetzammoniak alkalisch gemacht und zur Ablagerung des Niederschlages bei Seite gestellt. Man giesst die klare Flüssigkeit von dem Bodensatze ab, sammelt diesen in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere, süsst wiederholt und vollständig mit heissem Wasser aus, trocknet und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Ein aliquoter Theil des trockenen Niederschlages wird geglüht, der Glührückstand von Neuem gewogen, daraus das Gewicht des gesammten Niederschlages im geglühten Zustande, hieraus endlich nach Multiplication mit 5 der Gehalt von 100 Grmm. des Rohproducts an löslichem Eisenoxyde berechnet.

ε. Ermittlung der unlöslichen Gemengtheile: man giesst den noch rückständigen Theil von der Lösung von dem Ungelösten ab, sammelt letzteres in einem Filter, süsst wiederholt mit heissem Wasser aus, trocknet scharf und wägt. Das Gewicht entspricht dem Gehalte von 100 Grmm. des Rohproducts an unlöslichen Gemengtheilen.

Niccolum. (Nickel, Nickelmetall.)

$$\text{Ni} = 29,5.$$

Ein Schwermetall (spec. Gew. = 8,8 bis 9,0), im Handel pulverig und cohärent vorkommend, in letzterem Zustande, wenn polirt, fast silberweiss mit einem Stich in's Gelbliche, stark glänzend, ziemlich hart, sehr dehnbar, strengflüssig, wird vom Magnete angezogen und kann selbst magnetisch werden. Luftbeständig, wird von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure in der Kälte kaum angegriffen, mehr in der Wärme, unter Auftreten von Wasserstoffgas. Von offic. Salpetersäure wird es ziemlich rasch oxydirt und als salpetersaures Nickeloxydul vollständig (Abwesenheit von Zinn, Antimon, kohligem und kieseligen Theilen) in Lösung übergeführt. Die Lösung ist hellgrün, wird auch nach vorgängigem Zusatze von aufgelöstem essigsäuren Natron durch Gerbsäurelösung nicht violett

Charakteristische Kennzeichen des reinen Nickels.

gefärbt (Abwesenheit von Eisen), auch durch Schwefelsäure und Salzsäure nicht getrübt (Abwesenheit von Blei und Silber). Ebenso indifferent verhält sich Schwefelwasserstoffwasser, wenn es in grossem Uebermaasse zu etwas von der salpetersauren Lösung zugesetzt wird (weiterer Beweis für die Abwesenheit von Blei und Silber, ausserdem von Wismuth, Kupfer und Arsen); wird aber die schwefelwasserstoffhaltige Mischung mit essigsaurem Natron versetzt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelnickel. Wird etwas von der concentrirten sauren salpetersauren Lösung zunächst mit etwas von einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali und darauf mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Kali versetzt, so darf auch nach längerer Zeit ein gelber Niederschlag sich nicht einstellen (Abwesenheit von Kobalt). Wird ein anderer Theil von der salpetersauren Lösung nach vorgängiger Verdünnung mit Aetzkalllösung versetzt, so entsteht ein apfelgrüner Niederschlag (Nickeloxydulhydrat), welcher bei weiterem Zusatze des Alkalis nicht verschwindet, auch beim Erwärmen, durch Eintauchen des Cylinders in siedendes Wasser, seine Farbe nicht ändert; die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Hinzutropfen von Schwefelammonium keinen weissen Niederschlag (Abwesenheit von Zink). — Aetzammoniak, ebenso kohlenensaures Ammon veranlassen in der salpetersauren Nickeloxydullösung zunächst eine geringe grünliche Trübung, bei weiterem Zusatze hellt sich die Mischung zu einer blauen Flüssigkeit auf, worin etwas von einer Lösung von phosphorsaurem Ammon keine Fällung veranlasst (Abwesenheit von Mangan), Aetzkalllösung aber alles Nickel als apfelgrünes Nickeloxydulhydrat abscheidet (charakteristische Eigenthümlichkeit des Nickels).

*Rohes
Nickel.*

Das im Handel vorkommende Nickelmetall ist nur sehr selten vollkommen rein (das von der Nickelhütte zu Val-benoit bei Lüttich gelieferte Nickelmetall ist jedoch von Künzel, welcher es analysirte, sehr rein befunden worden; die fremden Einmengungen betragen kaum 1% und bestanden in Kieselsäure und Thonerde), mehrentheils ist es mehr oder weniger (zu 3—14%) durch andere Metalle (Kobalt, Kupfer, Eisen, Arsen, Zinn u. s. w.) verunreinigt, was sich in der oben mitgetheilten Weise erkennen lässt. Behufs der Verwendung zu Legirungen (besonderes Neusilber) wird es gewöhnlich mit Kupfer legirt in den Handel gebracht. Solches Kupfernickel (nicht zu verwechseln mit dem Kupfernickel der Mineralogen, welches eine Verbindung von Nickel mit Arsen = Ni^2As ist), ist z. B. das Würfelnickel und das Rosettennickel; ersteres weit überwiegend aus Nickel, letzteres aus $\frac{1}{3}$ Nickel und $\frac{2}{3}$ Kupfer bestehend.

Dessen
Unter-
suchung.

Die quantitative Untersuchung solchen kupferhaltigen Nickels wird, unter Berücksichtigung anderweitiger zufälliger (Eisen, Wismuth, Arsen) oder auch absichtlicher Zusätze (Zink, Antimon, Aluminium) folgendermaassen ausgeführt. Man übergiesst in einem Setzkölbchen eine gewogene Menge (2—3 Grmm.) von dem Metalle mit dem 10fachen Gewichte offic. reiner Salpetersäure (spec. Gew. = 1,18) und digerirt längere Zeit in der Wärme, bis eine Einwirkung nicht mehr wahrgenommen wird. Man verdünnt dann mit etwas Wasser, lässt absetzen und giesst die klare Flüssigkeit in eine Porzellanschale ab. Auf den etwaigen ungelösten Rückstand wird von Neuem etwas Salpetersäure gegeben und damit wie früher verfahren. In dem Rückstande, wenn ein solcher vorhanden, können Zinnoxid und Antimonoxid nebst Spuren von Kieselsäure enthalten sein, was ganz in derselben Weise wie bei Cuprum S. 139 angegeben, näher geprüft werden kann. Die vereinigten salpetersauren Flüssigkeiten werden in der Porzellanschale im Wasserbade bis zur Trockene abdunsten gelassen, die Masse dann mit Wasser, dem ein wenig Salpetersäure zugegeben, aufgenommen (ein hierbei ungelöst bleibender röthlicher Rückstand ist Eisenoxyd, möglicher Weise Spuren von Wismuth und Arsen enthaltend), die klare Flüssigkeit in der Schale zurückgebracht, doppelt soviel reine concentrirte Schwefelsäure, als man von dem Metalle in Untersuchung

genommen, zugefügt und das Ganze im Sandbade abermals eingetrocknet. Auf das rückständige Salz wird heisses Wasser gegeben (ein etwaiger weisser Rückstand ist schwefelsaures Bleioxyd, von einem Bleigehalte des Metalles herrührend) und zu der klar gebliebenen oder klar abgegossenen Flüssigkeit ein wenig Salzsäure zugetröpfelt (eine weisse Trübung würde auf Silbergehalt hinweisen, in welchem Falle dieses Metall zunächst mittelst Salzsäure als Chlorsilber vollständig ausgefällt werden muss, vgl. S. 140). Man erhitzt hierauf die blei- und silberfreie Lösung in einem Becherglase nahe bis zum Sieden und lässt während dem und unter Umrühren mit einem Glasstabe Schwefelwasserstoffgas einströmen, bis alles Kupfer als Schwefelkupfer abgeschieden ist. Letzteres wird in einem doppelten Filter, von je gleichem Gewichte, gesammelt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgesüsst, bis das abfliessende Wasser nicht mehr sauer reagirt, dann rasch und scharf getrocknet und gewogen, wobei man das äussere Filter als Tara benützt. Das Gewicht des Schwefelkupfers (CuS) durch 1,505 getheilt ergibt die entsprechende Menge metallischen Kupfers. Oder man giebt das trockene Schwefelkupfer in eine Porzellanschale, verbrennt das Filter in einem dünnen Porzellanschälchen, fügt die Asche dem Niederschlage zu, übergiesst mit officin. reiner Salpetersäure, setzt etwas Salzsäure zu und erwärmt gelinde, bis der abgeschiedene Schwefel rein gelb erscheint. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt, giebt das Filtrat in die Schale zurück, versetzt mit einer angemessenen Menge reiner conc. Schwefelsäure, erwärmt im Sandbade, bis alle Salpetersäure verjagt ist, verdünnt dann mit Wasser, giesst in ein Becherglas über und scheidet nun aus der schwefelsauren Kupferoxydlösung mittelst eines stängeligen Bruchstücks reinen Zinks (welches ohne allen Rückstand in verdünnter Schwefelsäure löslich sein muss) in der S. 148 angegebenen Weise das Kupfer metallisch ab.

Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte saure Flüssigkeit und das Aussüßwasser werden in einer mehr tiefen als flachen Porzellanschale vereinigt, durch Verdunsten concentrirt, dann siedend heiss mit Aetzkalklösung im Uebermaass gefällt. Man lässt den apfelgrünen Niederschlag von Nickeloxydulhydrat absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit (α) ab, übergiesst von Neuem mit heissem Wasser, lässt wiederum absetzen u. s. w., bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. Man lässt hierauf eintrocknen, giebt den Rückstand in einen tarirten Porzellantiegel, glüht und bestimmt nach dem Erkalten das Gewicht des rückständigen schmutziggrauen Nickeloxyduls. Dieses ergibt durch 1,271 getheilt die entsprechende Menge Nickelmetalls. — Die vom Nickeloxydulhydrat abgeessene alkalische Flüssigkeit (α) darf durch Schwefelammonium auch nach längerer Zeit keine weisse Fällung erleiden, welche, wenn sie eintritt, auf einen Zinkgehalt der Nickellegirung hinweisen würde.

Wenn übrigens eine vorgängige qualitative Prüfung bereits die Abwesenheit von Zink festgestellt hat, so kann von der Ausfällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff Umgang genommen und das Kupfer aus der blei- und silberfreien schwefelsauren Flüssigkeit unmittelbar durch Zink in der oben angegebenen Weise metallisch ausgefällt werden. Der Nickelgehalt der Legirung ergibt sich dann aus dem Mindergerichte des gewonnenen Kupfers verglichen mit der zur Untersuchung verwandten Gewichtsmenge von der Legirung und nach Abzug des beim Auflösen des salpetersauren Salzes in Wasser zurückgebliebenen Rückstandes und der durch Schwefelsäure und durch Salzsäure bewirkten Niederschläge, wofür nämlich solcher Rückstand und solche Niederschläge stattgefunden haben.

Eine vielfach benutzte Nickellegirung ist das sogenannte Neusilber (Argentan, chinesisches Weisskupfer, Pakfong). Die wesentlichen Bestandtheile sind Kupfer, Zink und Nickel, jedoch in mannigfaltig wechselnden Verhältnissen, je nach dem Zwecke der Verwendung, und hierauf beziehen sich auch die verschiedenen üblichen Benennungen, so ordinäres Argentan, weisses Argentan, Electrum, Maillechort u. a., in welchen der Nickelgehalt zwischen 10 und 30 % wechselt. Das sogenannte Chinasilber (Perusilber, Alfenide, Christoffelmetall, Alpaka), woraus Kaffee- und Theegeschirre, Gabeln, Löffeln u. s. w. fabricirt werden, ist galvanisch übersilbertes Neusilber, welches etwa 2 % seines Gewichtes Silber enthält. Die nach dem Erfinder benannte Ruolz'sche Legirung besteht aus Kupfer, Nickel und Silber (20—30 %). Das sogenannte Drittelsilber ist eine Legirung von Nickel mit $\frac{1}{3}$ Silber.

*Nickel-
legirungen.*

Analyse
der Nickel-
legirungen.

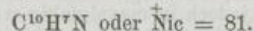
Behufs der Ermittlung der quantitativen Bestandtheilverhältnisse dieser Legirungen verfährt man in derselben Weise wie bei der quantitativen Analyse des Nickelkupfers. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass die Nickelbestimmung aus dem gewonnenen Nickeloxydul stets etwas zu hoch ausfällt, weil auch bei Anwendung eines grossen Uebermaasses an Aetzkali bei Ausfällung des Nickeloxydulhydrats gleichzeitig mit letzterem auch Zinkoxydhydrat mit niederfällt, somit das in letzter Instanz gewonnene Nickeloxydul zinkoxydhaltig ist.

Am genauesten geschieht, nach Ausfällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff, die Trennung des Zinks vom Nickel auf die Weise, dass man das Filtrat zunächst concentrirt, dann mit Kalilösung in Ueberschuss versetzt, hierauf wässrige Blausäure zufügt, bis sich der Niederschlag vollständig und mit gelber Farbe aufgelöst hat. Aus dieser Lösung, worin das Zink als Cyanzinkkalium und das Nickel als Cyannickelkalium enthalten sind, fällt eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium nur das Zink als Schwefelzink aus, während alles Nickel in der Lösung verbleibt. Man stellt das Gemisch verschlossen durch 24 Stunden an einem mässig warmen Orte bei Seite; darauf wird die Flüssigkeit abfiltrirt, der Niederschlag in dem Filter gesammelt, mit Wasser, wozu etwas Schwefelkaliumlösung zugesetzt worden, gewaschen, darauf noch nass mit dem Filtrum in einem Becherglase mit offic. reiner Salzsäure übergossen und erwärmt, wodurch das Schwefelzink unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Chlorzink übergeführt wird. Die Lösung wird filtrirt, Becherglas und Filter sehr gut ausgesüsst und die Flüssigkeit im Sieden mit kohlen-saurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt. Nach dem Waschen und Trocknen wird der Niederschlag gegläht und als reines Zinkoxyd gewogen, dessen Gewicht durch 1,245 getheilt die entsprechende Menge metallischen Zinks ergibt. — Das vom Schwefelzink abgeflossene Filtrat, welches alles Nickel, wie schon erwähnt, als Cyannickelkalium enthält, wird, um diese Verbindung zu zerstören, mit Salzsäure in Ueberschuss versetzt, etwas chlor-saures Kali hinzugegeben, die Mischung längere Zeit im Sieden erhalten, dabei gleichzeitig concentrirt und das Nickel endlich in der oben angegebenen Weise durch Aetzkalilösung als Nickeloxydulhydrat ausgefällt.

Prüfung auf
Kobalt.

Das käufliche Nickel und ebenso auch die Nickellegirungen sind, wie schon erwähnt, mehrentheils auch kobalthaltig. In solchem Falle ist das bei den vorhergehenden Analysen in letzter Instanz erhaltene Nickeloxydulhydrat oder daraus durch Glühen gewonnene graue Nickeloxydul ebenfalls kobalthaltig. Um dies festzustellen und nöthigenfalls auch quantitativ zu ermitteln, löst man das Nickeloxydul in officineller reiner Salpetersäure auf, wovon man einen allz grossen Ueberschuss vermeidet, versetzt dann zunächst mit aufgelöstem essigsäuren Kali und darauf mit einer concentrirten Lösung von salpétrigsaurem Kali und lässt das Gemisch an einem mässig warmen Orte durch 24 Stunden ruhig stehen. Bei Vorhandensein von Kobalt ist mehr oder weniger schnell ein gelber Niederschlag von salpétrigsaurem Kobaltoxydkali (in 100 Th. 13,64 Kobalt enthaltend, vgl. S. 136) entstanden, wovon die kleinste Menge einer auf dem Oehre des Platindraths aufgeschmolzenen Boraxperle zugesetzt und damit erhitzt, letztere dunkelblau färbt. Wird der Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere gesammelt, zunächst mit officineller essigsaurer Kalilösung, darauf mit Weingeist ausgesüsst, bei 100° C. getrocknet, gewogen und das Gewicht durch 7,33 getheilt, so ergibt das Product nahehin die entsprechende Menge Kobaltmetalls.

Nicotinium. (Nicotinum, Nicotina. Nicotin.)



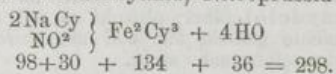
Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Farblose oder wenig gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit von unangenehm, stechenden, tabakähnlichen Geruche; auf Platinblech getropft und erwärmt ohne allen Rückstand in Dämpfen übergehend, welche entzündlich sind und mit heller russender Flamme verbrennen. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich dem Coniin ähnlich. Schwerer als Wasser (spec. Gew. bei 15° C. = 1,027), daher beim Eintröpfeln darin untersinkend (Unterschied von Coniin) und beim Umschütteln sich lösend

zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, ebenso auch mit Weingeist und Aether mischbar. Die wässrige Lösung wird durch Gerbsäure-, Jod- und Kalium-Quecksilberjodidlösung gefällt, ebenso durch Platinchlorid- und wässrige Pikrinsäurelösung im Uebermaass, erleidet durch Chlorkalklösung keine Färbung. Die Lösung in starkem Weingeist wird durch verdünnte Schwefelsäure nicht getrübt (Abwesenheit von Ammoniak). Die wässrige Lösung auf das Auge applicirt ruft bald Erweiterung (Mydriasis), bald Verengerung (Stenocoriasis) der Pupille hervor.

Nitro-Natrium ferrico-cyanatum.

(Nitro-Natrium-Eisencyanid, Nitroprussid-Natrium.)

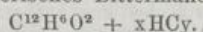


Rubinrothe, luftbeständige Krystalle, in Wasser reichlich löslich zu einer Flüssigkeit von ähnlicher Färbung, welche in Schwefelwasserstoffwasser, und ebenso in Kalkwasser getropft in beiden Fällen keine wahrnehmbare Reaction veranlasst; werden aber beide Flüssigkeiten zusammengegossen, so nimmt das Gemisch sogleich eine prachtvolle violettblaue Farbe an. Es beruht hierauf die Anwendung dieses Präparates als Reagens zur Erkennung geringer Spuren freien Schwefelwasserstoffs, freien Alkali's und alkalischer Sulfurete in Lösungen (z. B. in Mineralwässern).

Charakteristische Kennzeichen.

Oleum Amygdalarum aethereum.

(Aetherisches Bittermandelöl.)



Fast farblose oder wenig gelblich gefärbte, klare, ölige Flüssigkeit von sehr starkem Geruche nach mit Wasser zerriebenen bitteren Mandeln, schwerer als Wasser (spec. Gew. = 1,04 bis 1,06), daher darin untersinkend, aber beim Umschütteln darin löslich, wenn das Wasser etwa die 200fache Menge davon beträgt. Wird diese Lösung zunächst mit einigen Tropfen Aetzkalklösung versetzt und geschüttelt, darauf ein wenig offic. Eisenchlorürlösung zugefügt, abermals geschüttelt, endlich reine Salzsäure bis zur sauren Reaction zugemischt — so erscheint die Mischung durch Bildung von Berlinerblau blau oder grünlichblau gefärbt, und bei ruhigem Stehen setzt sich ein blauer Bodensatz ab. — In Wasser, welches 10 % Kochsalz aufgelöst enthält, dessen spec. Gew. etwas über 1,07 ist, schwimmt ätherisches Mandelöl auf. Mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Concentrirteste Salpetersäure löst das Oel ohne Färbung und ohne Gasentwicklung auf. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit roth.

Charakteristische Kennzeichen.

Die Blausäure ist in ätherischem Mandelöle theils frei, theils chemisch gebunden enthalten, wie man sich leicht bei Prüfung einer mit verdünntem Weingeist bereiteten Lösung mit Höllesteinlösung und aufgelöstem salpetersauren Quecksilberoxydul vor und nach dem Zusatze und Schütteln mit etwas Aetzammoniakflüssigkeit und demnächstiger Wiederentfernung des Ammoniaks durch Salpetersäure überzeugen kann. Will man die Gesamtmenge der Blausäure, welche in den Oelen des Handels wohl zwischen 3 und 14 % variirt, quantitativ bestimmen, so wägt man in einem Kölbchen 100 Centigrmm. (= 1 Grmm.) von dem Oele ab, fügt dazu 5 Grmm. höchstrectificirten Weingeist, darauf 45 Grmm. destillirten Wassers und verfährt mit dieser Mischung wie bei der Prüfung des

Feststellung des Blausäuregehalts

Bittermandelwassers (vgl. S. 80) angegeben. — Das unmittelbar durch Destillation mit Wasser macerirter bitterer Mandeln gewonnene Oel ist durch diesen Blausäuregehalt giftig, daher zum Parfümiren von Pomaden, Likören u. s. w. durchaus ungeeignet. Es muss, um zu solchen Zwecken verwendbar zu sein, vorgängig entblausäuert werden, wodurch das Parfüm nicht wesentlich verändert, die Löslichkeit in Wasser aber bedeutend erhöht wird. Die Abwesenheit von Blausäure in solchem Oele kann daher nicht durch den Geruch, sondern nur auf chemischem Wege erkannt werden und zwar zunächst und am entschiedensten an dem Nichtentstehen von Berlinerblau, wenn es in der oben beschriebenen Weise geprüft wird.

Prüfung
auf Ver-
fälschungen.

Das ätherische Mandelöl des Handels, sowohl das blausäurehaltige als auch das blausäurefreie, ist nicht selten verfälscht, theils mit Weingeist oder Chloroform, theils mit wohlfeileren ätherischen Oelen oder wohl auch mit Nitrophenyl (Nitrobenzol, Nitrobenzid, Mirbanöl), welches letztere im Handel sogar den Namen künstliches Bittermandelöl führt, obwohl es mit dem ächten Mandelöl in chemischer Beziehung nichts gemein hat und nur durch den Geruch und die Elementarbestandtheile demselben nahe steht.

a. Prüfung auf Weingeist: die Beimengung von Weingeist allein kann, wenn eine hinreichende Menge von dem Oele zur Prüfung vorliegt, mittelst des Pyknometers an dem sehr verminderten spec. Gew. (welche Verminderung übrigens leicht durch einen gleichzeitigen Zusatz von Chloroform oder von Nitrophenyl ausgeglichen sein kann), theils an dem Trübwerden beim Vermischen mit gleichviel klarem, fettem Mandelöl, theils an der Volumverminderung beim Vermischen mit der oben erwähnten Kochsalzlösung in einem schmalen Reagircylinder (beim Schütteln geht der Weingeist in die Kochsalzlösung über, während das reine Oel fast unvermindert sich allmählig oberhalb ansammelt), am unzweifelhaftesten aber an dem Verhalten gegen Salpetersäure von 1,42—1,48 spec. Gew. Giesst man nämlich von solcher Säure in einen trockenen Reagircylinder und tröpfelt von dem Oele hinzu, so löst es sich, wenn weingeistfrei, ohne besondere Erscheinung darin auf, und auch beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser tritt keine wahrnehmbare Reaction ein; letztere findet aber bei weingeisthaltigem Oele sehr bald statt und giebt sich durch heftiges Aufbrausen und Entwicklung gelber Dämpfe von salpeteriger Säure zu erkennen. Selbst 2—3% Weingeist lassen sich bei Anwendung von Salpetersäure von 1,5 durch die Entwicklung von salpeteriger Säure erkennen, während auch solche concentrirteste Säure mit reinem Oele ohne solche Entwicklung zu einer klaren Flüssigkeit sich mischt (Red wood).

b. Prüfung auf Chloroform: eine Beimischung von Chloroform bewirkt, dass das Oel in Wasser, welches 10% Kochsalz enthält, untersinkt und auch dann noch, wenn gleichzeitig Weingeist vorhanden ist, dieser letztere in die Salzlösung übergeht.

Weingeistgehalt und noch vielmehr Chloroform können ausserdem noch durch Destillation aus dem Wasserbade oder besser noch aus dem Chlorealciumbade bei einer Temperatur des Bades etwas über 100° C. und unter Anwendung eines kleinen Destillirkolbens mit dreischenkligem Abzugsrohre (S. 2 Fig. 2) oder auch des kleinen bei Oleum Sinapis angegebenen Apparats erkannt und abgeschieden werden, da das ätherische Oel selbst, welches erst zwischen 170 und 180° C. siedet, hierbei nur spurweise überdestillirt. Um das Chloroform in dem Destillate zu erkennen, giebt man zu letzterem zunächst etwas Essigsäure, darauf ein linsengrosses Stück Natriumamalgam (vgl. S. 244), spült, sobald die Gasentwicklung aufgehört und das Quecksilber regenerirt ist, mit Zurücklassung des Quecksilbers in ein Porzellanschälchen ein, stellt letzteres auf einen Topf, worin Wasser siedet und lässt, um alle Blausäure, welche überdestillirt sein konnte, auszutreiben, bei dieser Temperatur eintrocknen. Man nimmt hierauf den Rückstand mit wenig Wasser auf und prüft mit Hüllensteinlösung — wenn Chloroform vorhanden gewesen war, so wird in letzter Instanz Chlorsilber abgeschieden. Oder man schüttelt etwas von dem Destillate mit Jodwasser (einfache Lösung von Jod in reinem Wasser) — bei rubigem Stehen des Gemisches sammelt sich das Chloroform, wenn es vorhanden, earmoisinroth gefärbt am Boden. Ein weingeistiges Destillat ist mit Jodwasser ohne solche Färbung mischbar. Werden aber in die durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser erwärmte Mischung 1—2 Tropfen Jodkalium-Jodlösung (vgl. S. 193) und wenig Tropfen verdünnte Kalilauge (soviel als zur Her-

stellung einer fast farblosen Lösung erforderlich ist) eingetragen, so bildet sich allmählig, bei Anwesenheit von Weingeist, ein citrongelber, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag von Jodoform (A. Lieben).

Prüfung
auf Ver-
fälschungen.

c. Wohlfeile ätherische Oele können ebenfalls an dem verminderten spec. Gew. und ausserdem mittelst einer Auflösung von zweifach-schwefeligsauerm Natron erkannt werden. Erwärmt man nämlich in einem Reagireylinder etwas von einer Lösung des letztern von 1,24—1,26 spec. Gew. durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, tröpfelt dann von dem Oele hinzu, schüttelt eine Weile und verdünnt dann mit heissem Wasser, so wird das reine Oel vollständig zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, während beigemischte Oele, die nicht, wie das ätherische Mandelöl, zu den aldehydartigen gehören, besonders sogenannte Camphéne, ungelöst zurückbleiben und auf der wässerigen Flüssigkeit aufschwimmen.

d. Nitrophenyl (künstliches Bittermandelöl, Mirbanöl), dessen spec. Gew. = 1,2 und wohl auch darüber ist, erhöht, dem Bittermandelöl beigemischt, dessen spec. Gewicht, so dass, wenn es in einigermaassen erheblicher Menge dem Mandelöle beigemengt ist, letzteres in einer 10procentigen Kochsalzlösung untersinkt. Ein solches gemengtes Oel wird auch von einer Lösung von saurem schwefeligsauerm Natron nicht vollständig aufgenommen und das darin enthalten gewesene Nitrophenyl sammelt sich nach geschehener Verdünnung des Gemisches mit Wasser am Boden.

Das Nitrophenyl im ätherischen Mandelöl kann ausserdem durch Anilinbildung erkannt werden. Zu diesem Zwecke löst man etwas von dem verdächtigen Oel in stärkster Essigsäure, setzt ein linsengrosses Stückchen Natriumamalgam (vgl. S. 244) hinzu, verdünnt nach einiger Zeit mit Wasser, übersättigt mit Natronlauge und destillirt aus einer kleinen tubulirten Retorte innerhalb eines Drathnetzes über der Weingeistlampe ab. Bei Vorhandensein von Anilin, welches unter den angegebenen Verhältnissen aus dem Nitrophenyl entstanden (vgl. u.), färbt sich das Destillat beim Zusatze von Chlorkalklösung violett. Man kann auch mit Umgehung der Destillation das alkalische Gemisch mit Aether schütteln, letzteren dann sich absondern lassen, in ein Porzellanschälchen abgiessen, einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzufügen, verdunsten lassen und den Rückstand nun mit Chlorkalklösung prüfen. — Noch eine andere specielle Prüfung auf Nitrophenyl besteht in folgender: man übergiesst in einem schmalen Reagireylinder ein Stängelchen geschmolzenen Aetzkalis mit höchstrectificirtem Weingeist, verschliesst den Cylinder mit einem Korke, bis das Kali gelöst ist, giesst dann die Lösung in einen andern Cylinder klar ab, fügt von dem fraglichen Oele hinzu, schüttelt, senkt den Cylinder in heisses Wasser und lässt darin ein Weilchen stehen. Bei Abwesenheit von Nitrophenyl erleidet das Gemisch keine erhebliche Färbung und erstarrt beim Erkalten zu einem weissen krystallinischen Brei (benzoesaures Kali); ist aber Nitrophenyl vorhanden, so färbt sich die Mischung dunkelbraun durch Bildung von Azoxybenzid ($C^{10}H^9NO$).

Das im Vorhergehenden mehrfach erwähnte Nitrophenyl (Nitrobenzol, Nitrobenzid, Mirbanöl, künstliches Bittermandelöl) = $C^{12}H^9NO^4$ wird gegenwärtig im grossen Maassstabe, behufs der Verwendung zur Anilinfabrikation, bereitet und in den Handel gebracht. Es ist eine schwach gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem, dem des ätherischen Mandelöls ähnlichen Geruche, schwerer als Wasser (spec. Gew. = 1,2) daher darin untersinkend und ebenso in einer 10—20procentigen Kochsalzlösung; es ist in Wasser nur in sehr geringer Menge löslich, dagegen mit Weingeist, Aether, Chloroform, fetten und flüchtigen Oelen, mit höchst concentrirter Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure mischbar, siedet zwischen 205 und 210° C. Durch einen Gehalt an Nitrobenzyl (Nitrotoluol = $C^{11}H^7NO^4$), dessen spec. Gew. = 1,18, Siedepunkt = 225° C., welches in dem Nitrophenyl des Handels selten fehlt, wird das spec. Gew. erniedrigt, der Siedepunkt aber erhöht. Das charakteristischeste Kennzeichen des Nitrophenyls ist dessen Ueberführbarkeit in Anilin, welches dann leicht nachweisbar ist. Man bringt zu diesem Zwecke 1—2 Tropfen davon in einen trockenen Reagireylinder, fügt stärkste Essigsäure hinzu, soviel als zur Lösung erforderlich, und trägt dann ein erbsengrosses Stückchen Natriumamalgam (etwa $\frac{1}{50}$ Natrium enthaltend, vgl. S. 244), welches man vorher in mehrere Stückchen zertheilt hat, allmählig ein. Nachdem die Einwirkung aufgehört, macht man mit verdünnter Natronlauge alka-

Künstliches
Bitter-
mandelöl.

lisch, giesst etwas Aether auf, schüttelt, nimmt dann mittelst einer Pipette den aufschwimmenden Aether ab, lässt in ein Schälchen abfliessen, giebt einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu, lässt den Aether abdunsten und prüft den Rückstand mit Chlorkalklösung oder mit concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali (vgl. 78).

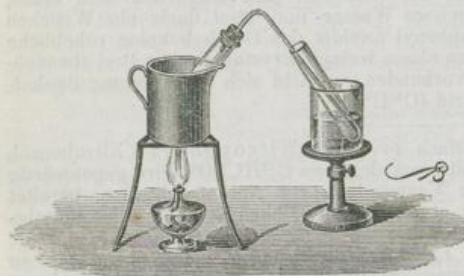
Das Nitrophenyl ist giftig, daher dessen Verwendung zum Parfümiren von Likören, Drageen u. dgl. unzulässig.

Oleum Sinapis aethereum. (Aetherisches Senföl.)

Erkennung
und
Prüfung.

Farblose oder wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit von höchst durchdringendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruche, zwischen 145 und 148° C. siedend, wenig schwerer als Wasser (spec. Gew. bei 15° zwischen 1,01 und 1,02 schwankend), daher darin langsam untersinkend und beim Umschütteln darin etwas löslich. Werden zu dieser Mischung einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds zugesetzt und das Gemisch durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser erwärmt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag (Schwefelsilber). Concentrirte Salpetersäure greift das Oel mit grosser Heftigkeit an und verwandelt es unter Auftreten gelber Dämpfe in eine harzartige Masse. In reine conc. Schwefelsäure geträpfelt (etwa 5 Tropfen Oel auf 60 Tropfen Säure) und damit geschüttelt, wird das Oel ohne Selbsterwärmung und ohne stärkere Färbung klar gelöst und auch bei längerem Verweilen des Cylinders in siedendem Wasser darf keine tiefere Färbung eintreten (Beimengungen von Fuselalkoholen, Bittermandelöl und anderen flüchtigen Oelen veranlassen eine mehr oder weniger starke röthliche, braune oder tiefgelbe Färbung), auch sondern sich bei ruhigem Stehen der Mischung keine öligen Tropfen daraus ab (Steinöl, Schwefelkohlenstoff, Chloroform). — Verfälschungen mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff oder Weingeist werden übrigens am Besten durch Abdestilliren aus dem Chlorealciumbade bei einer Temperatur

Fig. 23.

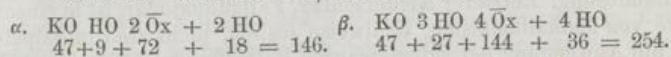


zwischen 100 und 110° C. aus einem improvisirten kleinen Destillirapparate (Fig. 23) nachgewiesen. Die eine und die andere von den genannten Flüssigkeiten destilliren über. Wird etwas von dem Destillate in eine Lösung von Chlorealcium in 2 Th. Wasser (spec. Gew. = 1,33) geträpfelt, so schwimmt Schwefelkohlenstoff auf, Chloroform dagegen sinkt unter, Weingeist löst sich darin auf. Werden einige Tropfen von dem Destillate mit Jodwasser (einfache Lösung von Jod in Wasser) geschüttelt, so nehmen Schwefelkohlenstoff und Chloroform das Jod auf und sammeln sich violett-roth (Schwefelkohlenstoff) oder carmoisinroth (Chloroform) gefärbt am Boden. Wird nun die Flüssigkeit mit einem gleichen Volum dreifach-gewässerter Schwefelsäure (3 Th. conc. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser) versetzt und gemischt, so fällt das farbige Chloroform zu Boden, der farbige Schwefelkohlenstoff schwimmt oben auf. — Weingeist mischt sich mit Jodwasser ohne dessen Farbe zu verändern. (Vgl. Hager in d. Chem. Centralhalle 1870. S. 106).

Das ätherische Senföl ist wesentlich Allylrhodanür ($C^6H^5, C^2NS^2 = \text{All Rh}$), enthält aber gewöhnlich, wenn nicht künstlich erzeugt, mehr oder weniger Allylcyanür ($C^6H^5, C^2N = \text{All Cy}$) beigemischt, wodurch dessen spec. Gew. vermindert wird, da letzteres leichter als Wasser ist (0,839 bei 12,8° C. nach Will). Auch wird es durch Salmiakgeist nicht in eine in Wasser lösliche Verbindung übergeführt, wie Allylrhodanür (welches unter solchen Verhältnissen in das in Wasser lösliche krystallisirbare Thiosinamin oder Rhodalin sich umsetzt), sondern bleibt unverändert.

Oxalium.

(Sal Acetosellae, Kali oxalicum acidum, Oxalas kalicus acidus. Sauerkleesalz, saures oxalsaures Kali.)



Farblose, luftbeständige Krystalle oder weisses, krystallinisches Pulver, geruchlos, von stark saurem Geschmacke; auf Platinblech oder in einem Porzellanschälchen erhitzt, hinterlässt es einen weissen oder grauweissen Rückstand (nächster Unterschied vom Weinstein), welcher befeuchtetes Curcumapapier bräunt und wovon ein wenig auf dem Oehre des Platindraths in die Weingeistflamme gehalten, dieser eine violette Färbung ertheilt. In 20—25 Wasser von mittlerer Temperatur löslich zu einer Flüssigkeit, welche blaues Lackmuspapier stark röthet und in Gypslösung oder andern verdünnten Lösungen von Kalksalzen überhaupt einen weissen Niederschlag bewirkt, welcher beim Zusatze von Essigsäure nicht verschwindet, wohl aber durch Salz- oder Salpetersäure.

Erkennung
und

Um schnell und unzweifelhaft festzustellen, ob man zweifach-oxalsaures Kali (α), die im Sauerklee (Oxalis Acetosella) ausschliesslich enthaltene Verbindung, oder das vierfach-saure (β) vor sich hat, zerreibt man etwas davon zu Pulver, wägt davon eine beliebige kleine Menge ab (etwa 1 Grmm.) und übergiesst in einem kleinen Becherglase mit wenigem Wasser; eine zweite genau gleiche Menge erhitzt man in einem kleinen Platin-, Silber- oder Porzellantiegel allmählig bis zum schwachen Glühen, unterhält dies eine kurze Weile, lässt dann erkalten, fügt den Rückstand der erstern mit Wasser übergossenen Portion zu und rührt mit einem Glasstabe wohl um. Die Mischung ist nun neutral, wenn das Salz, womit man operirt hat, das zweifach-kleesaure Salz war, sie ist erheblich sauer, wenn es das vierfach-kleesaure gewesen oder davon enthielt. — Letzteres Salz hat übrigens bei der technischen Verwendung einen grösseren Werth als das erstere, denn es enthält in 100 Th. $42\frac{1}{2}$ Th. wirksame Kleesäure, das erstere aber nur $24\frac{2}{3}$ Th.

Prüfung.

Palladium. (Palladium.)

Pd = 53,3.

Ein in Farbe, Glanz, Geschmeidigkeit und schwierige Schmelzbarkeit dem Platin sehr ähnliches Metall, doch von viel geringerem spec. Gewicht (11,8); kommt im Handel in Form von Blech oder auch als graue schwammige Masse (durch Glühen von Cyanpalladium oder Palladiumsalmiak gewonnen) vor. Sowohl durch das specif. Gew., als auch durch das Verhalten beim Erhitzen an der Luft und gegen Jodtinctur kann Palladiumblech sehr schnell von Platinblech unterschieden werden. Wird nämlich Palladiumblech an der Luft bis zum beginnenden Glühen erhitzt, so läuft es in Folge oberflächlicher Oxydation blau an, nimmt aber, wenn es noch stärker erhitzt und dann schnell abgekühlt wird, seinen metallischen Glanz wiederum an. Bringt man einen Tropfen Jodtinctur auf Palladiumblech und lässt denselben an der Luft verdampfen, so wird

Charakteristische Kennzeichen.

das Metall an dieser Stelle schwarz (Platin erleidet unter ähnlichen Verhältnissen keine Veränderung), durch Glühen aber wieder weiss. Hält man auf dem Oehre des Platindraths ein wenig schwammiges Palladium in die innere Weingeistflamme, so nimmt es Kohle auf; wird es nun rasch aus der Flamme genommen, so geräth es ins Glühen, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Platinschwamm zeigt letztere Ercheinung nicht. — Palladium wird von erwärmter Salpetersäure zu salpetersaurem Palladiumoxydul, von Königswasser zu Palladiumchlorür gelöst. Beide Lösungen sind dunkelbraunroth, werden durch Schwefelwasserstoffwasser sogleich (Unterschied von Platinlösung) schwarz gefällt, ebenso auch durch Jodkaliumlösung. Letzterer Niederschlag, Palladiumjodür, ist in einem Ueberschusse von Jodkaliumlösung theilweise löslich, nicht aber in Salpetersäure, daher die Anwendung der salpetersauren Palladiumoxydullösung als Reagens zur quantitativen Bestimmung des Jods. Dieselben Palladiumlösungen werden ferner auch durch Cyanquecksilberlösung, besonders bei Abwesenheit überschüssiger Säure, vollständig ausgefällt (weiterer wesentlicher Unterschied von der Platinlösung); der Niederschlag, Palladiumcyanür, erscheint anfangs gelblich weiss, dann fast rein weiss.

Petroleum.

(Oleum Petrae, Naphta (Ph. Gall.). Steinöl, Bergöl, Bergnaphta.)

*Rohes
Steinöl.*

Diese in sehr verschiedenen Gegenden der Erde aus dem Erdinnern hervorquellende ölige Flüssigkeit ist kein homogenes Product und bietet auch je nach dem Ursprungsorte mannigfaltige Abweichungen im physikalischen und chemischen Verhalten dar. Officinell ist von Alters her eigentlich nur das persische Steinöl, sowohl im rohen (Ol. petrae nativum s. rubrum), als auch im rectificirten Zustande (Ol. petrae rectificatum). Das rohe Steinöl, welches in den pharmaceutischen Laboratorien nur zur Darstellung des rectificirten Oels, das allein arzneilich angewandt wird, dient, ist eine röthlichgelbe, schillernde, klare, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, bituminösen Geruche, deren spec. Gew. zwischen 0,800 und 0,850 schwankt, mit Wasser nicht mischbar, demselben jedoch eine schwache saure Reaction, auch Geruch und Geschmack ertheilend; mit wasserfreiem Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen mischbar. Höchst rectificirter Weingeist nimmt nur wenig davon auf. Wird etwas von dem Oele in ein flaches Porzellanschälchen gegossen und dieses auf einen Topf, worin Wasser siedet, gestellt, so muss sich das Oel unter Zurücklassung eines nur geringen Rückstandes verflüchtigen, auch fangen die Dämpfe bei Annäherung eines brennenden Spahns Feuer und verbrennen mit heller russender Flamme. Im Chlorcalciumbade in einem Kölbchen mit eingesenktem Thermometer erwärmt, beginnt es bei naehin 85° C. zu sieden.

Prüfung.

Bevor man dieses Rohproduct zur Rectification verwendet, darf man nicht unterlassen, sich durch eine vorgängige Prüfung von dessen Echtheit und Unvermischtheit mit Oelen anderweitigen Ursprungs (amerikanisches Steinöl, leichtes Theeröl, Terpenthinöl) zu überzeugen. Zur Vornahme solcher Prüfung eignet sich aber, wie zuerst H. Hager (Pharm. Centralhalle. V. 65.) nachgewiesen, am besten reine conc. Schwefelsäure. Man giebt in einen trockenen, etwas weiten Reagircylinder zunächst etwas (etwa

10 C. C.) von dem fraglichen Oele, darauf das gleiche oder anderthalbfache (wenn Säure von 1,845 spec. Gew. nicht zur Hand ist) Volum reine conc. Schwefelsäure und vermischt dann durch 4—5 Minuten langes Hin- und Herschwenken des Cylinders. Bei echtem Oele wird hierbei eine Erwärmung nicht wahrgenommen, und letzteres scheidet sich in der Ruhe meist rasch von der mehr oder weniger braun gewordenen Säure ab. Durchschüttelt man nun noch einmal, fügt darauf ein dem der gesammten Mischung gleiches Volum Wasser zu, mischt und lässt dann ruhig stehen, so sondern sich sehr bald zwei Schichten, wovon die untere wässrige mehr oder weniger gefärbt ist, die obere ölige aber die natürliche Farbe oder die Farblosigkeit des zur Probe verwendeten Oels zeigt. Dieselben Erscheinungen bietet selbstverständlich auch das aus sich in der eben beschriebenen Weise verhaltendem rohen Steinöle gewonnene rectificirte Steinöl (Petroleum rectificatum Ph. Bor., Germ., Austr.) dar, welches sich überhaupt von dem ersten nur durch völlige Farblosigkeit und Verflüchtbarkeit und ein etwas geringeres spec. Gew. (0,750—0,800) unterscheidet.

Alle aus dem amerikanischen Erdöle dargestellten und entweder beigemischten oder dafür substituirtten öligen Kohlenwasserstoffe rufen mit der Schwefelsäure andere Erscheinungen hervor. Entweder erwärmen oder erhitzen sie sich beim Vermischen damit, oder es scheidet sich das Oel nach dem 5 Minuten langen Schütteln nur sehr langsam wieder ab, oder es hat nach dem Zusatze von Wasser beim Abscheiden eine ganz andere Farbe (grau, roth, violett, braun, schwarz), während die untere wässrige Flüssigkeit weniger gefärbt erscheint, was eben sehr charakteristisch ist und darauf beruht, dass das officinelle Steinöl das durch die Schwefelsäure erzeugte mehr oder weniger farbige Harz nicht löst, während dies von den Substituten geschieht. Aehnliche Erscheinungen ruft auch eine Beimischung von Terpenthinöl hervor, welches ausserdem noch speciell an der Verpuffung zu erkennen, welche ein derartig gemischtes Oel veranlasst, wenn etwas davon auf wenigens in einem Porzellanschälchen befindliches zerriebenes Jod geträpelt wird. Sogenannter Petroleumäther verhält sich conc. Schwefelsäure gegenüber dem rectificirten offic. Steinöle gleich, d. h. es findet weder Erwärmung noch Färbung statt, doch ist es specifisch leichter (unter 0,70) und weit flüchtiger; giesst man etwas davon in ein Cylinderglas und senkt dieses in bis auf 50—60° erwärmtes Wasser, so steigen alsbald Dampfblasen auf.

Die natürlichen Erdöle, gleichviel welchen Ursprungs, bestehen im Wesentlichen in einem Gemenge, in sehr wechselnden Verhältnissen, von polymeren Kohlenwasserstoffverbindungen, welche drei verschiedenen homologen Reihen angehören, nämlich der Reihe des Methylwasserstoffs (C^2H^3, H), des Acetylwasserstoffs (C^4H^3, H) und des Phenylwasserstoffs ($C^{12}H^3, H$). Die erstere Reihe waltet in dem amerikanischen Oele vor, die zweite in dem asiatischen. Das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure scheint von der Anwesenheit einer geringen Menge eines der höheren Glieder der Reihe des Terebens ($C^{10}H^8$) abzuhängen, welches in dem persischen Steinöle fehlt, nicht aber in dem amerikanischen. Das amerikanische Steinöl ist ausserdem reich an sehr flüchtigen Gemengtheilen (Butylwasserstoff = C^4H^2, H , bei 30° C. siedend, Amylwasserstoff = C^5H^{11}, H , bei 68° C. siedend, Caproylwasserstoff ($C^{12}H^{23}, H$, zwischen 92 und 94° C. siedend), deren grosse Flüchtigkeit und Entzündlichkeit den Transport des Oels und dessen unmittelbare Verwendung als Leuchtmaterial sehr gefährlich machen. Es wird daher mehrentheils schon an Ort und Stelle einer Reinigung durch successive Anwendung von Schwefelsäure und alkalischer Lauge und nachherige fractionirte

Rectificirtes
Steinöl.

Gemeng-
theile der
Erdöle.

Naphta.
Leuchtöl.

Rectification unterworfen, welche letztere eben die Entfernung der genannten sehr flüchtigen Gemengtheile zum Zwecke hat. Der zuerst bei einer allmählig bis auf 150° C. steigenden Temperatur überdestillirende Antheil wird gewöhnlich mit den Namen Naphta bezeichnet; das zweite, zwischen 150 und 250° destillirende Product stellt das eigentliche rectificirte Leuchtöl dar. Es ist eine opalisirende Flüssigkeit von etwas gelblicher Farbe und einem spec. Gew. = 0,800 bis 0,810 bei 15° C., von unangenehmem Geruche, obwohl es bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich abdunstet; das Sieden beginnt bei nahehin 150°, doch steigt die Temperatur allmählig weit höher. Es kann erst nach vorgängiger Erwärmung bis auf 35—40° C. durch ein brennendes Hölzchen entzündet werden (um den Versuch anzustellen, giebt man in eine Porzellanschale oder in eine Untertasse etwas von dem Oele, setzt dieses auf einen Topf, worin bis auf 50—60° C. erhitztes Wasser enthalten ist und fährt nach kurzer Weile mit einem brennenden Hölzchen über die Oberfläche des Oels einige Male hin und her, ohne jedoch diese selbst zu berühren. Leuchtöl, welches diese Probe nicht besteht, so z. B. sonst gut beschaffenes Leuchtöl, welchem aber betrügerischer Weise nachträglich von der oben erwähnten Naphta beigemischt worden, kann leicht zu Explosionen Veranlassung geben). Mit wässrigem Weingeist ist es nicht mischbar, wohl aber mit Aether, Schwefelkohlenstoff, flüchtigen und fetten Oelen. Mit einem gleichen Volum reiner conc. Schwefelsäure versetzt und geschüttelt, färbt es sich unter Erwärmung mehr oder weniger roth und die nach ruhigem Stehen zu unterst abgeschiedene Säure erscheint tief schwarz gefärbt.

Photogen.

Durch eine im grossen Maasstabe ausgeführte wiederholte fractionirte Destillation kann das Leuchtöl abermals in zwei oder mehrere Producte von verschiedener Flüchtigkeit und Entzündlichkeit gespaltet werden. Das erste Destillat, gewöhnlich Photogen genannt, siedet zwischen 200 und 240° C., hat ein specif. Gewicht etwas unter 0,80 und giebt bei 40° C. entzündliche Dämpfe aus. Das zweite Product, Solaröl genannt, siedet erst bei 300° und darüber, hat ein spec. Gew. = 0,830 bis 0,870, giebt erst bei 100° C. entzündliche Dämpfe aus, ist daher als Leuchtöl ganz ungefährlich, setzt aber Winterszeit häufig Paraffinkristalle ab. Der Destillationsrückstand, welcher besonders reich an letzterem Producte ist, wird entweder zur Gewinnung desselben oder auch als Maschinenschmieröl benutzt.

Solaröl.

Petroleum-
äther.

Die Naphta verhält sich ähnlich, wenn sie in gleicher Weise einer im grossen Maasstabe ausgeführten fractionirten Destillation unterworfen wird. Das erste flüchtigste Destillationsproduct wird Petroleumäther (auch Canadol und Ligroine) genannt. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr leicht entzündliche, daher sehr gefährliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht besonders unangenehmem Geruche, einem spec. Gew. = 0,650 bis 0,700, zwischen 50 und 60° C. siedend, färbt conc. Schwefelsäure wenig oder gar nicht, liefert durch weitere Spaltung Rhigolen (unter 40° C. siedend) und Gasolen (zwischen 60 und 70° C. siedend); wird arzneilich benutzt. Das zweite Destillationsproduct, Petroleumbenzin, wohl auch schlechthin Benzin genannt (mit dem wahren Benzin aber nicht zu verwechseln, vgl. S. 101), ist der zwischen 100 und 140° C. überdestillirende Antheil. Dessen specif. Gew. schwankt zwischen 0,70 und 0,75. Es färbt conc. Schwefelsäure tief braunroth, bleibt aber selbst ungefärbt, ist in starkem Weingeist reichlich löslich und giebt in solcher Lösung mit einem Zusatze von weingeistigem Salmiakgeist sogenanntes Fleckwasser. Der Destillationsrückstand wird als Photogen benutzt, erfordert aber jedenfalls bei der Verwendung als Leuchtöl grosse Vorsicht.

Petroleum-
benzin.

Die Theere
und deren
Gemeng-
theile.

Ähnliche Verhältnisse wie die Erdöle bieten die durch trockene Destillation von bituminösen Schiefen, Braunkohlen, Torf, Erdwachs (Ozokerit) gewonnenen Theere dar. Durch fractionirte Destillation, nach vorgängiger Entwässerung, werden daraus zunächst Oele von verschiedener Flüchtigkeit und Consistenz gewonnen, woraus man wiederum nach successiver Behandlung mit Aetznatron und Schwefelsäure, um sowohl die sauren (Phenole und Kreosote), als auch die alkalischen (Ammoniak und Amine) Gemengtheile zu beseitigen durch abermalige fractionirte Destillation Producte gewinnt, welche den aus Erdölen gewonnenen entsprechen und auch wohl mit gleichen Namen belegt werden. Das letzte Product ist hier besonders reich an bei gewöhnlicher Temperatur starren Kohlenwasserstoffen und dient wesentlich zur Fabrikation von Paraffin.

Das reine Paraffin selbst ist eine weisse, geruch- und geschmacklose wallrathähnliche krystallinische Substanz, in ätherischen und fetten Oelen, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löslich, viel weniger in Weingeist, wird durch Alkalien, Mineralsäuren, Chlor wenig angegriffen (daher der Name). Das specif. Gew. schwankt zwischen 0,870 und 0,875, der Schmelzpunkt zwischen 35 und 65° C. (je höher der Schmelzpunkt, desto geeigneter zur Kerzenfabrication) der Siedpunkt über 300° C. Die Elementarbestandtheile sind ausschliesslich Kohlenstoff und Wasserstoff und zwar in proc. Verhältnissen, welche zwischen 85,7:14,3 und 85,1:14,9 schwanken, also nahehin in dem Verhältnisse von 85:15. Wie aber hieraus und noch mehr aus dem schwankenden Schmelzpunkte hervorgeht, ist Paraffin ebenfalls kein homogener Körper, sondern ein Gemeng in wechselnden Verhältnissen von höheren Gliedern der homologen Reihen $C^n H^{2n}$ und $C^n H^{2n+2}$ ($C=6$, $H=1$). Bei der Verwendung zur Kerzenfabrication werden Paraffine von niederm Schmelzpunkte mit solchen von höherem Schmelzpunkte gemengt und in der Regel mit einigen Procenten Stearinsäure, deren Schmelzpunkt über 60° C., versetzt, um die Sprödigkeit zu vermindern. Die Widerstandskraft des reinen (stearin- und wachsfreien) Paraffins, chemischen Agentien gegenüber, macht es sehr geeignet zum Tränken von Korkpfropfen, welche zum Verschluss von Gefässen dienen sollen, worin ätzende Substanzen gehandhabt werden, ebenso auch zum Bestreichen von Glasstöpseln für Aufbewahrungsgefässe von alkalischen und sauren Flüssigkeiten.

Paraffin.

Die Steinkohlentheere, obwohl auch unter sich mannigfaltig abweichend, je nach der Beschaffenheit des primären Materials (Steinkohlen) und je nach der Gewinnungsweise, verhalten sich im Allgemeinen den vorbesprochenen Theeren aus bituminösem Schiefer, Braunkohlen u. s. w. im Allgemeinen ähnlich, doch sind sie viel reicher an alkalischen Verbindungen (substituirt Ammoniak oder Amine), ebenso auch an Kohlenwasserstoffen aus der Reihe des echten Benzins oder Phenylhydrürs ($C^{12}H^8$, H). Unter den festen Kohlenwasserstoffen dieser Theere sind besonders von grossem Interesse Naphtalin ($C^{10}H^8$) und Anthracen ($C^{14}H^{10}$). — Das reine Naphtalin bildet weisse glänzende, schuppen- oder tafelförmige Krystalle von schwachem Geruch und Geschmack, ist in heissem Wasser und kaltem Weingeist nur wenig löslich, reichlich in kochendem Weingeist, in Aether, Schwefelkohlenstoff und ätherischen Oelen, es schmilzt bei 70° C., siedet bei 218 bis 220° C. verwandelt sich aber schon unterhalb seines Schmelzpunkts in Dampf und sublimirt, erleidet unter Einwirkung von Salpetersäure ähnliche Umwandlungen wie Benzin. Man erhält hierbei zunächst Nitronaphtalin, $C^{10}H^7(NO^2)$, und dieses geht unter Einwirkung desoxydirender Agentien in Naphtylamin ($N_{C^{10}H^7}$) über, woraus in ähnlicher Weise wie aus dem Phenylamin (Anilin) prachtvolle Farbstoffe (Naphtalinfarben) hergestellt werden können. Naphtalin wird auch in neuerer Zeit zur Fabrication von Benzoëssäure auf künstlichem Wege benutzt (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 305). — Das Anthracen bildet weisse perlmutterglänzende Schuppen, schmilzt zwischen 204 und 210° C., sublimirt dabei unverändert, ist in Wasser gar nicht, in kaltem Weingeist wenig, etwas mehr in heissem Weingeist, reichlich in Aether und Benzin löslich. Durch anhaltende Behandlung mit Salpetersäure wird es in die Verbindung $C^{14}H^9O^4$ (von Anderson Oxanthracen genannt) übergeführt. Den Herren Graebe und Liebermann ist es gelungen, aus dieser letztern Verbindung, welche sie mit dem Namen Anthrachinon bezeichnen, Alizarin ($C^{14}H^9O^6$), den wesentlichen Farbstoff der Krappwurzel (Färberthe) künstlich zu erzeugen (vgl. Chem. Centralbl. 1869. S. 476. Bericht der chem. Gesellsch. zu Berlin, 1869. S. 14. 332. 505. Ann. d. Ch. u. Pharm. Supplementb. VII. S. 257. u. ff.). Diese Thatsache ist das erste Beispiel der künstlichen Herstellung eines natürlichen pflanzlichen Farbstoffs und dürfte in mehrfacher Beziehung von wichtigen Folgen sein.

*Naphtalin.**Anthracen.*

Phosphorus. (Phosphor.)

P = 31.

Farblose oder gelbliche, durchscheinende, zuweilen in Folge längerer Aufbewahrung unter Wasser auch undurchsichtige weisse Massen, meistens in Stangenform oder Bruchstücken von solchen vorkommend, ausserhalb

Charakteristische Kennzeichen.

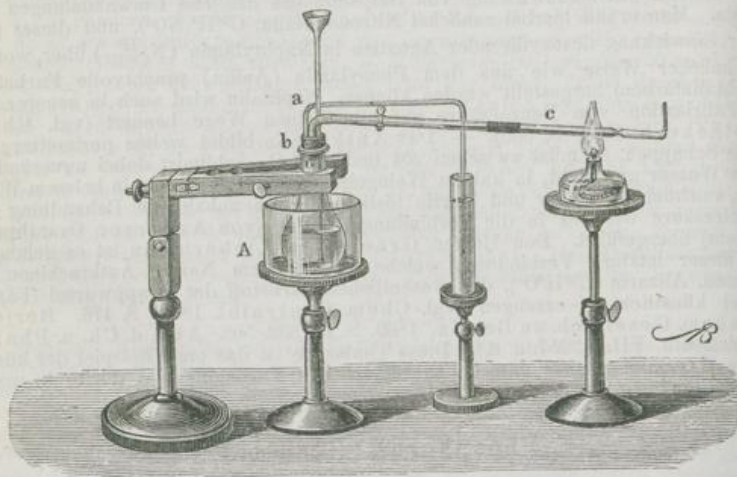
Wasser weisse Dämpfe ausgebend, welche knoblauchartig riechen und im Finstern mit grünlichweissem Lichte leuchten. Leicht entzündlich, daher mit grosser Vorsicht zu handhaben.

Prüfung.

Prüfung auf Arsen: man übergiesst in einem kleinen, etwas langhalsigen Kolben etwa 2 Gramme von dem fraglichen Phosphor mit dem 16fachen Gewichte officin. reiner Salpetersäure von 1,18 spec. Gew., erwärmt im Sandbade oder auf dem Drathnetze über der Weingeistlampe behutsam bis zum völligem Verschwinden des Phosphors, lässt erkalten, giesst dann in ein Platinschälchen aus, vertreibt die überschüssige Salpetersäure vollständig, lässt wiederum erkalten, nimmt den Rückstand mit 10 bis 12 C. C. reinen Wassers auf und prüft mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit Salzsäure und blankem Kupferblech in der S. 39 u. ff. angegebenen Weise, oder endlich man giebt zu dem mit Wasser aufgenommenen salpetersäurefreien Rückstand etwas wässrige schwefelige Säure oder ein wenig schwefeligsaures Natron, lässt von Neuem bis zur Syrupsdicke verdunsten, nimmt dann mit offic. reiner Salzsäure auf, destillirt letztere in der S. 38 beschriebenen Weise ab und prüft das Destillat wie a. a. O. angegeben mit Schwefelwasserstoffwasser.

Man kann auch die in der vorbeschriebenen Weise gewonnene salpetersäurefreie Phosphorsäure, nachdem man sich vorher mittelst Quecksilberchloridlösung noch eigens von der Abwesenheit von phosphoriger Säure darin überzeugt hat (vgl. S. 39), in einen in Thätigkeit befindlichen Wasserstoff entwickelnden Apparat (eine Gasentwickelungsflasche mit dreifach durchbohrtem Kautschuckstöpsel; in der mittleren Oeffnung ist eine Trichterröhre eingepasst, in der zweiten der sodergleich unterhalb des Stöpsels ausmündende kurze verticale Schenkel eines dreischenkelligen Gasausführungsrohrs, in der dritten der ebenfalls unterhalb des Stöpsels ausmündende kurze Schenkel eines zweischenkelligen Rohrs, dessen äusserer horizontaler Theil mit einem Hahne versehen und mit einer zweiten Röhre c ver-

Fig. 24.



bunden ist, deren ausgezogenes offenes Ende nach aufwärts gebogen ist, vgl. Fig. 24) eintragen und das nun auftretende Wasserstoffgas sowohl durch Anzünden, als auch durch Einleiten in eine verdünnte (1:100) Höllensteinlösung prüfen. Bei Anwesenheit von Arsen in der Phosphorsäure erscheint die Flamme des brennenden

Gases bläulich gefärbt, und eine unmittelbar darüber gehaltene Porzellanplatte wird geschwärzt. In gleichem Falle entsteht in der Höllensteinlösung ein schwarzer Niederschlag (metallisches Silber), und die überstehende Flüssigkeit erleidet bei vorsichtigem Zusatze von Salmiakgeist eine gelbe Trübung (arsenigsäures Silberoxyd).

Die der zuletzt beschriebenen Prüfungsweise des Phosphors entgegenstehenden Angaben von W. Herapath (Chem. Centralbl. 1865. S. 1150) treffen nicht zu, wie ich mich bald nach deren Bekanntwerden durch wiederholte Versuche überzeugt habe (vgl. Die Prüfung chem. Arzneimittel etc. 3. Bearbeitung. 1866. S. 201). Reine Phosphorsäure und reine Phosphorsäuresalze in einem mit Bruchstücken von reinem Zink und verdünnter reiner Schwefelsäure beschickten Apparat von der oben kurz beschriebenen Einrichtung eingetragen, veranlassten weder eine grüne Färbung der Flamme des aus der feinen Oeffnung ausströmenden und entzündeten Gases, noch auch eine Schwärzung der Höllensteinlösung beim Hineinleiten des Wasserstoffgases. Beides trat aber sogleich ein, als nachträglich eine sehr geringe Menge von einer niedern Oxydationsstufe des Phosphors (z. B. Acidum phosphoricum per deliquium; Wasser, worin Phosphor aufbewahrt worden, Natrium hypophosphorosum) oder auch Phosphor in Substanz (z. B. Abschabel von phosphorhaltigen Reibzündern) durch die Trichterröhre in den Apparat eingetragen wurde. Die Phosphorsäure wird somit durch nascirenden Wasserstoff nicht zerlegt, ebenso wenig wie durch schwefelige Säure, wodurch dieselbe wesentlich von der Arsensäure sich unterscheidet. Zu gleichem Resultate ist auch Fresenius gelangt (vgl. Zeitschr. für anal. Chem. 1867. S. 203).

Nascirender
Wasserstoff
ist auf
Phosphor-
säure ohne
Wirkung.

Der Phosphor kommt noch in einer andern (sogenannten allotropischen) Form vor, nämlich als rother Phosphor. Es sind formlose Massen von rothbrauner Farbe und muscheligen Brüche, oder es ist ein cochenillerothes Pulver, geruch- und wohl auch geschmacklos, an der Luft weder leuchtend noch rauchend, überhaupt sehr beständig, in undichten Gefässen jedoch innerhalb sehr langer Zeit doch feucht werdend und eine saure Reaction annehmend. Wird etwas davon auf einem Porzellanschälchen erhitzt, so fängt es Feuer und verbrennt langsam mit leuchtender Flamme zu Phosphorsäure. Es ist, wenn vollkommen frei von gewöhnlichem Phosphor, nicht giftig.

Rother
Phosphor.

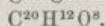
Weisser Phosphor wird bekanntlich in grosser Menge bei der Fabrication der sogenannten Reibzündler consumirt, und gerade diese Verwendung hat Veranlassung gegeben, dessen Herstellung nach allen Seiten hin zu studiren, und unter Benutzung der hierbei gewonnenen Erfahrungen so bedeutend zu vervollkommen, dass der Preis desselben gegenwärtig kaum $\frac{1}{10}$ des vor etwa 40 Jahren geltenden Preises beträgt. Dagegen haben vorgekommene zahlreiche Vergiftungen mittelst solcher phosphorhaltiger Zündhölzer vielseitig den Wunsch rege werden lassen, in der Zündmasse den giftigen weissen Phosphor durch den nicht giftigen rothen ersetzen zu können, und es sind auch in der That vielfache Versuche nach dieser Seite hin theils ohne, theils mit Erfolg unternommen, sogar vollkommen phosphorfreie Zündhölzer hergestellt worden, deren brennbare Zuthat mehrentheils unterschwefligsaures Bleioxyd ist. Es kommen daher gegenwärtig Reibzündler von verschiedener Beschaffenheit im Handel vor, nämlich a) Zündhölzer, deren Zündmasse weissen Phosphor enthält, welche daher giftig sind; b) Zündhölzer, welche keinen weissen, wohl aber rothen Phosphor enthalten, somit nicht giftig sind; c) Zündhölzer ohne allen Phosphor; endlich d) Zündhölzer, welche als frei von Phosphor ausgegeben und angepriesen werden, es aber nicht sind. Um nun nöthigenfalls hierüber, d. h. über die An- und Abwesenheit giftigen weissen Phosphors, schnell in's Reine zu kommen, benutzt man am zweckmässigsten das abgekürzte Mitscherlich'sche Verfahren, welches von Dr. D. Müller zur Erkennung von Phosphor in Erbrochenem und in Speiseresten empfohlen worden ist (Berliner klin. Wochenschr. 1868. S. 134).

Reibzündler.

Ein kleiner Setzkolben von 80 bis höchstens 100 C. C. räumlichem Inhalt wird zur Hälfte bis Zweidrittel mit Wasser gefüllt, dann einige abgebrochene Köpfehen von den fraglichen Zündhölzern hinzugegeben, der Kolben mit einem vorher abgepassten durchbohrten Kautschuckstöpsel verschlossen, in welchem eine mindestens 85 Centimeter lange und etwa 3 Millim. weite, an beiden Enden offene

Prüfung auf
Phosphor-
gehalt.

Picrotoxin. (Pikrotoxin, giftiger Bitterstoff der Kokelskörner.)



Lockere, sehr weisse Anhäufungen nadelförmiger Krystalle oder auch weisse krystallinische Rinden, geruchlos, von sehr bitterm Geschmacke; auf Platinblech erhitzt schmelzend, dann mit leuchtender Flamme verbrennend unter Zurücklassung von Kohle, welche bei fortgesetztem Erhitzen endlich auch vollständig verschwindet. In einem schmalen Reagircylinder mit Natronkalk geglüht, liefert es keine ammoniakalischen Dämpfe (Abwesenheit von Stickstoff). Von dreifach-gewässerter Schwefelsäure wird es farblos gelöst, und auch ein nachträglicher Zusatz von wenig chromsaurem Kali ruft keine besondere Färbung hervor; ebenso Salpetersäure. Es ist in 150 Th. kaltem, reichlicher in heissem Wasser, ebenso in Weingeist, Aether, Amylalkohol und Chloroform löslich, nicht in Benzin. Die wässerige Lösung schmeckt sehr bitter, ist neutral, wird durch Gerbsäure-, Jod-, Kalium-Quecksilberjodid-, Platinchlorid- und Goldchloridlösung nicht gefällt, weder vor noch bei nachträglichem Zusatze von wenig verdünnter Säure. Durch Säurezusatz wird überhaupt die Löslichkeit des Pikrotoxins in Wasser nicht vermehrt, wohl aber durch Alkali. Durch Schütteln mit Aether, ebenso mit Chloroform wird sowohl der sauren, als auch der alkalischen Lösung von Pikrotoxin letzteres zum Theil entzogen. Wird zu etwas von einer alkalischen Pikrotoxinlösung in einem Reagircylinder ein Tropfen Kupfervitriollösung gegeben und die Mischung erwärmt, so wird gelbrothes Kupferoxydul abgeschieden.

Charakteristische Kennzeichen.

Platinum. (Platina. Platin.)



Geschmeidiges Metall, als Blech oder Drath dem Silber ähnlich, doch minder weiss (daher auch der Name Platina, das Diminutivum von Plata, Silber) und viel schwerer (spec. Gew. = 21,15), als Platinschwamm eine graue, schwammige weiche Masse, als Platinmohr ein kohleschwarzes Pulver darstellend; in allen diesen Formen durch die gewöhnliche Löthrohrflamme unschmelzbar, in der Flamme des Sauerstoffgasgebläses schmelzbar. Es wird durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, verdünnte und concentrirte, in der Kälte und in der Wärme nicht angegriffen, von einem erwärmten Gemisch aus Salzsäure und Salpetersäure aber langsam aufgenommen. Die Auflösung nach dem Abdunsten der überschüssigen Säure Platinchlorid = $Pt Cl^2$ enthaltend, ist tief rothgelb gefärbt, nimmt aber beim Verdünnen mit Wasser eine goldgelbe Farbe an. Diese verdünnte Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser anfangs kaum verändert (wesentliches Kennzeichen des Platins), und nur sehr langsam färbt sie sich bräunlich, dann braun und setzt endlich nach längerer Zeit schwarzes Schwefelplatin ab. Durch Jodkaliumlösung wird dieselbe Lösung braunroth gefärbt, bei einigem Ueberschuss an Jodkalium aber nicht gefällt. Aehnlich wie Jodkalium verhält sich Zinnchlorürlösung. — Gerbsäurelösung ist auf verdünnte Platinchloridlösung ohne Wirkung, sowohl vor als nach dem Zusatze von essigsaurem Natron, ebenso auch eine verdünnte Lösung von gelbem Blutlaugensalz. — In einer nicht allzuverdünnten Platinchloridlösung bringen Auflösungen von Chlorkalium und von Chlorammonium gelbe krystallinische Niederschläge hervor, welche getrocknet

Charakteristische Kennzeichen.

und geglüht metallisches Platin hinterlassen, in ersterem Falle mit Chlorkalium gemengt.

*Platin-
geräthe.*

Platindrath, Platinblech, Platinschälchen und Tiegel sind bei analytischen Arbeiten unentbehrlich, erfordern aber bei solchem Gebrauche eine gewisse Vorsicht und Auswahl, gegenfalls sie leicht der Zerstörung unterliegen. Ganz besonders hat man zu beachten, darauf oder darin solche Substanzen nicht zu erhitzen, welche möglicherweise leicht schmelzbare regulinische Metalle, Salze von solchen mit organischer Säure, leicht reducirbare Metalloxyde, Schwefelmetalle, Cyanmetalle enthalten könnten. Auch Substanzen, welche in der Hitze Chlor entwickeln, ferner salpetersaure Alkalien, Alkalihydrate greifen in der Glühhitze Platin mehr oder weniger an. — Jodlösung (Jodtinktur) auf blankes Platinblech getropfelt und darauf verdunsten gelassen, hinterlässt darauf keinen schwarzen Flecken (wesentlicher Unterschied von Palladium, welches unter solchen Verhältnissen schwarz wird).

*Platin-
chlorid.*

Platinchlorid (Chloretum platinumicum, Platinum bichloratum) = $PtCl_2$ = 169,7 kommt sowohl trocken als auch in concentrirter wässriger Lösung im Handel vor. Das erstere, Platinum chloratum siccum, stellt sich als eine wasserhaltige krystallinische rothbraune Masse dar, welche sehr hygroskopisch und zerfliesslich ist; beim Erhitzen in einem Porzellanschälchen giebt es Chlor aus, geht zunächst in Platinchlorür, dann in metallisches Platin über, welches sehr nahe 58 % von dem wasserleeren Präparate beträgt, und, wofern letzteres rein war, weder an Wasser noch an Salzsäure noch auch an reine Salpetersäure etwas abgeben darf. — Die wässrige Lösung des Platinchlorids, Platinum chloratum solutum, je nach der Concentration mehr oder weniger dunkel rothgelb gefärbt, ist mit höchstrectificirtem Weingeiste ohne Trübung mischbar, und es wird aus solcher weingeistigen Mischung das Platin durch Lösungen von Chlorammonium und von Chlorkalium in rectificirtem Weingeiste nahehin vollständig als Ammonium- und Kalium-Platinchlorid ausgefällt. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit darf durch Schwefelwasserstoffwasser, gelbes Blutlaugensalz, aetzendes und kohlen-saures Alkali sogleich weder Färbung noch Fällung erleiden, gegenfalls war das Präparat nicht rein. Wird der durch Chlorammonium erzeugte Niederschlag geglüht, so bleibt reines Platin zurück, dessen Gewicht den Gehalt der Lösung an Platin kennen lehrt, wenn der Versuch mit einer gewogenen Menge ausgeführt wurde.

Plumbum. (Saturnus. Blei.)

Pb = 103,5.

*Charakteri-
stische Kenn-
zeichen*

Geschmeidiges Metall von hohem spec. Gewichte (11,37), leicht schmelzbar (335° C.), auf dem frischen Schnitt stark glänzend und von eigenthümlicher grauer Farbe (bleigrau), sehr weich (mit dem Nagel ritzbar), in nicht allzudicken Stücken biegsam, damit auf Papier gerieben abfärbend. Wird etwas davon in erwärmte officinelle reine Salpetersäure eingetragen, so wird es unter Auftreten von gelben Dämpfen leicht oxydirt und vollständig gelöst (Abwesenheit von Zinn und Antimon). Die durch allmähliges weiteres Eintragen von Metall gewonnene gesättigte Lösung ist farblos (Abwesenheit von Kupfer), wird beim Verdünnen mit Wasser nicht getrübt (Abwesenheit von Wismuth), durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz, durch verdünnte Schwefelsäure weiss gefällt, ebenso auch durch verdünnte Aetzkalkilösung, doch verschwindet letztere Trübung durch weiteren Zusatz des Fällungsmittels. Auch der schwefelsaure Niederschlag ist in verdünnter

Aetzkalilauge löslich; die alkalische Lösung wird, wie die saure, durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefällt. — Wird eine durch Aufeinanderwirken von 3 Gewichtstheilen officineller reiner Salpetersäure und 1 Gewichtstheil Blei gewonnene Bleilösung in einem Becherglase mit halbsoviel reiner concentrirter Schwefelsäure oder dreimal soviel officineller verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,114) versetzt als von dem Blei zum Versuche verwandt, das Gemisch dann bei gelinder Wärme fast eingetrocknet, darauf der Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so entsteht hierbei weder sogleich (Abwesenheit von Silber), noch bei nachheriger weiterer Verdünnung mit Wasser (weiterer Beweis für die Abwesenheit von Wismuth) eine weisse Trübung. Die klar gebliebene oder klar abgegossene oder filtrirte salzsaure Mischung wird durch Schwefelwasserstoffgas nicht verändert (weiterer Beweis für die Abwesenheit von Kupfer) und ebenso auch nicht bei nachheriger Neutralisation mit Ammoniak (Abwesenheit von Zink).

Das Blei des Handels ist nicht absolut rein, sondern enthält mehrentheils grössere oder geringere Mengen fremder Metalle (Silber, Kupfer, Antimon, Arsen u. s. w.), worauf sich die Bezeichnungen Weichblei, Frischblei, Kaufblei und Hartblei beziehen. Die Beimengungen des Hartbleies, wesentlich Antimon und etwas Arsen, betragen wohl bis 10% und darüber, und bedingen dessen Härte und Anwendbarkeit zu technischen Zwecken, wo solche Härte eben in Betracht kommt, so zu Letternmetall, machen es dagegen zu andern Zwecken mehr oder weniger untauglich. Wie diese und andere Beimengungen erkannt werden können, geht aus dem Vorhergehenden hervor, doch ist noch die Prüfung auf Arsen zu erwähnen. Zu diesem Behufe wird das fragliche Blei, nachdem es zerkleinert worden, durch Digestion mit der 4–5fachen Menge officineller reiner Salpetersäure vollständig oxydirt, hierauf durch Abdunsten die überschüssige Säure entfernt, der Rückstand mit Wasser aufgeweicht, mit verdünnter Aetznatronlösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, die gefällte weisse Masse mit einem Ueberschusse von Natriumsulhydratlösung einige Zeit digerirt, darauf das entstandene Schwefelblei absetzen gelassen, die überstehende Flüssigkeit abfiltrirt und das Schwefelblei noch einige Male mit verdünnter Natriumsulhydratlösung ausgesüsst. Das vereinigte alkalische Filtrat wird mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Bei völliger Abwesenheit von Arsen, Zinn und Antimon ist der hierbei entstandene Niederschlag weiss (Schwefel), gegenfalls mehr oder weniger gelb bis orange (bei Anwesenheit von Antimon). Wenn das erstere nicht zutrifft, so lässt man den Niederschlag absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, süsst den Bodensatz durch wiederholtes Aufgeben von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen aus und bringt denselben endlich mit verdünnter Aetzkalilauge in Lösung. Diese alkalische Lösung wird nun mit einem ziemlichen Ueberschuss von wässriger schwefeliger Säure vermischt, wodurch abermals ein Niederschlag entsteht. Man digerirt das Ganze eine Zeit lang im Wasserbade und kocht endlich, bis alle freie schwefelige Säure verjagt ist. Das Arsen, wenn es vorhanden war, ist nun in Form von arsenigsaurem Kali in die Flüssigkeit übergegangen und kann nach Ansäuerung mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen daraus ausgefällt werden, während Schwefelantimon und Schwefelzinn unverändert zurückgeblieben sind (Bunsen). — Arsen ist im Schrotblei zu $\frac{1}{3}$ % und darüber enthalten; es ertheilt dem geschmolzenen Blei die Eigenschaft, beim Abtröpfeln und Erstarren Kugelgestalt anzunehmen*). (Ueber die Analyse der Weichbleie vgl. *Fresenius* in Zeitschrift für anal. Chemie. VIII. S. 148.)

Rohes Blei.

Prüfung auf Arsengehalt.

*) Gegenwärtig wird auch nach einem eigenthümlichen Verfahren Bleischrot fabricirt, welcher angeblich frei ist von Arsen. Um die Richtigkeit solcher Angabe zu constatiren, übergiesst man in einem Külbchen 3–5 Grmm. von dem fraglichen Schrote mit dem dreifachen Gewichte offic. reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1,18), erwärmt, bis alles Metall verschwunden ist, giesst dann in ein Porzellan-

Prüfung von Schrotblei.

auf Arsen. schälchen aus und lässt im Sandbade oder über der Lampe bis zur vollständigen Trockne verdunsten. Das trockene Salz wird mit heissem Wasser aufgenommen und in ein Kölbchen gespült. Bei Anwesenheit von Arsen sammelt sich allmählig ein weisser Bodensatz (arsensaures Bleioxyd) am Boden. Sobald die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden, wird dieselbe abgossen, frisches Wasser auf den Bodensatz gegeben, absetzen gelassen, die klare Flüssigkeit abgossen und diese Operation noch zweimal wiederholt. Der Niederschlag wird hierauf mit verdünnter officineller reiner Schwefelsäure in ein Porzellanschälchen gespült, etwas schwefeligsaurer Natron hinzugegeben und die Mischung in mässiger Wärme abdunsten gelassen. Der syrupige Rückstand wird mit 30 Grmm. oder 25 C. C. offic. reiner Salzsäure in ein Destillirkölbchen (vgl. S. 2 Fig. 2) gespült und davon in der a. a. O. beschriebenen Weise nahehin die Hälfte abdestillirt. In dem Recipienten ist etwas Schwefelwasserstoffwasser vorgeschlagen, doch so, dass das Dampfabführungsrohr nicht eintaucht. Bestand nun jener weisse Bodensatz, wie höchst wahrscheinlich, aus arsensaurem Bleioxyd, so ist die Arsensäure im Verfolg der soeben beschriebenen Operationen zunächst in arsenige Säure, darauf in Chlorarsen übergeführt worden, welches letztere überdestillirt ist und mit Schwefelwasserstoff in das so leicht erkenntliche Schwefelarsen sich umsetzt.

Plumbum chloratum.

(Chloretum plumbicum, Magisterium Plumbi. Chlorblei.)

Pb Cl = 139.

Charakteristische Kennzeichen.

Glänzende rhombische nadelförmige Krystalle, wenn durch Krystallisation, oder schweres weisses krystallinisches Pulver, wenn durch Fällung gewonnen. Auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, schmilzt es leicht, breitet sich aus und verdampft; mit einem Zusatze von trockenem kohlen-sauren Natron erhitzt, liefert es Metallkugeln, welche nach dem Erkalten unter dem Hammer sich abplatten und dann mit dem Messer sich schneiden lassen. Mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen wird es schwarz; in einem Reagireylinder mit der 125—150fachen Menge Wasser übergossen und erwärmt wird es gelöst. Die wässrige Lösung reagirt sauer, erfährt durch Schwefelwasserstoffwasser eine schwarze, durch verdünnte Schwefelsäure eine pulverige weisse, durch Höllesteinlösung eine weisse käsige Fällung. Der schwefelsaure Niederschlag ist in Salzsäure und auch in verdünnter Aetzkalklösung löslich. Wird eine in obiger Weise gewonnene wässrige Lösung von Chlorblei durch Schwefelwasserstoffgas vollständig ausgefällt, so darf die abfiltrirte Flüssigkeit durch kohlen-saures Natron nicht weiter gefällt werden, auch beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

Casslergelb.

Die mit dem Namen Casslergelb (auch Mineralgelb, Turnergelb, Chemischgelb u. s. w.) bezeichnete Anstrichfarbe ist, wenn echt, eine Verbindung aus Bleioxyd und Chlorblei, und als solche, nachdem man sich durch Erhitzen einer kleinen Probe mit Soda auf der Kohle in der Löthrohrflamme von der Anwesenheit einer bleiischen Farbe überhaupt überzeugt hat, leicht folgendermaassen zu erkennen: man rührt in einem Becherglase etwas davon mit Wasser an, erwärmt und fügt dann officinelle reine Salpetersäure hinzu — die gelbe Farbe verschwindet, das Bleioxyd geht in Lösung über und man erhält eine farblose Flüssigkeit (Chromgelb würde unter gleichen Verhältnissen eine gelb gefärbte Lösung geben), während ein weisses Pulver (Chlorblei) zurück bleibt. Wird dieses letztere nach dem Abgiessen der Lösung mit viel Wasser übergossen und erwärmt, so wird es gelöst, und lässt man einen Tropfen davon in verdünnte Höllesteinlösung fallen, so entsteht sofort eine käsige weisse Trübung. — Die salpetersaure und ebenso die wässrige Lösung verhalten sich gegen Schwefelwasserstoffwasser, verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Aetzkalklauge wie im Vorhergehenden von reinem Chlorblei angegeben.

Plumbum iodatum. (Iodetum plumbicum. Jodblei.)

Pb J = 230,5.

Schön gelbes Pulver, wenn durch Fällung gewonnen, oder glänzende gelbe biegsame blätterige Krystalle, wenn aus heisser Lösung auskrystallirt; in einem trockenen Reagircylinder erhitzt, wird es allmählig roth bis rothbraun, schmilzt endlich zu einer ähnlich gefärbten Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt. Wird eine Probe davon mit Soda im Kohlengrübchen vor dem Löthrohre erhitzt, so liefert es Metallkugeln, welche nach dem Erkalten als weiches Blei sich verhalten. In kaltem Wasser wenig (1 : 2000), viel mehr in kochendem Wasser löslich; wird die Abkochung heiss filtrirt, so scheidet sich der grösste Theil des Gelösten während dem Erkalten in schönen flimmernden goldgelben Blättchen aus, die Flüssigkeit selbst ist farblos. Wird eine kleine Probe mit Chlorwasser übergossen, geschüttelt und dann filtrirt, so liefert es ein freies Jod enthaltendes Filtrat, wie beim Schütteln mit etwas Chloroform leicht erkannt werden kann. Von einer Lösung von unterschwefeligsäurem Natron, und ebenso von einer verdünnten Lösung von Aetzkali wird es zu einer farblosen Flüssigkeit aufgenommen, worin Schwefelwasserstoffwasser eine schwarze Fällung veranlasst. — Von Jodkaliumlösung wird es nicht aufgenommen.

Charakteristische Kennzeichen.

Plumbum oxydatum aceticum.

(Acetas plumbicus, Saccharum Saturni. Essigsäures Bleioxyd, Bleizucker.)

$$\text{PbO } \bar{\text{Ac}} + 3\text{HO}$$

$$111,5 + 51 + 27 = 189,5.$$

Sehr weisse, glänzende, durchscheinende oder auch oberflächlich verwitterte, spiessige oder säulenförmige Krystalle, welche mehr oder weniger zu grösseren, zusammenhängenden Massen angehäuft sind, in Berührung mit Schwefelwasserstoffwasser sich schwärzend. Beim Erhitzen auf der Kohle mittelst des Löthrohrs schmilzt das Präparat, giebt entzündliche Dämpfe aus und wird endlich zu Metallkugeln reducirt, welche nach dem Erkalten unter dem Hammer sich abplatten und schneidbar sind. In Wasser reichlich löslich zu einer farblosen, mehrentheils aber in Folge aufgenommener Kohlensäure etwas trüben Flüssigkeit, welche blaues Lackmuspapier schwach röthet, durch Weingeist und kohlensäurefreie Ammoniakflüssigkeit nur unbedeutend getrübt, durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz, durch verdünnte Schwefelsäure und durch Kochsalzlösung reichlich weiss gefällt wird. Wird die kochsalzhaltige Mischung filtrirt und zu dem Filtrate etwas Eisenchloridlösung zugetropfelt, so zeigt das Gemisch eine rothe Färbung.

Erkennung und

Eine Auflösung von essigsäurem Bleioxyd in der sechsfachen Menge Wassers ist in Ph. Austr. unter dem Namen Plumbum aceticum solutum recipirt.

Kohlensäures Natron: man löst in einem Kölbchen 1 Grmm. von dem Präparate in 30 C. C. Wasser auf, giebt $1\frac{1}{2}$ Grmm. offic. reine Salzsäure hinzu, filtrirt, lässt in das Filtrat Schwefelwasserstoffgas einströmen, bis nach starkem Schütteln der Geruch desselben noch wahrgenommen wird, und filtrirt abermals — das Filtrat darf beim Zusatze

Prüfung.

aufgelösten kohlen-sauren Natrons im Ueberschuss und Erwärmen keine weitere Fällung erleiden (Abwesenheit von Kalk, Baryt u. s. w.).

Bleiessig.

Durch Digestion einer Lösung von essigsauerm Bleioxyd mit fein gepulvertem Bleioxyd, in dem Verhältnisse von 3 Gewichtsth. des ersteren auf 1 Gewichtstheil Bleioxyd (Ph. Bor., Germ., Austr., Gall., Russ.) oder von 2 auf 1 (Ph. Helv.) oder von 5 auf 3 (Ph. Brit.), wird der sogenannte Bleiessig (Acetum plumbicum s. Saturni, Extractum Saturni, Plumbum hydrico-aceticum solutum) gewonnen. Es ist eine klare farblose Flüssigkeit, welche Curcumapapier bräunt (nächster wesentlicher Unterschied von einer einfachen Bleizuckerlösung, welche sauer reagirt) und worin verdünnte Aetzkalklösung einen weissen Niederschlag veranlasst, welcher bei weiterem Zusatze der Kalklösung endlich wieder verschwindet und durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz wieder erscheint. Wird etwas von dem Präparate mit dem Gewichte nach $\frac{2}{3}$, soviel offic. Eisenchloridlösung vermischet und die sehr trübe Mischung nach vorgängiger Verdünnung mit etwas Wasser filtrirt, so erscheint das Filtrat roth gefärbt und riecht beim Erwärmen nach Essigsäure.

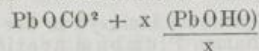
Das specif. Gew. des Präparats soll nach Ph. Bor. sein = 1,236—1,240. Hiermit stimmen Ph. Germ., Austr. und Russ. überein, dagegen weichen ab Ph. Helv. (1,295—1,300), Bav. (1,360—1,365), Gall. (1,32) und Brit. (1,26).

Dessen Analyse.

Der Bleiessig enthält ein basisches essigsaueres Bleioxydsalz in Auflösung und zwar je nach den angewandten relativen Verhältnissen der Materialien (Bleizucker und Bleiglätte) wesentlich bald zweidrittel- bald halbessigsaueres Bleioxyd ($3\text{PbO} \cdot 2\text{Ac}$; 2PbO , Ac). Um erforderlichen Falls auf dem Wege der Analyse diese Verhältnisse in einem vorliegenden Präparate festzustellen, kann man folgendermaassen verfahren: man wägt in einem Becherglase eine bestimmte Menge (etwa 5 Grmm.) desselben genau ab, verdünnt mit Wasser und fügt verdünnte Schwefelsäure zu, so lange, als noch dadurch eine Trübung entsteht, was man leicht erkennt, wenn man die trübe Mischung sich etwas klären, dann einen Tropfen von der Säure die Wandungen des Glases herabfliessen lässt. Das schwefelsaure Bleioxyd wird in einem vorher benästen doppelten Filter von je gleicher Schwere gesammelt, mit Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, dann scharf getrocknet und gewogen, wobei das äussere Filter als Tara dient. Das Gewicht durch 1,357 getheilt ergiebt die entsprechende Menge Bleioxyds. Behufs der Bestimmung der Essigsäure wird das saure Filtrat mit kohlen-sauerm Baryt, der vorher mit Wasser zu einer Milch sorgfältig angerührt ist, bis zum Verschwinden aller sauren Reaction versetzt und warm digerirt. Die Mischung wird abfiltrirt und der Rückstand vollständig ausgesüsst. Die vereinigten Filtrate werden erwärmt und heiss mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Der schwefelsaure Baryt wird in gleicher Weise, wie oben vom schwefelsauren Bleioxyd angegeben, gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Das Gewicht desselben durch 2,284 getheilt ergiebt die entsprechende Menge Essigsäure. Das Verhältniss zwischen Essigsäure und Bleioxyd muss mindestens = 4 : 13 (oder = 1 : 3,3) sein, entsprechend den Bestandtheilverhältnissen des zweidrittel-essigsaueren Bleioxyds; in dem basischeren Salze ist das Verhältniss = 4 : 17 $\frac{1}{2}$.

Plumbum oxydatum carbonicum.

(Plumbum subcarbonicum s. hydrico-carbonicum, Subcarbonas plumbicus. Basisch-kohlen-saures Bleioxyd.)



Erkennung und

Schweres weisses Pulver, beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser sich schwärzend; auf der Kohle mittelst des Lüthrohrs erhitzt, wird es zunächst gelb, schmilzt dann und wird in Berührung mit der glühenden Kohle zu Metallkugeln reducirt, welche nach dem Erkalten unter dem Hammer sich abplatteln und schneidbar sind. Beim Eintragen

in mässig erwärmte officinelle reine Salpetersäure, welche vorher mit gleichviel Wasser verdünnt worden, unter Aufbrausen vollständig löslich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche durch verdünnte Schwefelsäure weiss gefällt wird und ebenso auch durch verdünnte Aetzkalklösung. Ein Uebermaass von der Kalklösung löst den Niederschlag wieder auf. Die saure und die alkalische Lösung werden durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefällt.

a. Salpetersäure: man verdünnt in einem kleinen Setzkolben 2 Grmm. offic. reine Salpetersäure mit gleichviel Wasser, erwärmt und trägt allmählig 1 Grmm. von dem Präparate ein — die Lösung muss, wie bereits oben erwähnt, vollständig geschehen, gegenfalls sind fremde in Salpetersäure unlösliche oder wenig lösliche Beimengungen vorhanden (z. B. Schwerspath, schwefelsaures Bleioxyd, Gyps).

Prüfung.

b. Kohlensaures Natron: man verdünnt die vorstehende salpetersaure Flüssigkeit mit der 10fachen Menge (40—45 C. C.) Wasser, lässt Schwefelwasserstoffgas bis zur völligen Ausfällung des Bleies einströmen, d. h. bis nach dem Schütteln des Gemisches der Geruch einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff wahrnehmen lässt, filtrirt und versetzt nun das klare Filtrat mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction — es darf weder unmittelbar noch bei nachträglichem Erwärmen irgend eine Fällung stattfinden, welche auf anderweitige Basen (alkalische Erden, Zinkoxyd) hinweisen würde.

Das im Grossen nach verschiedenen Methoden dargestellte und im Handel unter den Namen Bleiweiss, Bleikalk, Kremserweiss (Cerussa) vorkommende Präparat unterscheidet sich, wenn ächt, von dem vorhergehenden nur durch einen grössern Gehalt an Bleioxydhydrat (es ist wesentlich $2\text{PbOCO}^2 + \text{PbOH}$) und enthält wohl auch kleine Spuren von schwefelsaurem und von überbasisch-essigsäurem Bleioxyd, verhält sich somit gegen Schwefelwasserstoffwasser, gegen Salpetersäure und beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre im Allgemeinen wie im Vorhergehenden angegeben. Manche Sorten von Bleiweiss des Handels enthalten aber nicht unbedeutende Mengen von schwefelsaurem Baryt beigemengt (so die als Venetianerweiss, Hamburgerweiss, Holländerweiss bezeichneten Producte), und bestehen zuweilen wohl auch nur allein daraus. Eine Waare von der letztern Art ist sogleich daran zu erkennen, dass beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser deren weisse Farbe unverändert bleibt (Zinkweiss verhält sich ähnlich, wird aber von Säuren leicht gelöst). Waaren der erstern Art werden bei der Behandlung mit der doppelten Menge und darüber officineller reiner Salpetersäure, welche vorher mit gleichviel Wasser verdünnt worden, nur unvollständig gelöst. Der Rückstand besteht eben aus dem beigemengten schwefelsauren Baryt und kann erforderlichen Falls dem Gewichte nach bestimmt werden. Man verdünnt zu diesem Behufe mit Wasser, sammelt in einem vorher benässeten doppelten Filter von je gleichem Gewichte, süsst mit Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, und trocknet.

*Bleiweisse
des Handels
und deren
Prüfung.*

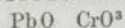
Der eben erwähnte Rückstand könnte aber zum Theil oder auch ganz aus schwefelsaurem Bleioxyd bestehen. In letzterem Falle ist derselbe in erwärmter verdünnter Aetzkalklösung löslich, und diese Lösung erleidet beim Eintröpfeln in Schwefelwasserstoffwasser eine schwarze Fällung. Besteht aber jener Rückstand aus einem Gemenge von schwefelsaurem Baryt und schwefelsaurem Bleioxyd, so ist die Lösung nur eine unvollständige. Wird aber ein solches Gemisch mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon unter öfterem Umschütteln eine Zeit lang digerirt, so bleibt der schwefelsaure Baryt unverändert, das schwefelsaure Bleioxyd wird aber in kohlensaures übergeführt und in der abfiltrirten Flüssigkeit kann nun Schwefelsäure nachgewiesen werden. Wird der Inhalt des Filters nach vollständigem Aussüssen abermals mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so bleibt als Rückstand der reine schwefelsaure Baryt zurück.

Ein Bleiweiss, welches bei der Behandlung mit Salpetersäure keinen oder doch nur einen sehr unbedeutenden Rückstand hinterlassen, sich daher als nicht mit Schwerspath oder mit schwefelsaurem Bleioxyde vermenget ergeben hat, könnte möglicher Weise Kalksalze (kohlen-saurer und phosphorsaurer Kalk) und anderweitige Barytsalze (kohlen-saurer Baryt) als Beimengungen enthalten. Um dieses zu ermitteln, wird die mit Wasser stark verdünnte salpetersaure Flüssigkeit in der bereits oben erwähnten Weise durch Schwefelwasserstoffgas vollständig ausgefällt, darauf von Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat durch Abdunsten etwas eingeeengt und nun mit einer Auflösung von kohlen-saurem Natron geprüft. Bei Anwesenheit des einen oder des andern der genannten Salze in dem fraglichen Bleiweiss entsteht in letzter Instanz eine weisse Fällung. In solchem Falle kann man nun einzelne Portionen der sauren Flüssigkeit prüfen, auf Baryt mittelst Gypslösung, auf Kalk mittelst aufgelöster Kleesäure nach vorgängigem Zusatze von aufgelöstem essigsaurer Natron und nöthigenfalls auch auf Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff, ebenfalls nach vorgängigem Zusatze von essigsaurer Natron.

Das *Pattinson'sche* Bleiweiss (nach seinem Erfinder also genannt) ist eine Verbindung von Bleioxyd mit Chlorblei (PbO, PbCl) auf nassem Wege bereitet. Es ist in verdünnter Salpetersäure löslich, und diese Lösung giebt mit Höllesteinlösung einen weissen käsigen Niederschlag; noch leichter wird es von verdünnter Aetzkalklösung aufgenommen, aus dieser letztern Lösung fällt Schwefelwasserstoff oder Natriumsulphydration schwarzes Schwefelblei aus (vgl. S. 288).

Plumbum oxydatum chromicum flavum.

(Chromas plumbicus. Gelbes chromsaures Bleioxyd.)



$$111,5 + 50,25 = 161,75.$$

Erkennung
und
Prüfung.

Schön hochgelbes oder auch orange-gelbes schweres Pulver; auf der Kohle mittelst des Löthrores erhitzt, schmilzt es, breitet sich aus und wird dann durch die glühende Kohle plötzlich unter Verpuffung zu metallischem Blei und Chromoxyd reducirt; mit einem Zusatze von Soda geht die Abscheidung von metallischem Blei noch viel rascher vor sich. In erwärmte officinelle reine Salpetersäure eingetragen, wird es zu einer gelben Flüssigkeit gelöst, ebenso aber noch viel rascher durch erwärmte verdünnte Aetzkalklösung; beide Lösungen geben beim Eintröpfeln in Schwefelwasserstoffwasser schwarze Niederschläge. Wird etwas von dem Präparate in erwärmte offic. Salzsäure eingetragen und dann Weingeist in die heisse Mischung geträufelt, so färbt sich diese rasch dunkelgrasgrün unter gleichzeitigem Auftreten aetherischer Dämpfe und Bildung eines weissen Niederschlages, welcher in viel heissem Wasser vollständig löslich ist — gegenfalls enthält das Präparat fremdartige Beimengungen (z. B. schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaurer Baryt). Die Lösung wird durch viel Schwefelwasserstoffwasser schwarz, durch verdünnte Schwefelsäure weiss gefällt, doch wird dieser letztere Niederschlag durch Salzsäure gelöst, besonders beim Erwärmen.

Gemengte
Chromgelbe.

Chromsaures Bleioxyd findet als Maler- und Anstrichfarbe (Chromgelb, Chromorange) grosse Anwendung und ist auch die wesentlich färbende Grundlage vieler im Handel unter sehr verschiedenen Namen (Citrongelb, Neugelb, Leipziger gelb, Cölner gelb, Pariser gelb, Königs- und Kaiser gelb u. a.) vorkommender derartiger Farbmaterien. Die übrigen Zuthaten, welche als Verdünnungs- und Preiserniedrigungsmittel dienen, sind Schwerspath, Gyps, schwefelsaures Bleioxyd, kohlen-saurer Kalk u. s. w. Diese gemischten bleischen Chromgelbe (denn es giebt deren auch bleifreie, so z. B. der chromsaure Baryt) werden daher auch durch Salpetersäure, Salzsäure, Kalilauge nur sehr unvollständig gelöst. Die Chromsäure ergiebt sich am unzweideutigsten, wenn etwas von dem farbigen Körper in erwärmte officinelle Salzsäure eingetragen und dann Weingeist tropfenweise zugegeben wird — die gelbe Farbe der Mischung verschwindet und geht in eine

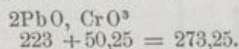
grüne über, welche besonders deutlich hervortritt, wenn das Gemisch nach vorgängiger Verdünnung mit etwas Wasser filtrirt wird. Um das Blei in gleicher unzweideutiger Weise zu erkennen, trägt man etwas von dem Farbematerial in Aetzkalilösung ein, erwärmt, verdünnt mit Wasser, filtrirt und versetzt das gelbe Filtrat mit einem Ueberschusse von Schwefelwasserstoffwasser oder Natriumsulfhydratlösung — es entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag (Schwefelblei); die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit erscheint opalisirend grün gefärbt, in Folge der Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd und Abscheidung von Schwefel. Die Anwesenheit des Bleies ergibt sich ausserdem noch daraus, dass die eben erwähnte salzsaure grüne Flüssigkeit beim Verdünnen mit vielem Wasser nicht getrübt (eine weisse Trübung würde auf Wismuth hinweisen), durch viel Schwefelwasserstoffwasser aber schwarz gefällt wird.

Chromsaures Bleioxyd auf das Innigste mit Berlinerblau gemengt giebt eine grüne Mischung, welche ebenfalls als Maler- und Anstrichfarbe benutzt und im Handel mit den vieldeutigen Namen grüner Zinnober, Chromgrün, Oelgrün, Neapelgrün, Laubgrün u. s. w. bezeichnet wird. Solche Mischung verliert beim Schütteln mit Kalilauge sofort ihre grüne Farbe, welche in schmutziggelb übergeht. Wird die erwärmte alkalische Mischung mit Wasser verdünnt und filtrirt, so erscheint das Filtrat gelb und wird durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit erscheint nun grün. Wird letztere mit Salzsäure schwach angesäuert und etwas Eisenoxydlösung hinzugegeben, so färbt sich das Gemisch tiefblau (Nachweis des Berlinerblaus). — Werden alle diese Reactionen wahrgenommen und nur die Reaction mit Schwefelwasserstoff fällt aus, so enthält die grüne Farbe nicht chromsaures Bleioxyd, sondern höchst wahrscheinlich chromsauren Baryt als Gemengtheil. — Das ächte Chromgrün ist Chromoxyd, welches von Säuren und Alkalien nicht verändert wird, auch feuerbeständig ist (vgl. S. 132).

*Bleische
grüne
Chrom-
farben.*

Plumbum oxydatum chromicum rubrum.

(Chromas biplumbicus. Basisches chromsaures Bleioxyd.)



Schön rothes, fast zinnorrothes, schweres Pulver, verhält sich beim Erhitzen auf der Kohle ohne und mit Soda mittelst des Löthrohrs wie das vorhergehende. Mit officineller reiner Salpetersäure, welche mit gleichviel Wasser vorgängig verdünnt worden, zusammengebracht, färbt es sich gelb, und auch die Flüssigkeit nimmt eine solche Farbe an. Gegen Salzsäure und Weingeist verhält es sich der gelben Verbindung ähnlich, ebenso auch gegen erwärmte Aetzkalilösung.

Erkennung.

Das basische chromsaure Bleioxyd wird als Malerfarbe benutzt und führt im Handel den Namen Chromroth, wird aber auch zuweilen als Chromzinnober bezeichnet. Von dem chromsauren Quecksilber, welches man wohl auch mit gleichem Namen belegt (vgl. S. 182), ist es zunächst durch sein Verhalten beim Erhitzen unterschieden. Es schmilzt ohne eine sonstige Veränderung zu erleiden, das chromsaure Quecksilber dagegen schmilzt nicht, sondern zerfällt in Sauerstoffgas, metallisches Quecksilber, welches aufsublimirt, und zurückbleibendes grünes Chromoxyd.

Plumbum oxydatum fusum.

(Oxydum plumbicum fusum, Lithargyrum. Geschmolzenes Bleioxyd, Bleiglätte.)



Röthlichgelbe, glänzende, schuppige krystallinische schwere Masse, oder sehr feines schweres gelbröthliches Pulver (Lithargyrum praeparatum

Erkennung
und

s. laevigatum, präparirte oder gemahlene Bleiglätte); auf der Kohle in der Löthrohrflamme leicht zu Metallkugeln reducirbar, welche nach dem Erkalten unter dem Hammer sich abplatten. In erwärmter mässig verdünnter Salpetersäure ohne oder mit nur geringem Rückstande löslich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche in Schwefelwasserstoffwasser getropfelt einen schwarzen, in verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag veranlasst. Letzterer ist in verdünnter Aetzkalilauge löslich.

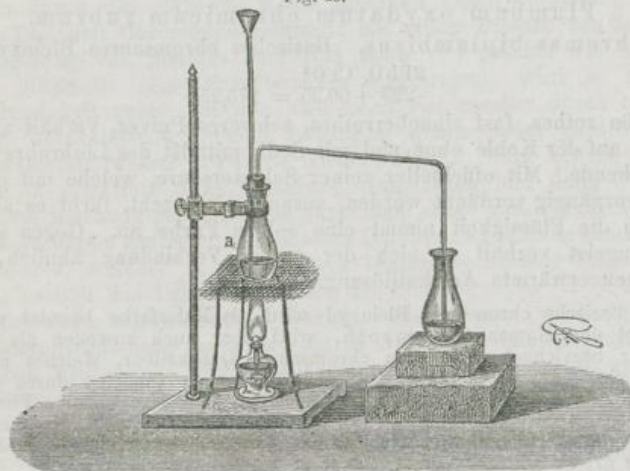
Prüfung.

a. Salpetersäure: man verdünnt in einem Reagircylinder etwas officinelle reine Salpetersäure mit gleichviel Wasser, erwärmt und fügt in kleinen Portionen von dem Pulver hinzu — die Auflösung muss ohne erhebliches Aufschäumen, auch ohne erheblichen Rückstand und farblos vor sich gehen — gegenfalls ist im ersten Falle die Bleiglätte übermässig kohlenstoffhaltig (was mit der gemahlene Glätte mehrentheils der Fall ist), im zweiten durch in Salpetersäure unlösliche Substanzen verunreinigt. Ein bräunlicher Rückstand rührt gewöhnlich von einem Gehalte der Glätte an Mennige her und verschwindet in solchem Falle sogleich beim Eintritt von Kleesäurelösung und Schütteln; beigemengtes Ziegelmehl, Eisenoxyd würden auch unter diesen Verhältnissen unverändert zurückbleiben. Ein weisser Rückstand nach Anwendung von Kleesäure ist mehrentheils Kieselsäure, könnte aber auch Zinnoxid und Antimonoxyd enthalten.

Ermittlung
des Kohlen-
säuregehalts

Will man den vorstehenden Versuch in exacter Weise ausführen, so bedient man sich hierzu des untenstehenden Apparats (Fig. 25). In das Kölbchen a giebt

Fig. 25.



man zunächst nahelin 25 Grmm. (25 C. C.) reines Wasser, darauf 5 Grmm. von der fraglichen Bleiglätte, schüttelt gut um, verschliesst das Kölbchen mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen, welcher mit einer Trichterröhre und einem Gasausführungsröhre versehen ist, so dass die erstere ein wenig in das Wasser, das letztere in eine kleine Vorlage, worin eine seit längerer Zeit bereitete klare Lösung von Chlorbaryum in verdünntem (1:1) Salmiakgeist enthalten, taucht. Man erwärmt den Inhalt des Kölbchens mittelst einer untergesetzten Weingeistlampe, lässt 15 Grmm. officinelle reine Salpetersäure durch die Trichterröhre langsam einfließen und unterhält die Erwärmung so lange, als sich noch Gas entwickelt,

Man nimmt die Vorlage hinweg, verschliesst dieselbe mit einem bereits abgepassten gut schliessenden Korke und stellt zur Ablagerung des Niederschlages (α) bei Seite. Hierauf nimmt man das Kölbchen ebenfalls hinweg, entfernt den Pfropfen, lässt in die noch heisse Mischung Oxalsäurelösung eintröpfeln und schüttelt. Besteht der etwaige ungelöste braune Rückstand nur aus Bleihyperoxyd, so verschwindet derselbe sehr bald, enthält derselbe aber Ziegelmehl oder Eisenoxyd, so geht dessen Farbe in das Röthliche über. Man giebt etwa noch 30–40 C. C. heisses Wasser zu und stellt zum Abklären (β) bei Seite.

Der Niederschlag α , aus kohlen-saurem Baryt bestehend, wird nach Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit in einem vorher benässten doppelten Filter, von je gleicher Schwere, gesammelt (den an den Wandungen des Glases festhaftenden Theil des Niederschlages kann man nachträglich mit verdünnter Salzsäure aufnehmen, die Lösung heiss mit Schwefelsäure ausfällen und aus dem schwefelsauren Baryt durch Division mit 1,182 den entsprechenden kohlen-sauren Baryt berechnen), mit heissem Wasser gut ausgesüsst, dann scharf getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 4,477 getheilt, ergiebt die entsprechende Menge Kohlensäure (α) und durch 0,7378 getheilt die entsprechende Menge kohlen-sauren Bleioxyds (β).

$$\alpha. \frac{\text{BaO CO}_2 = 98,5}{\text{CO}_2 = 22} = 4,477, \text{ folglich } \frac{x \text{ BaO CO}_2}{4,477} = x \text{ CO}_2$$

$$\beta. \frac{\text{BaO CO}_2 = 98,5}{\text{PbO CO}_2 = 133,5} = 0,7378, \text{ folglich } \frac{x \text{ BaO CO}_2}{0,7378} = x \text{ PbO CO}_2.$$

Die abgeklärte Flüssigkeit β wird von dem Bodensatz klar abgegossen, letzterer zu wiederholten Malen durch Aufgiessen von heissem Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen vollständig ausgewaschen, endlich in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere gesammelt, getrocknet und gewogen. Behufs näherer Untersuchung, wenn solche gewünscht wird, giebt man den Inhalt des Filters in ein Kölbchen, übergiesst mit einer Lösung von Natriumsulphydrat, erwärmt bis zum Sieden, verdünnt dann mit etwas Wasser, filtrirt rasch ab, spült Kölbchen und Filter einige Male mit Schwefelwasserstoffwasser aus und säuert endlich das Filtrat mit reiner Salzsäure an — bei Abwesenheit von Zinn- und Antimonoxyd ist die Trübung rein weiss (Schwefel), gegenfalls erscheint dieselbe im ersten Falle blässbräunlichgelb, im zweiten orangegelb. Ist die Reaction zweifelhaft, so lässt man absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit so weit wie thunlich ab, übergiesst den Bodensatz mit etwas reiner starker Salzsäure, erwärmt bis zum Sieden, giebt ein wenig Weinsäurelösung zu, verdünnt mit Wasser, filtrirt und versetzt das Filtrat mit gutem Schwefelwasserstoffwasser — ein blässgelber Niederschlag weist auf Zinn, ein orangegelber auf Antimon hin. — Wenn bei der Behandlung mit Natriumsulphydratlösung ein schwarzer Rückstand verblieben, so kann in demselben Schwefeleisen enthalten sein. In solchem Falle wird dieser schwarze Rückstand durch erwärmte verdünnte Schwefelsäure rasch zersetzt und als schwefelsaures Eisenoxydul aufgenommen, welches letztere sich dann leicht mittelst aufgelösten rothen Blutlaugensalzes in der Flüssigkeit nachweisen lässt. Ist aber der schwarze Niederschlag durch die erwärmte verdünnte Schwefelsäure nicht zersetzt worden, so ist derselbe höchst wahrscheinlich Schwefelblei und kann von einem Gehalte der Bleiglätte an Bleivitriol (schwefelsaures Bleioxyd) herühren, und dieses findet seine Bestätigung, wenn in dem unter c beschriebenen Versuche die Anwesenheit von Schwefelsäure sich herausstellt.

b. Kohlen-saures Natron: man versetzt die in a. gewonnene salpetersaure Lösung mit dem 15- bis 20fachen Volum reinen Wassers, fällt durch einströmendes Schwefelwasserstoffgas vollständig aus, filtrirt, lässt das Filtrat bis auf die Hälfte oder noch weiter abdunsten und giebt dann kohlen-saures Natron bis zur alkalischen Reaction hinzu — es darf keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung eintreten (Abwesenheit von alkalischen Erden und ebenso von Zinkoxyd).

c. Kohlen-saures Ammon und Chlorbaryum: man bereitet in einem Kölbchen eine Mischung aus gleichen Volumen von der offic. kohlen-sauren Ammonflüssigkeit, Aetzammoniakflüssigkeit und Wasser, giebt von dem fein zerriebenen Präparate hinzu, digerirt unter öfterem Umschütteln

Prüfung auf
Zinn- und
Antimon-
oxyd,

auf Zink und

Kupfer.

eine Zeit lang und filtrirt — das Filtrat darf nicht bläulich gefärbt erscheinen (Abwesenheit von Kupfer). — Die ammoniakalische Flüssigkeit oder ein Theil davon, gleichviel ob sie ungefärbt geblieben oder nicht, wird mit Salzsäure bis zur sauren Reaction vorsichtig versetzt und dann Chlorbaryumlösung hinzugefügt — eine weisse Trübung giebt die Anwesenheit von Schwefelsäure zu erkennen.

Prüfung auf
metallisches
Blei.

Es ist in neuerer Zeit auch eines vorkommenden Gehalts der Bleiglätte an metallischem Blei Erwähnung geschehen. Um dies zu ermitteln, übergiesst man in einem Reagircylinder etwa 1 Grmm. von der fraglichen fein zertheilten Glätte mit einigen Grammen von einer Auflösung von reinem salpetersauren Bleioxyde, digerirt unter Umschütteln eine Zeitlang in der Wärme, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, lässt dann absetzen und giebt etwas von der Flüssigkeit zu verdünnter Stärkelösung, wozu vorgängig zunächst ein wenig verdünnte reine Schwefelsäure und darauf ein Tropfen aufgelöstes Jodkalium zugemischt worden. Bei einem Gehalte der Bleiglätte an metallischem Blei ist salpétrigsaures Bleioxyd entstanden und dieses veranlasst bei der soeben erwähnten Prüfung das Freiwerden von Jod und somit das Gebläuetwerden der stärkehaltigen Mischung.

Durch einen geringen Kupfergehalt der bleischen Flüssigkeit wird diese Probe nicht beeinträchtigt, da durch Kupferoxydlösung in so starker Verdünnung Jodkalium nicht zer- setzt oder vielmehr kein Jod daraus abgeschieden wird.

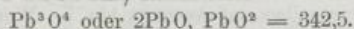
Zur Erkennung eines grössern Gehalts der Bleiglätte an metallischem Blei genügt es übrigens, einige Gramme davon mit der doppelten Menge reinen concentrirten Essigs zu digeriren. Das Metall bleibt ungelöst zurück und kann, nachdem das Ungelöste gut ausgesüsst und getrocknet worden, beim Zerreiben einer kleinen Probe in Porzellan leicht als solches erkannt werden.

Massicot.

Aehnlich dem geschmolzenen Bleioxyde verhält sich, wenn ächt, Reagentien gegenüber das ehemals als Maler- und Anstrichfarbe benutzte ungeschmolzene citrongelbe Bleioxyd, welches Massicot (auch Bleigelb, Neugelb, Königsgelb) genannt wird. Sehr häufig wird aber gegenwärtig unter gleichen Namen gelbes chromsaures Bleioxyd (vgl. S. 292) abgegeben.

Plumbum oxydatum rubrum.

(Oxydum Plumbi rubrum, Minium. Rothes Bleioxyd, Mennige.)



Erkennung
und

Schweres Pulver von gelbrother Farbe in verschiedenen Nüancen und und je nachdem auch Pariserroth und Bleiroth genannt; auf der Kohle vor dem Löthrohre leicht zu Metallkugeln reducirbar, welche erkaltet unter dem Hammer sich abplatten; mit offic. reiner Salpetersäure übergossen unter geringem Brausen (von einem stetigen Gehalt an kohlen- saurem Bleioxyd herrührend) sich dunkelbraun färbend, durch Abscheidung von braunem Bleihyperoxyd. Wird die braune Mischung mit Wasser ver- dünnt und filtrirt, so ist das Filtrat farblos, wird durch Schwefelwasser- stoffwasser schwarz, durch verdünnte Schwefelsäure weiss gefällt. Der letztere Niederschlag ist in verdünnter Kalilauge löslich.

Prüfung.

a. Salpetersäure: man verdünnt in einem Reagircylinder etwas officinelle reine Salpetersäure mit gleichviel Wasser, setzt etwas Kleesäure hinzu, erwärmt durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser und trägt nun kleine Prisen von dem zu prüfenden Präparate ein — es muss unter Aufbrausen zu einer farblosen Flüssigkeit sich lösen und es darf kein farbiger Rückstand zurückbleiben. Gewöhnlich erscheint wohl die Lösung weisslich trübe, lässt auch nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser allmählig eine geringe Menge eines weissen Niederschlages fallen, welcher mehrentheils nur aus Kieselsäure besteht, zuweilen aber auch

Spuren von Zinnoxid und Antimonoxyd enthält. Je geringer dieser Absatz, desto reiner ist die Mennige.

b. Aetzammoniak: die im Vorhergehenden gewonnene salpetersaure Lösung wird von dem Bodensatz abgossen, mit Salmiakgeist im Ueberschuss versetzt und absetzen gelassen oder filtrirt — das Filtrat darf nicht bläulich gefärbt erscheinen, was auf einen Kupfergehalt hinweisen würde.

Das oben als Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Mennige erwähnte braune Bleihyperoxyd (Plumbum oxydatum fuscum) = $PbO^2 = 119,5$ kommt ebenfalls im Handel vor und findet bei der Fabrikation der Zündwaaren Anwendung. Es ist ein dunkelbraunes schweres Pulver, auf der Kohle vor dem Löthrohre der Mennige ähnlich sich verhaltend; mit officineller reiner Salpetersäure übergossen und gelind erwärmt sich nicht lösend, wohl aber unter starkem Brausen, wenn zu dieser Mischung von einer Kleesäurelösung tropfenweise unter Umschütteln zugesetzt wird. Diese Lösung ist farblos und verhält sich Reagentien (Schwefelwasserstoff, verdünnte Schwefelsäure, Aetzkalilauge) gegenüber wie jede Bleisalz-lösung. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird durch Höllesteinlösung nicht getrübt, sofern das Präparat von Chlorblei frei ist, was mit den mittelst Bleizuckers und Chloralkals bereiteten nicht der Fall ist. — Die sogenannte oxydirte Mennige ist ein eingetrocknetes Gemisch von Salpetersäure mit Mennige und besteht aus salpetersaurem Bleioxyd, braunem Bleioxyd und unzersetzter Mennige. Es wird ebenfalls bei der Zündholzfabrikation angewandt.

Braunes
Bleioxyd.

Plumbum oxydatum nitricum.

(Nitras plumbicus. Salpetersaures Bleioxyd, Bleisalpeter.)

$PbO NO^2 = 165,5$,

Farblose oktaëdrische Krystalle oder Bruchstücke von solchen, schwer, bald klar, bald undurchsichtig. Wird etwas davon in einem trockenen Reagircylinder allmähig erhitzt, so verknistert es heftig, giebt gelbe Dämpfe von Untersalpetersäure aus und hinterlässt Bleioxyd, welches in der Hitze braungelb, erkaltet blassgelb erscheint, in stärkerer Hitze schmilzt. In Wasser reichlich löslich, nicht in Weingeist. Die farblose Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure weiss, durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefällt. Wird etwas von der verdünnten wässerigen Lösung durch Schwefelwasserstoffgas vollständig ausgefällt, darauf abfiltrirt und das Filtrat durch aufgelöstes kohlensaures Natron alkalisch gemacht, so darf weder sogleich noch beim Erwärmen eine weitere Trübung eintreten (Abwesenheit von salpetersaurem Baryt). Wird ein anderer Theil von der Lösung mit Salmiakgeist in Ueberschuss versetzt, die trübe Mischung dann filtrirt, so darf das Filtrat keine bläuliche Färbung zeigen (Abwesenheit von Kupfer).

Erkennung
und Prüfung.

Resina Jalapae. (Jalapenharz.)

Eine harzähnliche Substanz*), gewöhnlich in Stängelchen geformt oder gewunden vorkommend, aussen graubraun, im Bruche dunkelbraun und glänzend, von schwachem Jalapengeruche, scharfem, im Schlunde kratzenden Geschmacke, nicht bitter (nächster und wesentlicher Unterschied von Aloë- und Coloquintenharz). Auf Platinblech erwärmt, zunächst schmelzend, dann entzündliche Dämpfe ausstossend und endlich ohne Rückstand verbrennend. In Wasser untersinkend, darin nicht löslich, in Weingeist leicht und vollständig löslich, in Aether und Chloroform nur

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

zum geringsten Theile, in Terpentinöl gar nicht löslich. Mit verdünnter Kalilauge eine Zeitlang erwärmt, liefert es eine Lösung, welche bei nachheriger Neutralisation durch eine Säure keine Fällung erleidet.

Prüfung.

Das im Drogenhandel vorkommende Jalapenharz entspricht nicht immer den vorstehenden Anforderungen. Es hat in solchem Falle entweder einen andern Ursprung als das ächte officinelle Jalapenharz, oder es ist mit harzigen Substanzen anderer Art (Aloë, Colophonium, Guajacharz, Coloquintenharz u. dgl.) versetzt. Man darf daher nicht unterlassen, käufliches Jalapenharz vor der Verwendung zu arzneilichen Zwecken nach dieser Richtung hin zu prüfen. Zu diesem Behufe wird etwas davon zerrieben und dreimal je 1 Grmm. von dem Pulver in drei Kölbchen, die eine Portion mit Weingeist, die zweite mit Aether, die dritte mit Wasser unter Umschütteln digerirt. — Weingeist muss es vollständig lösen, die Lösung aber keinen bitteren Geschmack zeigen. — Aether darf höchstens $\frac{1}{10}$ davon aufnehmen, was man leicht erkennt, wenn die aetherische Flüssigkeit in ein tarirtes kleines Becherglas abgegossen und darin verdunsten gelassen wird. Jalapenharz, welches in Aether***) ganz oder doch zum grösseren Theile löslich ist, stammt nicht von der ächten officinellen Jalapenwurzel (*Ipomoea Purga*) ab, sondern ist aus fälschlich sogenannten Jalapenstängeln (*Ipomoea Orizabensis* Pelletan) bereitet, oder möglicher Weise auch mit andern fremden in Aether löslichen Harzen verfälscht. — Wasser nimmt von Jalapenharz nichts auf, bleibt daher auch farb- und geschmacklos. Wird aber in solchem Falle dem wässrigen Gemische nachträglich etwas Aetzkalilauge zugefügt, das Ganze eine kurze Weile gekocht, darauf erkalten gelassen und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt, so darf keine Fällung stattfinden — gegenfalls ist das Präparat mit irgend einem wahren Harze (Geigenharz, Guajacharz u. a.) verfälscht.

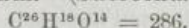
Prüfung der
Jalapen-
wurzel.

Das Jalapenharz ist der wesentlich arzneiliche wirksame Bestandtheil der Jalapenknollen (*Tubera Jalapae*). Die preussische Pharmakopöe (Ed. VII.) fordert vom officinellen Jalapenpulver, dass dessen Gehalt an diesem Bestandtheile mindestens 10 % betrage. Um dies zu ermitteln, verfährt man folgendermaassen: Zehn Gramme des fraglichen Pulvers werden in einem Kölbchen mit der fünffachen Menge höchstrectificirten Weingeistes übergossen, das Ganze im Wasserbade bis zum Sieden erhitzt, darauf verschlossen zum Erkalten und Absetzen bei Seite gestellt. Die Flüssigkeit wird dann auf ein Filter gegossen und mit dem Rückstande dieselbe Operation nochmals wiederholt, mit dem Unterschiede jedoch, dass nach dem Erkalten das Ganze auf das Filter gebracht wird. Der Rückstand im Filter wird nach dem Abfliessen der Flüssigkeit mit etwas Weingeist ausgesüsst, und das gesammte Filtrat dann in einem tarirten Schälchen oder Becherglase nach Hinzufügung von etwas Wasser auf dem Wasserbade zum Verdunsten des Weingeistes hingestellt, oder man destillirt letzteren aus einem kleinen Destillirapparate (vgl. S. 2 Fig. 2) im Wasserbade ab. Nach dem Erkalten wird die wässrige Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Harze abgegossen, letzteres vollständig ausgetrocknet, gewogen und nachträglich noch rücksichtlich des Verhaltens zu Aether geprüft, um hieraus auch die Aechtheit des Jalapenpulvers zu erkennen.

*) Diese Substanz ist kein wahres Harz, sondern ein Glycosid, daher die Bezeichnung *Resina Jalapae* vom chemischen Standpunkte ebenso unrichtig, und wohl noch unrichtiger, als die Bezeichnung *Radix Jalapae* für die Jalapenknolle vom Standpunkte des Botanikers. Die Verfasser der preuss. Pharmakopöe (Ed. VII.) haben aber die eine beibehalten, die andere geändert, was nicht consequent ist. In praktischer Beziehung wäre es gut gewesen, es beim Alten zu belassen, und so in noch manchen andern Fällen, wo die alten Namen nicht gerade zu etwas wissenschaftlich Falsches ausdrücken, wohl aber als unzweideutige allgemein bekannte Eigennamen längst bewährt sind.

**) Im chemischen Apothekerbuch (1867) S. 230 habe ich den in Aether unlöslichen wesentlichen Bestandtheil des offic. Jalapenharzes Jalapin, den in Aether löslichen Convolvulin genannt. Es konnte mir nicht unbekannt sein, dass diese Namen gegenwärtig fast allgemein in umgekehrter Bedeutung gebraucht werden. Ich kann aber dem nicht beipflichten, denn so lange die officinelle Drogue den officinellen Namen Jalapa führt, halte ich es auch für folgerecht den Hauptbestandtheil derselben Jalapin zu nennen (vgl. Flückiger in seinem klassischen Lehrbuche der Pharmakognosie S. 252. Anm.). — Der Name Convolvulin scheint mir überhaupt übel gewählt, denn der also bezeichnete Stoff, gleichviel nach welcher Richtung hin, ist ja kein Gemeingut aller Convolvulaceen. Für das in Aether lösliche Harz dürfte der von Flückiger (a. a. O. 247) vorgeschlagene Name Orizabin, oder auch der schon anderweitig gebrauchte Name Scammonin (von Scammonium abgeleitet, wovon dieser harzige Körper einen wesentlichen Bestandtheil ausmacht) passender sein.

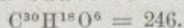
Salicinum. (Salicina. Salicin.)



Farblose glänzende feine prismatische Krystalle, geruchlos, von sehr bitterm, weidenrindeähnlichem Geschmacke; auf Platinblech oder einem dünnen Porzellanschälchen mässig erwärmt, zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzend, welche bei stärkerem Erhitzen weisse Dämpfe vom Geruche nach salicyliger Säure ausstösst. Noch mehr tritt dieser charakteristische Geruch hervor, wenn etwas (etwa 1 Decigrmm.) von dem Präparate in einem Kölbchen mit einem Gemisch aus gleichen Volumen einer kalt gesättigten Lösung von rothem chromsauren Kali und officineller verdünnter Schwefelsäure übergossen und gekocht wird. Hat man bei diesem Versuche gleichzeitig einen mit einer stark verdünnten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisenchlorid getränkten Streifen ungeleimten Papiers in die Mündung des Kölbchens eingelassen, so färbt sich das Papier violett. — In einem Reagirylinder mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, färbt sich Salicin schön roth. — Wird in einem Reagirylinder etwa 1 Decigrmm. davon mit nahehin 2 Grmm. officineller reiner Salpetersäure übergossen, so löst es sich ohne besondere Färbung auf; wird das Gemisch über der Weingeistflamme erwärmt, so tritt sofort eine heftige Reaction ein, es entwickeln sich reichliche Dämpfe von Untersalpetersäure und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Wird mit der Erwärmung fortgefahren bis die Entwicklung der gelben Dämpfe nachgelassen und die Flüssigkeit eine blassgelbe Farbe angenommen hat, letztere dann in eine concentrirte Lösung von essigsaurem Natron eingetragen, so nimmt die Mischung sofort eine tiefe orangegelbe Farbe an und ein damit kurze Zeit digerirter Faden weisser Wolle färbt sich dauernd citrongelb (vgl. S. 42). — In Wasser und Weingeist ist Salicin reichlich löslich. Werden in einem Reagirylinder etwa 3 Decigrmm. davon mit 4 C. C. Wasser übergossen, darauf erwärmt, ein wenig officinelle reine Salzsäure zugefügt und mit dem Erwärmen fortgefahren, so tritt bald eine weisse Trübung (Seliretin) ein. Wird nun die trübe Mischung mit Aetznatronlösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, darauf ein Tropfen Kupfervitriollösung zugefügt, so findet bei abermaligem Erwärmen Abscheidung von rothem Kupferoxydul statt.

Erkennung
und
Prüfung.

Santoninum. (Acidum santonicum. Santonin, Santoninsäure.)



Kleine, farblose oder durch Einwirkung des Lichtes etwas gelblich gefärbte, glänzende flache prismatische Krystalle; geruchlos und von

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen

Charakteristische Kennzeichen.

schwach bitterm Geschmacke. Bei allmählichem Erwärmen auf Platinblech oder einem flachen Porzellanschälchen, zunächst schmelzend, dann in Dämpfe übergehend, welche bei Annäherung der Flamme Feuer fangen und mit stark russender Flamme verbrennen, wobei nichts zurück bleiben darf. Mit reiner concentrirter Schwefelsäure in einem trockenen Reagircylinder übergossen färbt es sich sogleich nicht (Abwesenheit von Salicin u. s. w.), ebenso tritt auch bei nachträglichem Einstreuen von etwas zerriebenem chromsauren Kali keine blaue Färbung ein (Abwesenheit von Strychnin). Officinelle Salpetersäure bewirkt ebenfalls keine Färbung, weder bald noch beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser. In kaltem Wasser ist Santonin kaum löslich, und auch bei nachträglichem Zusatze einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure findet eine reichlichere Lösung nicht statt. Die abfiltrirte Flüssigkeit schmeckt daher kaum bitter, wird auch durch Gerbsäure- und Pikrinsäurelösung nicht getrübt, weder vor noch bei nachträglichem Zusatze von aufgelöstem essigsäurem Natron (weiterer Beweis für die Abwesenheit von Salicin und bitteren Alkaloiden). Siedendes Wasser nimmt naehin $\frac{1}{250}$ davon auf. Sehr reichlich wird es von alkalischem Wasser aufgenommen, und aus solcher Lösung durch Zusatz einer verdünnten Säure wieder ausgefällt. Auch in Weingeist, Aether, Chloroform (1 : 3) und Benzin ist das Santonin reichlich löslich, doch wird es durch diese letzteren Lösungsmittel einer alkalischen Lösung nicht entzogen. Die weingeistige Santoninlösung besitzt keine blasenziehende Eigenschaft, zeigt entzündet keine grüne Färbung der Flamme (Abwesenheit von Borsäure), wird aber beim Zusatze von etwas concentrirter Kalilauge vorübergehend carmoisinroth gefärbt.

Nachweis.

Die grosse Löslichkeit des Santonins in Chloroform kann zur Nachweisung und event. auch zur quantitativen Bestimmung desselben in den sogenannten Santoninzeltchen benutzt werden. Man verfährt zu diesem Behufe folgendermassen: in eine etwa 1 Fuss lange, 60 C. C. fassende und vollkommen trockene Glasröhre, deren untere spitz verlaufende Oeffnung durch etwas Baumwolle lose verstopft ist, schüttet man eine abgewogene Menge des getrockneten und zerriebenen Präparats (welche man sehr zweckmässig vorher noch mit einem gleichen Volum groben Glaspulvers vermischen kann), verbindet die so vorbereitete Röhre in zweckmässiger Weise mit einem tarirten kleinen Kolben und giebt 15–20 C. C. Chloroform in dieselbe. Nachdem das Chloroform in den Kolben abgeflossen, giesst man von Neuem etwas davon auf und lässt abermals vollständig abfliessen. Man versieht hierauf das Kölbchen mittelst eines durchbohrten Korks mit einem dreischenkeligen Dampfableitungsrohre und destillirt das Chloroform aus dem Wasserbade ab (vgl. S. 2 Fig. 2). Durch nachträgliche Wägung des Kölbchens, worin das Santonin zurückgeblieben, erfährt man nun dessen Gewicht (Rieckher).

Sapo medicatus. (Medicinische Seife.)

Charakteristische Kennzeichen.

Reinweisses Pulver, frei von ranzigem Geruche, von sehr mildem Geschmacke, in höchst rectificirtem Weingeiste in der Wärme leicht und vollständig oder doch nur mit sehr geringem Rückstande löslich zu einer beim Erkalten sehr bald gelatinirenden (wesentlicher Unterschied von Sapo venetus) Flüssigkeit. Die heisse geistige Lösung zunächst mit gleichviel heissem Wasser und dann mit gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt, darf hierdurch keinerlei farbige Trübung erleiden, welche auf Verunreinigung durch metallische Substanzen hinweisen würde.

Das Zutreffen dieser Verhältnisse bekundet in hinreichendem Maasse die gute Beschaffenheit des zur innern arzneilichen Anwendung bestimmten Seifenpulvers.

Die gemeine Handelsseife oder sogenannte Hausseife unterscheidet sich von der reinen Seife zunächst wesentlich darin, dass zu deren Bereitung weniger reine und auch gemengtere Materialien benutzt werden, ausserdem ist dieselbe mehr oder weniger wasserreich und wohl auch mit Zusätzen sehr verschiedener Art (sogenannte Füllungen) versetzt und verfälscht, wodurch deren Nutzwert nicht selten in sehr hohem Grade beeinträchtigt und der anscheinend niedrige Handelspreis im weitesten Maasse ausgeglichen wird. Derartige Beimengungen sind wesentlich solche organische Substanzen, welche in wohlfeiler Weise die Ausbeute erhöhen und ausserdem die Seife zur Aufnahme einer übergrossen Wassermenge befähigen (Kartoffelstärke, Knochenleim, Harz), und ebenso in gleicher Weise wirksame Mineralstoffe (kohlen-saures Alkali, Kochsalz, Knochen-erde, Thon, Kieselerde). Behufs der chemischen Untersuchung einer Handelsseife nach dieser Richtung hin wird man am zweckmässigsten folgendermaassen verfahren.

Eine beliebige Menge von der fraglichen Seife wird möglichst fein geschabt, hiervon werden 10 Grmm. abgewogen und diese auf einem tarirten Blatte glatten Fliesspapiers zunächst in gelinder Wärme, dann bei der Temperatur des kochenden Wassers so lange getrocknet, als noch bei wiederholter Wägung eine Gewichts-abnahme sich wahrnehmen lässt. Der gesammte Gewichtsverlust entspricht dem Wassergehalt, welcher bei einer guten Hausseife nicht über 20% betragen sollte, nicht selten aber 70% und wohl noch darüber beträgt (Leimseife, Schwindelseife). — Die trockene Seife wird hierauf fein zerrieben, in einem Setzkolben von passender Grösse mit 80–100 C. C. Weingeist von mindestens 95% Gehalt (so- genannter absoluter Alkohol des Handels) übergossen und im Wasserbade unter öfterem Umschütteln damit gekocht. Die Lösung wird nach kurzer Ruhe noch heiss in einen zweiten Kolben abfiltrirt, der etwaige Rückstand nochmals mit 40–50 C. C. desselben Weingeistes in gleicher Weise behandelt, das Ganze nun auf das tarirte Filter gegeben, Kolben und Filter nochmals mit etwas heissem Weingeist von gleicher Stärke gespült und der Kolben mit den vereinigten spirituösen Flüssigkeiten (a) bei Seite gestellt. Das Mehrgewicht des gut ausgetrockneten Filters nebst Inhalt ergiebt den Gehalt der fraglichen Seife an fremden in Wein- geist unlöslichen Einmengungen.

Von dem eben bezeichneten Rückstande erhitzt man zunächst eine kleine Probe in einem dünnen Porzellanschälchen allmählig bis zum Glühen. Tritt hier- bei keine Verkohlung ein, so sind organische Gemengtheile nicht vorhanden, wohl aber im entgegengesetzten Falle, und der in diesem Falle bei der Verkohlung auftretende Geruch lässt leicht erkennen, ob dieser Gemengtheil thierischer (Leim- substanz) oder pflanzlicher (Kartoffelstärke) Abkunft ist. Man kann auch etwas von dem unverkohnten und mit heissem Wasser aufgenommenen Rückstande mittelst Jodlösung speciell auf Stärke und mittelst Gerbsäurelösung speciell auf Leim prüfen. — Hatte keine Verkohlung stattgefunden, so besteht der in starkem Weingeist unlösliche Antheil der fraglichen Seife nur aus Mineralstoffen. Man süsst, behufs näherer Prüfung, das Filter zunächst mit heissem Wasser aus und prüft das Filtrat mit Curemapapier und Kalkwasser auf kohlen-saures Alkali, mit Höllesteinlösung und Salpetersäure auf Chloralkalimetall, mit Chlorbaryumlösung und Salzsäure auf Schwefelsäuresalze. Ist aber jener Rückstand in heissem Wasser nicht löslich, so kann derselbe nur erdiger Art (Thon, Knochen-erde, Kiesel- erde u. dgl.) sein. Die Kieselerde kann von der Verwendung von sogenanntem Wasserglase (lösliches kiesel-saures Alkali) bei der Seifenbereitung herrühren; in solchem Falle ist die Kieselerde in einer kochenden Lösung von kohlen-saurem Alkali löslich und bleibt nach Uebersättigung der alkalischen Flüssigkeit mit Salz- säure, Eintrocknen und Wiederaufnehmen mit Wasser zurück.

Die Prüfung einer für harzfrei ausgegebenen Seife auf einen Gehalt an Harz- seife ist schwierig und umständlich, es sei denn dieser Gehalt ein ziemlich be- deutender, in welchem Falle derselbe mehrentheils schon durch den Geruch, die Farbe und die Klebrigkeit beim Waschen der Hände damit sich erkennen lässt. Zur Ermittlung geringer Harzzusätze verfährt man noch am sichersten folgender- maassen. Die erstarrte weingeistige Lösung (a) wird durch Erwärmen verflüssigt, darauf mit gleichviel oder mehr Wasser vermischt und der Weingeist aus dem Wasserbade abdestillirt oder auch mit der nöthigen Vorsicht abdunsten gelassen. Die rückständige wässrige Seifenlösung oder ein Theil davon wird nach weiterer

Hausseife.

Deren
Prüfung.Ermittlung
von Harz,

Verdünnung mit Wasser durch eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia ausgefällt, die abgeschiedene Magnesiaseife wird in einem Filter gesammelt, gut ausgesüsst und auf einer Thonplatte in der Luft getrocknet. Man erwärmt hierauf in einem etwas weiten Reagircylinder 10—15 Grmm. Amylalkohol bis nahe zum Siedpunkt des Wassers durch Eintauchen des Cylinders in eine siedende Kochsalzlösung und trägt von der oben erwähnten Magnesiaseife allmählig ein, bis nach längerem Schütteln eine Lösung nicht mehr stattfindet. Man lässt erkalten, fügt ein gleiches Volum oder auch etwas mehr Wasser zu und stellt den Cylinder bedeckt durch mehrere Tage an einem kalten Orte bei Seite. Die aufgelöste fettsaure Magnesiaseife scheidet sich währenddem zum allergrössten Theil aus, während alle Harzseife, wenn solche vorhanden, gelöst bleibt. Man giesst nun das Ganze in ein Filter, bedeckt dieses mit einer Glasscheibe und stellt bis zum Abflusse aller Flüssigkeit bei Seite. Man giesst diese dann in ein Porzellanschälchen, fügt noch etwas Wasser zu, erwärmt über der Weingeistlampe, bis aller Amylalkohol abgedunstet ist, säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an, erwärmt von Neuem, lässt erkalten, giesst die saure wässrige Flüssigkeit ab und wäscht das Abgeschiedene wiederholt mit Wasser aus, um die Säure zu entfernen. Aus der Quantität dieses Abgeschiedenen, dessen äusserer Beschaffenheit und Verhalten beim Erhitzen ist es nun leicht zu erkennen, ob es Harz ist oder nicht.

von unverseiftemFette

Um in einer Seife unverseifte Fettsubstanz zu erkennen, wird eine gewogene Menge von der fraglichen Seife nach vorgängiger vollständiger Austrocknung mit Benzol, dessen Siedpunkt 85° C. nicht übersteigt, wiederholt heiss ausgezogen, wobei von dem verseiften Fette nur ein sehr geringer Theil, alles unverseifte Fett aber gelöst wird. Der erkaltete Auszug wird filtrirt und in einem tarirten Schälchen oder Becherglase verdunstet gelassen. Das in die Lösung übergegangene unverseifte Fett bleibt zurück und kann als solches leicht erkannt werden (Bolley).

Spiritus aethereus.

(Aether spirituosus, Spiritus sulfurico-aethereus, Liquor anodynus mineralis *Hoffmanni*. Aetherweingeist, Hoffmann's Tropfen.)

Farblose, klare, leicht entzündliche Flüssigkeit von angenehmem Geruche nach Aether, mit reinem Wasser ohne Abscheidung von Aether mischbar, nicht aber mit officineller essigsaurer Kaliflüssigkeit. Die wässrige Lösung ist neutral und soll nach dem Abdunsten des Aethers und Weingeistes auf dem Wasserbade keinen öligen Ueberzug auf der Oberfläche zeigen.

Specif. Gewicht: 0,808—0,812 nach Ph. Bor.

Hiermit stimmen Ph. Germ., Austr., Helvet., Brit. nahehin überein, nicht aber Ph. Gall., welche gleiche Theile Aether und Weingeist, und Ph. Russ., welche 1 Th. Aether und 2 Th. Weingeist vorschreibt (spec. Gew. = 0,800).

Spiritus Aetheris acetic.

(Aether aceticus spirituosus, Liquor anodynus vegetabilis. Essigätherweingeist.)

Klare, farblose, entzündliche Flüssigkeit, angenehm nach Essigäther riechend, mit gleichviel reinem Wasser ohne Abscheidung von Aether mischbar; die Mischung ist neutral oder röthet doch nur sehr schwach Lackmuspapier.

Specif. Gewicht: 0,845—0,850 nach Ph. Bor. ed. VI.

Spiritus Aetheris chlorati.

(Aether chloratus spirituosus, Spiritus muriatico-aethereus, Spiritus Salis dulcis. Chorätherweingeist, versüsster Salzgeist.)

Klare, farblose, entzündliche Flüssigkeit, neutral, von angenehmem, eigenthümlich ätherisch-geistigem Geruche, mit officineller Eisenchlorürlösung ohne Färbung mischbar. Wird in ein Schälchen zunächst etwas destillirtes Wasser und auf dieses behutsam von dem Präparate gegeben, letzteres darauf angezündet und abbrennen gelassen, so reagirt nach dem Verlöschen die rückständige Flüssigkeit sauer und giebt mit Höllensteinlösung einen käsigen weissen Niederschlag, welcher von Salpetersäure nicht gelöst wird.

Specif. Gewicht: 0,815—0,820 nach Ph. Bor. ed. VI. und Ph. Helv. Ph. Germ. schreibt 0,838—0,842 vor.

Spiritus Aetheris nitrosi*).

(Aether nitrosus spirituosus, Spiritus nitrico-aethereus, Spiritus Nitri dulcis. Salpeterätherweingeist, versüsster Salpetergeist.)

Klare, entzündliche Flüssigkeit von schwach gelblicher Farbe, angenehm, Borsdorfer Aepfeln ähnlichem, ätherisch-geistigem Geruche, mehrentheils Lackmuspapier schwach röthend, mit offic. Eisenchlorürlösung sich dunkel färbend. Wird etwas von dem Präparate über wenig Wasser abbrennen gelassen, so darf der Rückstand beim Zusatze einiger Tropfen Höllensteinlösung keine oder doch nur eine sehr geringfügige weisse Trübung erleiden.

Specif. Gewicht: 0,820—0,825 nach Ph. Bor. ed. VI.; 0,836 bis 0,840 nach Ph. Germ.; 0,845—0,855 nach Ph. Helv., 0,845 nach Ph. Brit.; 0,840—0,850 nach Ph. Russ.

(Betreffend die quantitative Prüfung des Präparats auf Aethergehalt vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 251.)

*) Der Verf. des Commentars zur Ph. Austr., welche übrigens das Präparat nicht aufgenommen hat, äussert, dass dessen Bereitung grosse Umsicht fordert. Befolgt man jedoch das im Chem. Apothekerb. 1867. S. 250 beschriebene Verfahren, so ist in der That nichts leichteres als dessen Ausführung, und das Product fällt stets gleichmässig aus. Dasselbe gilt von Spiritus Aetheris chlorati.

Spiritus Ammoniaci caustici *Dzondii*.

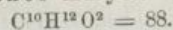
(Ammonum causticum spirituosum. Weingeistiger Salmiakgeist.)

Klare, farblose Flüssigkeit von höchst durchdringendem Geruche nach Ammoniak; ein hineingetauchter Papierstreifen einer brennenden Kerze genähert entzündet sich.

Specif. Gewicht: 0,808—0,810 nach Ph. Bor. ed. VI. und Ph. Germ. Der Gehalt an Ammoniak soll 10 % betragen.

Salpetersäure: man wägt in einem Becherglase 50 Grmm. verdünnte Salpetersäure von $6\frac{1}{4}$ % Säuregehalt (also offic. reine Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. mit der dreifachen Wassermenge verdünnt, somit Salpetersäure von 1,04 spec. Gew.), darauf 10 Grmm. von dem fraglichen Präparate und rührt mit einem Glasstabe um — die Mischung muss neutral oder doch kaum noch sauer reagiren.

Spiritus Amyli. (Alcohol Amyli. Amylalkohol, Pentylalkohol.)

Erkennung
und Prüfung.

Farblose, entzündliche Flüssigkeit von widrigem Geruche, scharfem Geschmacke, auf Wasser ölähnlich schwimmend, in 39—40 Gewth. desselben löslich zu einer neutralen Flüssigkeit, mit Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen in jedem Verhältnisse mischbar. Mit concentrirter Schwefelsäure in dem Verhältnisse von 3 : 2 giebt Amylalkohol eine violettrothe Mischung, woraus bei baldigem Verdünnen mit Wasser der ölige Alkohol zum Theil wieder abgeschieden wird, nach längerem Stehen aber nicht mehr, indem derselbe nun vollständig in in Wasser lösliches saures schwefelsaures Amyloxyd (Amylschwefelsäure) übergegangen ist.

Specif. Gewicht: 0,818 bei 15° C.

Siedepunkt: zwischen 132 und 133° C.

Fuselöl.

Der rohe Amylalkohol des Handels, auch Fuselöl genannt, hat einen weit niederen Siedpunkt in Folge beigemengten Wassers und niederer Alkohole, besonders Aethyl- oder Weinalkohol; dessen wässrige Lösung reagirt auch gewöhnlich sauer. Der durch Schütteln mit kalihaltigem Wasser und fractionirte Destillation gewonnene, bei 132° C. siedende gereinigte Amylalkohol des Handels behält auch bei wiederholter Rectification diesen Siedpunkt nicht constant bei, sondern letzterer steigt bei fortgesetzter Destillation einer grösseren Quantität allmählig nicht unbedeutend höher. Dies beweist, dass auch dieser gereinigte Amylalkohol nicht absolut rein ist, sondern Einnengungen höherer Alkohole (Hexyl- oder Caproylalkohol, Heptyl- oder Oenanthylalkohol, Octyl- oder Caprylalkohol) enthält, was natürlicher Weise auch von Einfluss ist auf die Reinheit der mittelst desselben dargestellten Baldriansäure und zusammengesetzten Aethere.

Spiritus Ferri chlorati aethereus.

(Aether spirituosus martiatus, Tinctura Ferri chlorati aetherea, Tinctura nervino-tonica Bestuscheffii. Aetherische Eisentinctur, Bestuscheff'sche nervenstärkende Tinctur.)

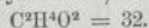
Klare, blassgoldgelbe oder auch farblose (Ph. Russ.) Flüssigkeit von angenehmem ätherischen Geruche und saurer Reaction auf Lackmuspapier; nach starker Verdünnung mit Wasser durch aufgelöstes gelbes und rothes Blutlaugensalz mit blauer Farbe, durch Silberlösung mit weisser Farbe fällbar.

Aelteres
Präparat.

Das Präparat ist eine Auflösung von Eisenchlorür und Eisenchlorid in Aetherweingeist (1% Eisen enthaltend); das durch Einwirkung der Sonnenstrahlen vollkommen farblos gewordene Präparat enthält nur Eisenchlorür. Nimmt das farblose Präparat beim Zutritte der Luft eine blaugrüne Färbung an, so deutet dieses auf einen Rückhalt an Salpetersäure in der benutzten Eisenchloridflüssigkeit, wofür diese mit Anwendung von Salpetersäure bereitet wurde. — Nach der ursprünglichen Vorschrift wurde kein Aetherweingeist, sondern nur reiner Weingeist zur Auflösung des, allerdings auf sehr umständlichem Wege gewonnenen, Eisenchlorids angewendet. Der ätherische Geruch war hier lediglich Folge der ätherificirenden Einwirkung des aus dem Eisenchlorid, durch dessen Reduction zu Eisenchlorür, ausgeschiedenen Chlors auf den Weingeist.

Spiritus Ligni.

(Holzgeist, Methylalkohol, Methoxyhydrat.)



Farblose, sehr dünne, entzündliche, neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem geistigen Geruche, mit Wasser, Weingeist, Aether in jedem

Verhältnisse mischbar, ebenso mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium. Mit Aetzkalkflüssigkeit vermischt und gelind erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, bräunt sich die Mischung sehr bald.

Holzgeist.

Specif. Gewicht: 0,798 bei + 20° C.; 0,806 bei + 10° C.; 0,818 bei 0°. — Linnemann hat das spec. Gew. des mittelst Cyanwasserstoffs künstlich erzeugten Methylalkohols (vgl. *Liebig's Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 145. S. 38*) zu 0,8574 bei + 21° C. gefunden.

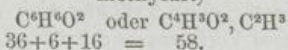
Da das specif. Gew. des Methylalkohols wenig von dem des Aethylalkohols verschieden ist, und da beim Mischen von Methylalkohol mit Wasser auch dieselbe Contraction stattfindet, wie beim Mischen von Aethylalkohol mit Wasser, so zeigen die Mischungen der beiden Alkohole mit Wasser für gleichen Procentgehalt auch ziemlich gleiche specifische Gewichte.

Siedpunkt: 66—67° C., hierin also wesentlich von Weingeist oder Aethylalkohol abweichend.

Im Handel kommt der Holzgeist in verschiedenem Grade der Reinheit vor, und mehrentheils ist derselbe mit einem unangenehmen empyreumatischen Geruche behaftet, welcher dem vollkommen reinen Methylalkohol fremd ist. Fremde Gemengtheile anderer Art sind Methylessigäther (Mesityl) und Acetoxymethylür (Aceton), welche den Siedpunkt erniedrigen, ferner Weingeist und Wasser, welche denselben erhöhen, daher auch bei der Rectification grosser Mengen solchen käuflichen Holzgeistes der Siedpunkt keineswegs constant sich zeigt. Neuerdings hat A. Lieben nachgewiesen, dass reiner Methylalkohol in wässriger Lösung mit Jod und Kali kein Jodoform giebt, und die Entstehung dieses letzteren auf eine Beimengung entweder von Aceton oder von Weingeist (Aethylalkohol) deutet (vgl. *Ann. d. Ch. u. Pharm. Supplementb. VII. S. 378.*)

Spiritus pyroaceticus.

(Acetonum. Brenzessiggeist, Hasting's Naphta, Aceton, Acetoxymethylür.)



Farblose, dünne, entzündliche, neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem ätherisch-geistigem Geruche, mit Wasser (ohne Trübung), Weingeist, Aether und einer nicht concentrirten wässrigen Lösung von zweifachschwefeligsaurem Natron mischbar (bei starker Concentration letzterer scheiden sich schuppige Krystalle von schwefeligsaurem Aceton-Natron ab, welche jedoch bei gelindem Erwärmen wieder verschwinden). Mit concentrirten Lösungen von Chlorcalcium und von Kalihydrat ist Aceton nicht mischbar, sondern scheidet sich oberhalb der Flüssigkeit ätherähnlich aus. Hierdurch ist Aceton vom Holzgeiste (Methylalkohol) und vom Weingeist (Aethylalkohol) zunächst wesentlich unterschieden.

Charakteristische Kennzeichen.

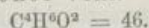
Specif. Gewicht: 0,80 bei + 14° C., 0,814 bei 0°.

Siedpunkt: 56—57° C.

Die beiden letzteren Verhältnisse zusammengenommen und das Verhalten gegen Chlorcalciumlösung geben die sichersten Beweismittel für die Reinheit des Acetons ab, denn sie kommen gemeinsam nur dem echten und unvermischten Aceton zu, welches auch nur allein zur medicinischen Anwendung benutzt werden sollte. Wasser- und Weingeistgehalt kann ausser an dem steigenden Siedpunkte beim Abdestilliren auch mittelst staubig trockenen Chlorcalciums erkannt werden, welches in solchem Aceton klumpig wird und wohl auch zerfliesst. — Das Aceton des Handels entspricht aber nur selten diesen Anforderungen, ist zuweilen auch nur rectificirter Holzgeist, daher wohl auch in vielen Fällen die abweichenden Resultate, welche sich bei dessen arzneilichem Gebrauche ergeben.

Duflös, Handbuch der chemischen Analyse.

Spiritus Vini. (Alcohol Vini. Weingeist, Aethylalkohol.)



Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose, neutrale, entzündliche Flüssigkeit von mehr oder weniger (je nach dem geringeren oder grösseren Wassergehalte) starkem, eigenthümlichen, geistigen Gerüche. Mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar unter Entwicklung von Gasblasen, ebenso mit concentrirten Lösungen von Chlorecalcium und reinem Kalihydrat; letztere Mischung bleibt auch beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser ungefärbt und erst nach langer Zeit tritt eine schwache Bräunung ein. Aus einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefeligsurem Natron wird dadurch weisses krystallinisches Salz abgeschieden.

Specif. Gewicht und Weingeistgehalt in 100 Gewichtstheilen:

Spiritus Vini absolutus verus (reiner wasserfreier Weingeist): 0,794 bei 15° C., Siedpunkt: 78,5° C.

Spiritus Vini alcoholisatus (Ph. Bor. ed. VI): 0,810 bis 0,813 bei 17½° C. = 94 bis 93 %.

Spiritus Vini rectificatissimus (höchst rectificirter Weingeist): 0,830—0,834 bei 15° C. = 87 bis 86 % oder 91—90 Volumprocente.

Spiritus Vini rectificatus (Spiritus Vini dilutus Ph. Aust.): 0,890—0,894 bei 15° C. = 61—60 % oder 69—68 Volumproc.

Prüfung.

Wärme und Wasser: man vermischt etwas von dem Weingeiste in einer Porzellanschale oder in einem Becherglase mit einem gleichen Volum destillirten Wassers und lässt auf dem Wasserbade den Weingeist verdunsten — das rückständige Wasser darf kein Oelhütchen zeigen, Lackmuspapier nicht röthen, muss von allem Fuselgeruche frei sein und mit Schwefelwasserstoffwasser ohne Trübung sich mischen.

Ein noch empfindlicheres Verfahren zur Prüfung des Weingeistes auf einen Gehalt an Fuselöl und die Art und Abstammung desselben besteht in Folgendem. Man vermischt den zu prüfenden Spiritus mit dem gleichen Volum reinen Aethers und setzt ein dem Volum des Gemisches gleiches Volum Wasser zu. Der Aether nimmt das Fuselöl auf und scheidet sich mit diesem ab; lässt man nun den Aether in einem Porzellanschälchen in freier Luft verdunsten, so bleibt ein Rückstand, der den charakteristischen Geruch des Fuselöls unverkennbar angiebt. Auf diese Weise kann man aus Arak, Rum, Cognac, Getreide- und Kartoffelspiritus u. s. w. die Fuselöle abcheiden und durch den Geruch derselben (so weit man natürlicher Weise damit bekannt ist) die Abstammung eines Spiritus feststellen (Böttger's polyt. Notizbl. 1870. S. 110).

Stannum. (Jupiter. Zinn.)



Charakteristische Kennzeichen.

Schweres (7,3), auf dem frischen Schnitte fast silberweisses Metall, leicht schmelzbar (228—230° C.). Auf der Kohle mittelst des Löthrohrs im Oxydationsfeuer erhitzt, schmilzt es und bedeckt sich mit Oxyd, welches im Reductionsfeuer wieder verschwindet, während die Kohle ganz nahe um die Probe herum mit einem weissen Beschlage sich bedeckt, der durch keine Flamme sich verflüchtigen lässt. Im fein geschabten Zustande mit offic. reiner Salzsäure übergossen, wird es in der Kälte kaum angegriffen, in der Wärme aber unter Entwicklung von Wasserstoffgas langsam aufgenommen. Bei Berührung mit Platin geht die Lösung rascher von statten.

Die farblose Lösung giebt beim Eintröpfeln in Schwefelwasserstoffwasser einen dunkelkaffeebraunen Niederschlag. Wird etwas von der Lösung mit Wasser verdünnt und darauf ein Streifen Zinkblechs hineingelegt, so wird das Zinn in Gestalt grauer Blättchen oder eines grauen, schwammigen Pulvers (Stannum praecipitatum) abgeschieden; nimmt man den Versuch in einem Platinschälchen vor, so färbt sich dieses nicht schwarz (Unterschied von Antimon. Fresenius). — Mit reiner Salpetersäure von 1,36—1,40 übergossen wird das Zinn rasch und unter Selbsterwärmung und Entwicklung gelber Dämpfe zu weissem Zinnoxid oxydirt, letzteres aber nicht gelöst. Die mit Wasser verdünnte und dann abfiltrirte Mischung liefert ein Filtrat, welches weder durch verdünnte Schwefelsäure noch durch Jodkaliumlösung eine Trübung erleidet (Abwesenheit von Blei); ebenso wird auch die klar gebliebene oder klar filtrirte schwefelsäurehaltige Flüssigkeit durch kohlen-saures Natron nicht gefällt (Abwesenheit von Zink).

Man kann Veranlassung haben, Handelszinn speciell auf Kupfer, Blei, Zink, Antimon, Wismuth und Arsen zu prüfen. Dies geschieht folgendermaassen:

a. Prüfung auf Kupfer: man übergiesst in einem Setzkölbchen 4 bis 5 Gramme von dem fein geschabten Metalle mit der sechsfachen Menge officin. reiner Salzsäure, giebt eine Platinspirale oder einen Streifen Platinblechs hinzu und erwärmt so lange als noch eine Einwirkung wahrgenommen wird. Wenn dies nicht mehr der Fall ist, giesst man die Flüssigkeit in ein Becherglas klar ab und wiederholt mit dem Rückstand die Operation noch einmal, doch jedenfalls so, dass noch etwas ungelöst zurückbleibt. Man giesst die Flüssigkeit ab, entfernt das Platin und süsst den Rückstand wiederholt mit Wasser aus, bis das abgegossene Wasser keine saure Reaction mehr zeigt. Den ausgesüsst, geringflüchtigen Rückstand übergiesst man nun in demselben Setzkolben mit wenig officineller reiner Salpetersäure und lässt im Sandbade eintrocknen. Hierbei wird die geringe Menge zurückgebliebenen Zinnes oxydirt, mit dieser aber auch alles Kupfer, welches in der zum Versuche verwandten Menge des fraglichen Zinnes enthalten war. Der trockene Rückstand erscheint daher in solchem Falle blau oder bläulich, und es kann das Kupfer daraus durch eine Auflösung von kohlen-saurem Ammon ausgezogen werden; die Lösung ist blau oder bläulich gefärbt.

Prüfung.

Eine Legirung aus Zinn und Kupfer ist allgemein unter dem Namen Bronze bekannt. Die Mischungsverhältnisse sind wechselnd je nach der Verwendung, worauf auch die üblichen speciellen Benennungen solcher Legirungen sich beziehen, so Glockenmetall (Glockengut, Glockenspeise), Kanonenmetall (Stückgut, Kanonengut), Statuenbronze, welche letztere nicht selten auch geringe Mengen von Zink und Blei enthält. Behufs qualitativer und gleichzeitig auch quantitativer Prüfung wird ein bestimmtes Gewicht (2—3 Gramme) von der vorgängig zerkleinerten Legirung mit reiner Salpetersäure von 1,36—1,40 spec. Gew. in einem Becherglase in der Wärme digerirt, bis alles Metall verschwunden, dann die überschüssige Säure abgeraucht, der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen und das Zinnoxid absetzen gelassen. Die klare Flüssigkeit wird abfiltrirt, der Bodensatz mit Wasser verdünnt, in einem Filter gesammelt und Becherglas und Filter wiederholt mit Wasser ausgesüsst, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt. Das Zinnoxid (durch einen geringen Rückhalt an Kupfer etwas grünlich gefärbt) wird getrocknet, im offenen Tiegel geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Das Gewicht durch 1,271 getheilt ergiebt die entsprechende Menge metallischen Zinns. — Die vom Zinnoxid getrennte salpetersaure Flüssigkeit wird in einem Porzellanschälchen mit 8mal soviel officineller verdünnter reiner Schwefelsäure, als vom Metalle zum Versuche verwandt worden, vermischt, im Sandbade abgedunstet, bis alle Salpetersäure abgeraucht ist, und der Rückstand hierauf mit Wasser aufgenommen. Ein etwaiger weisser Rückstand ist schwefelsaures Bleioxid. Die hiervon getrennte klare Flüssigkeit wird in einem Becherglase bis nahe zum Sieden erhitzt und in die heisse Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen bis alles Kupfer als Schwefelkupfer gefällt ist. Letzteres wird in einem doppelten Filter, von je gleicher Schwere, gesammelt, mit Schwefel-

Zinn-
Kupfer-
legirungen.

wasserstoffwasser ausgesüsst, bis das Abfliessende auf Lackmuspapier nicht mehr sauer reagirt, dann rasch und scharf getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 1,505 getheilt ergibt die entsprechende Menge metallischen Kupfers. — Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte schwefelsaure Flüssigkeit wird zur Hälfte oder darüber verdunstet gelassen, darauf etwas Chlorwasser hinzugefügt und mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt — ein allmählig sich einstellender, rüthlicher Niederschlag ist Eisenoxydhydrat von einem Eisengehalte der Legirung herrührend. — Die klar gebliebene oder klar filtrirte ammoniakalische Flüssigkeit wird mit etwas Schwefelammonium vermischt — eine erfolgende weisse Trübung würde auf die Anwesenheit von Zink hinweisen.

b. Prüfung auf Blei: sämmtliche in a gewonnenen salzsauren Lösungen, zu welchen auch das Aussüßwasser zugefügt worden, werden an einem passenden Orte, wo die entweichenden Salzsäuredämpfe nicht lästig fallen, bis fast zur Syrupsdicke verdampft, zu dem Rückstande zunächst ein wenig Salzsäure, darauf nahehin das 20fache Volum stärksten Weingeistes zugefügt und das Ganze wohl umgeschüttelt. Vorhandenes Blei scheidet sich als Chlorblei ab, während alles Chlorzinn gelöst bleibt. Nach 24 Stunden sammelt man das Chlorblei in einem tarirten Filter, süsst mit Weingeist vollständig aus, trocknet bei + 100° C., wägt und theilt das Gewicht mit 1,343. Der Quotient ergibt die entsprechende Menge metallischen Bleies. — Dass dieser Niederschlag Chlorblei ist, ergibt sich daraus, dass derselbe durch verdünnte Kalilauge gelöst wird, und Schwefelwasserstoff diese Lösung schwarz fällt.

Zinn-Bleilegirungen.

Das sogenannte Arbeitszinn oder Probezinn und das Schnellloth der Blechner sind Legirungen aus Zinn und Blei in wechselndem Verhältnisse, immerhin aber mit so grossem Bleigehalte (bei dem erstern gewöhnlich $\frac{1}{7}$, bei dem letztern $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$), dass die Aufschliessung durch Salzsäure behufs der quantitativen Bestimmung in der so eben beschriebenen Weise nicht ausführbar ist. Man muss in solchem Falle Salpetersäure anwenden. 2 bis 3 Gramme von der zerkleinerten Legirung werden in einem Becherglase mit einem Uebermaasse von offic. reiner Salpetersäure übergossen, heiss digerirt und, nachdem alles Metallische verschwunden, noch weiter im Sandbade erwärmt, bis der Ueberschuss der Säure zum grossen Theil abgeraucht ist. Der Rückstand wird mit heissem Wasser behandelt, wodurch das Blei als salpetersaures Bleioxyd in Lösung übergeht, das Zinnoxid aber ungelöst (allerdings mit einem geringen Rückhalte an Bleioxyd) zurückbleibt und, wie unter a bei Analyse der Bronze angegeben, weiter behandelt wird. Der Bleigehalt ergibt sich aus dem Mindergewichte des aus dem Gewichte des Zinnoxids berechneten Zinns verglichen mit der zum Versuche verwandten Gewichtsmenge von der Legirung. Oder man versetzt die salpetersaure Flüssigkeit mit 3—4 mal soviel officineller verdünnter reiner Schwefelsäure, als die eben erwähnte Berechnung an vorhandenem Blei ergibt, verdampft bis zur vollständigen Austreibung der Salpetersäure, süsst das zurückbleibende schwefelsaure Bleioxyd vollständig aus, trocknet und wägt. Dessen Gewicht durch 1,4615 getheilt ergibt die entsprechende Menge metallischen Bleies.

Verzinnung.

Auf der Eigenschaft des Zinns der oxydirenden Einwirkung der Luft bei gewöhnlicher Temperatur kräftig zu widerstehen, ebenso auch von schwach sauren, salzigen und fetten Flüssigkeiten kaum angegriffen zu werden, und an und für sich, wenn in geringer Menge in den Organismus übergehend, nicht giftig zu wirken, beruht dessen vielfältige Anwendung zum Ueberziehen anderer Metalle, denen diese Eigenschaften abgehen, zu dienen. Man bezeichnet diese Operation bekanntlich mit dem Namen Verzinnung und wendet dieselbe wesentlich bei Eisen und Kupfer an, welche unter den genannten Einflüssen so leicht der Oxydation unterliegen und oxydirte Theile an die damit in Berührung stehenden mehr oder weniger flüssigen Stoffe abgeben. Ganz besonders ist aber solche Verzinnung bei kupfernen Küchengeräthen wichtig, worin Substanzen behandelt werden, welche entweder unmittelbar oder mittelbar als Nahrungsmittel dienen, gegenfalls diese Substanzen leicht Kupfer aufnehmen und hierdurch vergiftet werden. Soll aber der Zinnüberzug (die Verzinnung) nach allen Seiten hin Schutz gewähren, so muss das dazu verwandte Zinn selbst frei sein von jedem Gehalte an schädlichen Metallen anderer Art, namentlich von Blei, dessen Oxydation und Uebergang in die damit in Berührung befindlichen Stoffe durch Zinn nicht verhindert wird, wie zuerst von A. Pleischel unzweifelhaft nachgewiesen (vgl. Dingler's polyt. Journ.

B. 164. S. 200 u. ff.). Ein sehr einfaches Verfahren, die gute oder schlechte Beschaffenheit einer Verzinnung nach dieser Richtung hin zu prüfen, ist kürzlich von C. Puscher mitgetheilt worden und besteht in Folgendem. Man bereitet sich zuerst eine Lösung von 2 Th. Zinnsalz (vgl. S. 310) in 4 Th. Wasser, der nachträglich noch 1 Th. Salpetersäure und 2 Th. Salzsäure zugesetzt werden, giebt dann etwas von dieser Mischung auf eine Stelle der verzinneten Fläche, lässt einige Minuten darauf verharren und spült dann mit Wasser ab — war das Zinn rein, so erscheint die also behandelte Zinnfläche schön krystallinisch (gemort oder geflammt), enthielt aber das zur Verzinnung benutzte Zinn nur einige Procent Blei, so ist nichts derartiges wahrzunehmen. — Dasselbe Verfahren kann auch benutzt werden, um reine Zinnfolie von bleiischer und kupferhaltiger (z. B. Spiegelfolien, welche aus reinem Zinn mit $1\frac{1}{2}\%$ Kupfer legirt bestehen) zu unterscheiden. Mit der oben beschriebenen Flüssigkeit einige Minuten hindurch in Berührung gelassen, zeigt die reine Folie die Erscheinung der Krystallisation sehr deutlich, nicht aber die aus legirtem Zinn bereitete (vgl. a. a. O. B. 189. S. 179).

c. Prüfung auf Zink: aus der in b. gewonnenen weingeistigen salzsauren Flüssigkeit wird der Weingeist verdunstet, der Rückstand nach vorgängigem Zusatz von etwas Salzsäure mit Wasser verdünnt und darein unter öfterem Umschütteln Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen bis zur vollständigen Ausfällung des Zinns. Man filtrirt vom braunen Schwefelzinn ab, süsst dieses mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut aus, treibt dann aus dem Filtrate durch Aufkochen allen Schwefelwasserstoff aus und versetzt endlich, ohne das Sieden zu unterbrechen, mit kohlen-saurem Natron in Ueberschuss. Bei Vorhandensein von Zink entsteht ein weisser Niederschlag, welchen man sammeln, aussüssen, dann trocknen und durch Glühen in Zinkoxyd überführen kann. Dass es Zinkoxyd ist, ergibt sich daraus, dass es durch eine Lösung von kohlen-saurem Ammon in der Wärme aufgenommen wird (mehrentheils unter Zurücklassung einer geringen Spur Eisenoxyds) zu einer Flüssigkeit, worin Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium eine weisse Fällung veranlassen.

Das sogenannte Schlagsilber (umächtes Blattsilber, Silberschaum) wird aus zinkhaltigem Zinn angefertigt.

d. Prüfung auf Antimon. Nicht selten wird dem zu Geräthen zu verarbeitenden Zinn Antimon zugesetzt, um dessen Härte zu erhöhen und demselben mechanischen Einflüssen gegenüber mehr Widerstandsfähigkeit zu ertheilen (Britaniametall, Pewter, Compositions-metall). Um solchen Antimongehalt im Zinn zu ermitteln, übergiesst man in einem Reagircylinder oder Kölbchen Abschnitzel von dem Metalle mit offic. Salzsäure, legt einen spiralförmig gewundenen Platindrath oder einen Streifen Platinbleches hinein, stellt den Cylinder in heisses Wasser und lässt ihn darin so lange verweilen als noch Gasblasen aufsteigen. Das Zinn wird gelöst, das Antimon bleibt zurück. Man giesst die saure Flüssigkeit ab, nimmt das Platin heraus und spült die zurückgebliebenen Metallflocken wiederholt mit Wasser ab. Man giebt dann von Neuem Salzsäure auf, fügt wenig Salpetersäure tropfenweise zu und erwärmt bis alles gelöst ist. Man lässt einige Tropfen von der Lösung in Salmiakgeist fallen — bei Anwesenheit von Kupfer entsteht eine blaue Färbung. In solchem Falle wird die saure Flüssigkeit zunächst mit kohlen-saurem Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, dann Natrium-sulfhydratlösung hinzugegeben und das Ganze wohl verkorkt unter zuweiligem Umschütteln durch einige Stunden an einem mässig warmen Orte stehen gelassen. Man filtrirt hierauf vom ungelösten schwarzen Rückstande (Schwefelkupfer, möglicher Weise auch Schwefelblei, Schwefelwismuth und Schwefelnickel enthaltend) ab, süsst diesen mit Schwefelwasserstoffwasser aus und säuert das alkalische Filtrat mit Salzsäure an — es findet nun eine orangerothte Fällung von Schwefelantimon statt. War in der Legirung Nickel enthalten, so ist ein kleiner Theil des letztern als Schwefelnickel auch in die alkalische Flüssigkeit übergegangen, und man erhält beim Ansäuern dieser letztern nicht den für Antimon charakteristischen orangerothten Niederschlag, sondern derselbe besitzt in Folge des beigemengten Schwefelnickels eine mehr oder weniger dunkelbraune Farbe. Man muss in solchem Falle den Niederschlag mit heisser Salzsäure behandeln, die Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Weinsäure mit Wasser verdünnen, filtriren und zu dem Filtrate gutes Schwefelwasserstoffwasser zufügen — es entsteht nun der reine charakteristische farbige Niederschlag. — Ein anderes Verfahren ist folgendes:

Man löst Abschnitzel von dem fraglichen Metalle in Salzsäure unter tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure vollständig auf. Die Lösung wird in einem

Zinn-
Antimon-
legirungen.

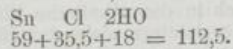
Bechergläse bei mässiger Wärme bis nahe zur Syrupeconsistenz verdunstet, darauf nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure mittelst stärksten Weingeistes etwa vorhandenes Blei als Chlorblei abgeschieden. Aus dem bleifreien Filtrate wird der Weingeist durch Abdunsten wieder entfernt, zu dem Rückstande abermals etwas Salzsäure gegeben und die Flüssigkeit in mässiger Wärme mit einem Streifen Blech aus reinem Zinn digerirt. Hierbei geht Zinn in Lösung über und vorhandenes Antimon (ebenso Kupfer und Wismuth) wird in Gestalt eines schwarzen Pulvers metallisch ausgefällt (etwa vorhandenes Nickel bleibt in der zinnhaltigen Flüssigkeit zurück und kann nach Ausfällung des Zinns durch Schwefelwasserstoff und Abfiltriren des Schwefelzinns in dem Filtrate aufgesucht werden). Es kann in einem tarirten Filter gesammelt, mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, getrocknet und endlich gewogen werden. Die Identität wird nachträglich in geeigneter Weise festgestellt (vgl. unter e).

e. Prüfung auf Wismuth. Das soeben erwähnte pulverförmige metallische Antimon kann Wismuth enthalten. Um dies festzustellen, löst man es von Neuem in Salzsäure auf unter Beihilfe von tropfenweise zugesetzter Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, setzt Kalilösung bis zur alkalischen Reaction hinzu und leitet dann Schwefelwasserstoffgas ein, oder man versetzt die saure Lösung mit kohlen-saurem Natron bis zur alkalischen Reaction und giebt dann Natriumsulphydrat-lösung hinzu — das Antimon geht als Schwefelantimon in die Lösung über, Wismuth bleibt als schwarzes Schwefelwismuth ungelöst zurück. Man filtrirt ab, sässt den Inhalt des Filters wiederholt mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, spült ihn dann, nachdem man das Filter mit einem Glasstabe durchstochen, in ein Becherglas ein, lässt absetzen, giesst das überstehende Wasser so weit wie thunlich ab, übergiesst den Rückstand mit officineller reiner Salpetersäure und lässt im Wasserbade eintrocknen. Der Rückstand wird heiss mit wenig officineller Salzsäure aufgenommen, die Lösung mit Weingeist verdünnt, filtrirt und das Filtrat in viel Wasser abtropfen gelassen — bei vorhandenem Wismuth wird weisses basisches Chlorwismuth abgeschieden. Etwa vorhandenes Kupfer ist in der vom basischen Chlorwismuth abfiltrirten Flüssigkeit zurückgeblieben. Wird diese durch Abdunsten concentrirt und darauf mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt, so entsteht in solchem Falle eine blaue Färbung.

f. Prüfung auf Arsen: 4–6 Grmm. von dem in irgend welcher Weise zerkleinerten Zinn werden in einer Porzellanschale mit der 6fachen Menge offic. reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1,18) übergossen, zunächst gelind erwärmt, bis alles Metall oxydirt ist, darauf durch weiteres Erwärmen die überschüssige Salpetersäure ausgetrieben. Auf den fast trockenen Rückstand werden hierauf 60 Gramme offic. reine verdünnte Schwefelsäure gegeben, einige bohnen-grosse Stücke schwefeligsäures Natron hinzugefügt, die Mischung wohl umgerührt und abermals in gelinder Wärme verdunstet gelassen. Der syrupige Rückstand wird mit 30 Grammen oder 25 C. C. offic. reiner Salzsäure aufgenommen, das Ganze in einen kleinen Destillirkolben (vgl. S. 316) gegeben und in der a. a. O. beschriebenen Weise nahezu die Hälfte von der Flüssigkeit abdestillirt. In dem Recipienten ist schwefelwasserstoffhaltige Salzsäure enthalten. Bei Vorhandensein von Arsen destillirt Chlorarsen über und ruft in dem Recipienten die Abscheidung von gelbem Schwefelarsen hervor. Vgl. Reagentien Nr. 72.

Stannum chloratum crystallisatum.

(Chloretum stannosum crystallisatum, Stannum muriaticum oxydulatum. Zinnchlorür, Einfach-Chlorzinn, Zinnsalz.)



Charakteristische Kennzeichen.

Wasserhelle, nadel- oder säulenförmige Krystalle, gewöhnlich feucht erscheinend, mit Wasser eine weissliche trübe Lösung gebend, welche durch Zusatz von Salzsäure klar wird, wenn nicht unmittelbar, doch beim Erwärmen. Die Lösung in stark verdünnte Goldchloridlösung getropfelt, färbt dieselbe purpurfarben, wird durch Schwefelwasserstoff dunkel kaffeebraun gefärbt; der Niederschlag (Zinnsulfür) wird durch gelbes Schwefel-

ammonium vollständig gelöst (Abwesenheit von Blei, Wismuth, Zink). Diese Lösung giebt nun beim Ansäuern mit Salzsäure einen gelben Niederschlag (Zinnsulfid).

Das im Handel unter dem Namen Zinnsalz vorkommende Präparat ist nicht selten verfälscht, d. h. mit andern nutzlosen Zuthaten (Kochsalz, Glaubersalz, Bittersalz, Zinkvitriol) vermenget. Um dies zu ermitteln, löst man eine abgewogene Menge von dem Präparate heiss in salzsäurehaltigem Wasser auf, fällt die noch mehr verdünnte Lösung durch Schwefelwasserstoffgas vollständig aus, erwärmt, lässt absetzen, filtrirt ab und theilt das Filtrat in zwei Portionen. Die eine Portion lässt man verdunsten — es darf kein Rückstand verbleiben; die andere erhitzt man bis zum Sieden und giebt währenddem kohlen-saures Natron bis zur alkalischen Reaction hinzu — eine weisse Trübung würde auf Zink oder Magnesia hinweisen. Im ersten Falle ist der Niederschlag in Aetzammoniak löslich und wird aus dieser Lösung durch Schwefelammonium als weisses Schwefelzink wieder abgetrennt.

Zinnsalz des Handels.

Wird zu einer wässrigen Lösung von Weinsäure zunächst aufgelöstes kohlen-saures Natron allmähig bis zur stark alkalischen Reaction und darauf von der Lösung des fraglichen Zinnsalzes unter Umrühren zugegeben, so geht der anfangs entstehende weisse Niederschlag in Lösung über. Wird nun zu der alkalischen Zinnlösung nach vorgängigem Zusatze von etwas dünnem Stärkekleister von einer titrirten jodkaliumhaltigen Jodlösung zugefügt, so tritt eine blaue Färbung erst dann ein, wenn alles vorhandene Zinnchlorür oder Zinnoxidul durch Vermittelung des Jods in Zinnchlorid und Zinnoxid übergeführt worden. 1 Aeq. Jod (127) entspricht 1 Aeq. (112,5) reinem Zinnsalze von der obigen Zusammensetzung. Dieses Verhalten kann benutzt werden, um den Gehalt eines käuflichen Zinnsalzes an Zinnchlorür im Allgemeinen bei Anwesenheit sowohl fremder Zuthaten als auch von durch den Einfluss der Luft entstandenem Oxychlorid auf maass-analytischem Wege quantitativ festzustellen (vgl. E. Lenssen in Erdm. Journ. f. prakt. Ch. B. 78. S. 200 u. ff.).

Die in der Färberei häufig angewandte und mit dem Namen Composition bezeichnete Zinnchlorürlösung enthält ausser Zinnchlorür auch salpetersaures Zinnoxidul, und wird am zweckmässigsten auf die Art bereitet, dass man einen starken Zinnbolzen etwa 1 Zoll tief in ein Gemisch aus 2 Th. Salpetersäure und 1 Salzsäure (beide von 25% Säuregehalt) einhängt. Es findet eine dauernde Auflösung statt, ohne dass Erwärmung eintritt und die Zinnlösung sinkt zu Boden (Runge).

Composition.

Stannum hyperechloratum.

(Stannum bichloratum, Chloratum stannicum, Stannum muriaticum oxydatum. Zinnchlorid, Zweifach-Chlorzinn.)

$\text{Sn Cl}^2 = 130.$

Das wasserleere Zinnchlorid ist eine farblose, dünne, flüchtige, sehr ätzende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit (daher der ältere Name Spiritus fumans Libavii) von hohem specifischen Gewichte (2,234 bei + 15° C.), welche an der Luft wasser-aufnehmend zu wasserhaltigem Chlorid ($\text{Sn Cl}^2 \cdot 3\text{HO}$) erstarrt. Durch mehr Wasser wird es zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, welche sauer reagirt, Goldchloridlösung unverändert lässt und durch Schwefelwasserstoff blassgelb gefällt wird. Dieser Niederschlag (Zinnsulfid) ist in Schwefelammoniumflüssigkeit löslich, wird durch heisse Salzsäure leicht zersetzt und als Zinnchlorid aufgenommen. Wird in eine stark verdünnte und mit Salzsäure stark angesäuerte Zinnchloridlösung ein Streifen reinen Zinks (d. h. Zink, welches von der fünf-fachen Menge offic. reiner Salzsäure ohne Rückstand aufgenommen wird) getaucht, so scheidet sich alles Zinn metallisch ab, so dass auf diese Weise sehr leicht der Zinngehalt solcher Lösung festgestellt werden kann.

Zinnchlorid.

Das Zinnchlorid oder Doppelt-Chlorzinn findet in der Färberei und Kattundruckerei und auch anderweitig grosse Verwendung, kommt auch zu solchem Zwecke in verschiedenen Formen im Handel vor, nämlich als

Wasserhaltiges Zinnchlorid.

a. Fünffach-gewässertes Zinnchlorid ($\text{Sn Cl}_2 \cdot 5\text{HO} = 175$, folglich $33\frac{2}{3}\%$ Zinn enthaltend), weisse, durchscheinende zerfliessliche Krystalle darstellend, deren Lösung in Wasser, nach den Versuchen von G. T. Gerlach, bei 15°C . und nachstehenden spec. Gew. (A) in 100 Gewichtsth. die daneben vermerkten Mengen (B) davon enthält.

A.	B.	A.	B.
1,0593	10	1,4684	60
1,1236	20	1,5873	70
1,1947	30	1,6543	75
1,2755	40	1,7271	80
1,3661	50	1,8067	90
1,4154	55	1,9881	95

Wird die mit Wasser stark verdünnte Lösung heiss durch Schwefelwasserstoffgas vollständig ausgefällt, der Niederschlag nach einiger Zeit abfiltrirt, das Filtrat in 2 Portionen getheilt, die eine verdunsten gelassen — so darf kein Rückstand verbleiben, die andere bis zum Sieden erhitzt und währenddem kohlen-saures Natron bis zur alkalischen Reaction zugesetzt — so darf hierdurch keine weitere Fällung stattfinden. Werden 100 Decigramm. von einer bis zum spec. Gew. = 1,10 verdünnten Lösung nach vorgängigem Zusatze von Wasser und Salzsäure mit einem Streifen reinen Zinks eine Zeit lang in Berührung gelassen, so muss das hierbei abgeschiedene metallische Zinn sehr nahe $5\frac{1}{2}$ Decigramm. betragen.

Finksalz.

b. Ammonium-Zinnchlorid, im Handel Finksalz genannt (von dem englischen pink, hellroth, wegen der Verwendung in der Rothfärberei) = $\text{NH}_4 \text{Cl}$, $\text{Sn Cl}_2 = 183,5$. Es kommt als weisses krystallinisches Pulver oder als grössere luftbeständige oktaëdrische Krystalle im Handel vor, ist in Wasser sehr löslich; die Lösung ist farblos, reagirt sauer, wird durch Schwefelwasserstoffwasser gelb gefällt, giebt mit Aetzkallilösung einen voluminösen weissen Niederschlag, welcher durch weiteren Zusatz von Alkali gelöst wird unter Freiwerden von durch den Geruch erkenntlichem Ammoniak. Die alkalische Lösung wird durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium sichtbar nicht verändert (Abwesenheit von Zink). — Wird eine stark verdünnte und mit Salzsäure versetzte Lösung des Präparats heiss durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt, nach einiger Zeit abfiltrirt, das Filtrat in 2 Portionen getheilt, die eine Portion verdunstet und der Rückstand (Salmiak) allmählig bis zum Glühen erhitzt, so darf nichts Feuerbeständiges zurückbleiben; wird die andere Portion bis zum Sieden erhitzt und währenddem kohlen-saures Natron bis zum Verschwinden allen Geruchs nach Ammoniak und bleibender alkalischer Reaction zugefügt, so darf keine weitere Fällung stattfinden. — 100 Decigramm. des Salzes in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit metallischem Zink in der obigen Weise (S. 311) behandelt, müssen 32 Decigramm. metallisches Zinn liefern. Eine erheblich geringere Ausbeute würde, bei sonstiger Reinheit, auf eine Beimengung von Salmiak hinweisen.

Stannum oxydatum album.

(Oxydum s. Acidum stannicum, Cinis Jovis. Zinnoxid, Zinnsäure, Zinnasche*.)

$\text{Sn O}_2 = 75$.

Charakteristische Kennzeichen.

Schweres weisses Pulver mit einem Stich in das gelbliche, beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser die Farbe nicht verändernd, beim Erhitzen in einem trockenen Reagireylinder weder schmelzend noch verdampfend, nur eine etwas dunklere Farbe, beim Erkalten aber die ursprüngliche Farbe wieder annehmend. Wird eine kleine Probe von dem Pulver mit einer Mischung aus gleichen Theilen wasserleeren kohlen-sauren Natrons und Cyankaliums gemengt und auf der Kohle in der innern Löhtröhrröhre erhitzt, so erhält man Metallkörner, welche nach dem Erkalten

unter dem Hammer sich abplatten und in einem Reagircyylinder mit Salpetersäure erwärmt in ein weisses unlösliches Pulver sich verwandeln. — Wird das geglühete Pulver mit offic. reiner Salpetersäure übergossen und in mässiger Wärme digerirt, so darf letzteres nichts davon aufnehmen, was sich daraus ergibt, dass die zunächst mit Wasser verdünnte und dann filtrirte Mischung ein Filtrat liefert, woraus kohlen-saures Natron nichts niederschlägt (Abwesenheit von in Salpetersäure löslichen Blei- und Erdsalzen). Wird ein anderer Theil von dem geglüheten Pulver mit einer Auflösung von schwefelsäurefreiem kohlen-sauren Natron gekocht, die Mischung dann filtrirt, so darf das Filtrat nach der Ansäuerung mit Salpetersäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Baryt keine Trübung erleiden, und der Rückstand im Filter beim Uebergiessen mit erwärmter verdünnter Salpetersäure auch jetzt nichts an diese abtreten, somit das Filtrat beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sich nicht trüben (Abwesenheit von schwefelsaurem Baryt und Strontian).

*) Mit dem Namen Zinnasche wird eigentlich nur das auf trockenem Wege bereitete Zinnoxid, welches auch allein als Polirmittel anwendbar ist, bezeichnet. Die Zinnasche wurde ursprünglich durch Erhitzen von Zinn an der Luft erhalten. Nach A. Vogel stellt man ein zu dem genannten Zwecke treffliches Präparat dar, indem man zunächst eine Lösung von 2 Th. Zinnsalz mit einer Lösung von halb-soviel Kleesäure ausfällt und das gewonnene kleesaure Zinnoxid dann allmählig erhitzt (Dingler's Journ. B. 196. S. 318 u. 464). — Für die Darstellung von weissem Email wird gewöhnlich eine bleiische (daher beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser missfarbig werdende) Zinnasche benutzt, welche man durch Calcination einer Legirung aus Zinn und Blei erhält, denn eine solche Legirung lässt sich viel schneller oxydiren, als jedes der beiden Metalle für sich allein. Das mittelst Salpetersäure gewonnene Zinnoxid ist wasserhaltig, giebt daher, wenn es nicht nachträglich geglüht worden, beim Erhitzen im Reagircyylinder Feuchtigkeit ab.

*Käufliche
Zinnasche.*

Eine Verbindung von Zinnoxid oder Zinnsäure mit Natron wird in der Färberei und Zeugdruckerei häufig angewandt, zu diesem Zwecke auch fabrikmässig dargestellt und kommt im Handel unter den Namen zinnsaures Natron, Natronstannat, Grundirsalz, Präparirsalz vor. Es ist eine grauweiße Salzmasse oder auch ein weisses krystallinisches Pulver oder ein Haufwerk von grösseren Krystallen. Es ist in kaltem Wasser reichlich löslich, weniger in heissem, daher auch die kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen sich trübt. Die Lösung wird durch Natriumsulphydratlösung nicht gefällt (Abwesenheit von Zink), ebenso auch nicht durch nachträglichen Zusatz von kohlen-saurem Natron (Abwesenheit von alkalischen Erden). Wird aber die alkalische Mischung mit Salzsäure angesäuert, so entsteht ein missfarbiger gelber Niederschlag (Schwefelzinn). Wird ein anderer Theil von der concentrirten wässerigen Lösung mit dem mehrfachen Volum officineller reiner Salzsäure versetzt, so bleibt die Mischung klar und giebt beim Eintröpfeln in Schwefelwasserstoffwasser einen blassgelben Niederschlag. Wird in den übrigen Theil der salzsauren Flüssigkeit ein Streifen blanken Kupferblechs gegeben, so dass dieser von der Flüssigkeit überragt wird, der Cylinder in heisses Wasser getaucht und längere Zeit darin verweilen gelassen, so bleibt die Oberfläche des Kupfers unverändert (Abwesenheit von Arsen). — Die Handelswaare ist übrigens sehr häufig durch werthlose Zuthaten (Kochsalz, Glaubersalz) verfälscht. Die Zusammensetzung des reinen krystallisirten Salzes entspricht den Verhältnissen $\text{NaO SnO}_2 \cdot 3\text{HO} = 133$, was einem Zinngehalte von nahehin 45%, und im wasserleeren Zustande von über 55% entspricht. A. Scheurer-Kestner fand bei der Analyse mehrerer Sorten zinnsauren Natrons von verschiedener Bezugsquelle den Zinngehalt des zuvor entwässerten Salzes zwischen 26½ und 50% schwankend. Unter solchen Verhältnissen ist es für den Consumenten zinnsauren Natrons von Wichtigkeit, beim Ankaufe desselben dessen Beschaffenheit zu ermitteln oder ermitteln zu lassen. Th. Goldschmidt hat hierzu ein sehr einfaches Verfahren angegeben, welches wesentlich auf die Eigenschaft des Zinnoxids,

*Zinnsaures
Natron.*

*Dessen
Prüfung.*

aus seinen neutralen Lösungen durch schwefelsaures Natron vollständig niedergeschlagen zu werden, sich gründet. Man löst 2 Grmm. des zinnsauren Natrons in 60 C. C. warmen Wassers und giebt 40 C. C. verdünnter Schwefelsäure (40 Gramme conc. Säure auf 1 Liter Wasser) hinzu; es entsteht schwefelsaures Natron und Zinnoxidhydrat wird abgeschieden. Um sich zu versichern, dass alles Zinn gefällt ist, filtrirt man etwas von der Flüssigkeit ab und prüft das saure Filtrat mit Schwefelwasserstoff oder mit einer concentrirten Glaubersalzlösung — in beiden Fällen darf kein Niederschlag entstehen, gegenfalls muss der Mischung noch etwas von einer concentrirten Glaubersalzlösung zugegeben werden. Nach 12 bis 24 Stunden fügt man warmes Wasser hinzu, lässt den voluminösen Niederschlag sich absetzen, wäscht ihn drei- bis viermal durch Decantiren aus, bringt ihn dann auf ein Filter und setzt das Auswaschen auf dem Filter so lange fort, bis die abfließende Flüssigkeit durch Chlorbaryumlösung nicht mehr getrübt wird. Man trocknet den Niederschlag, verbrennt das Filter, glüht das Zinnoxid mit der Filterasche in einem Porzellantiegel und wägt (*Dingler's Journ.* B. 162. S. 77). Bevor man übrigens zur Ausführung der eben beschriebenen Prüfung schreitet, ist es unerlässlich, sich zunächst von der Abwesenheit von Arsen zu überzeugen, was sehr leicht mittelst metallischen Kupfers in der oben angegebenen Weise geschieht. Ist nämlich Arsensäure in dem Zinnpräparate enthalten, so geht diese in den Zinnoxidniederschlag über und vermehrt somit dessen Gewicht, auch kann ein derartiges Präparat bei vorhandener Unkenntnis seiner Zusammensetzung und dadurch bedingter unbedachtsamer Handhabung leicht zu Vergiftungen Veranlassung geben (vgl. a. a. O. B. 153. S. 207).

Stannum oxydatum nigrum.

(Oxydum stannosum, Stannum oxydulatum. Zinnoxidul, schwarzes Zinnoxid.)

Sn O = 67.

Charakteristische Kennzeichen.

Lockerer schwarzes Pulver mit einem Stiche in das Graublau oder Olivengrüne je nach der Bereitungsweise; in einem offenen Porzellanschälchen erhitzt, verglimmt es zu Zinnoxid. Mit officineller reiner Salzsäure übergossen, wird es aufgenommen zu einer Flüssigkeit, welche gegen Reagentien wie eine durch Behandlung von metallischem Zinn mit Salzsäure gewonnene Lösung (vgl. S. 306) sich verhält. Auch in verdünnter kalter Salpetersäure ist es löslich, in der Wärme wird es jedoch rasch in unlösliches weisses Zinnoxid übergeführt.

Stannum sulfuratum flavum.

(Sulfidum stannicum, Stannum persulfuratum. Zinnsulfid, gelbes Schwefelzinn.)

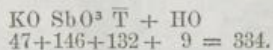
Erkennung.

Unkrystallinisches gelbes Pulver (Musivgelb*) oder goldgelbe, halbdurchsichtige glänzende Schuppen, die sich weich und talkartig anfühlen und mit Leichtigkeit über die Haut ausstreichen lassen (Musivgold, Aurum musivum s. mosaicum), wird beim Uebergießen mit Schwefelwasserstoffwasser in der Farbe nicht verändert (Unterschied von ähnlichfarbigen Bleiverbindungen). In einem Reagircylinder erhitzt, nicht schmelzend, in sehr starker Hitze aber Schwefel abgebend; wird von offic. reiner Salzsäure auch beim Erwärmen nur schwierig zersetzt, ebenso auch nicht von offic. reiner Salpetersäure, wohl aber durch ein Gemisch von beiden unter Bildung von Schwefelsäure und Zinnchlorid. Die Flüssigkeit giebt beim Eintröpfeln in Schwefelwasserstoffwasser einen schmutzig gelben Niederschlag; Zink scheidet aus der verdünnten Lösung metallisches Zinn ab.

*) Zur Bereitung dieser gelben Malerfarbe, welche durch Schwefelwasserstoff, Luft und Licht nicht leidet, aber keinen bleischen Gemengtheil verträgt, werden nach Kletzinsky's Angaben 4 Th. Zinnsalz in 20 Th. Wasser gelöst, das vorher mit 2 Th. conc. Salzsäure oder 1 Th. conc. Schwefelsäure versetzt worden, und in dieser Lösung, nach vorgängigem Erhitzen bis zum Sieden, Schwefeligsäuregas eingeleitet. Der entstandene gelbe Niederschlag (dessen Bildung nach der Gleichung $3 \text{ Sn Cl} + 2 \text{ HO} + \text{HOSO}^3 + 5 \text{ SO}^2 = \text{SnS}^2 + 2 (\text{SnO}^2 2 \text{ SO}^3) + 3 \text{ HCl}$ vor sich geht) wird in einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet.

Stibio-Kali tartaricum.

(Tartaras stibioso-kalicus, Tartarus stibiatus s. emeticus, Antimonium tartaratum, Kalium stibio-tartaricum Ph. Austr. *)
Weinsaures Antimonoxyd-Kali, Antimonweinstein, Brechweinstein.)



Farblose, glänzende, durchscheinende, zuweilen aber auch porzellanartig matte und mürbe Krystalle, welche beim Erhitzen sehr stark verknistern, oder sehr weisses Pulver, wovon etwas in einem trockenen Reagircylinder über der Weingeistlampe allmählig erhitzt unter Entwicklung sauer reagirender empyreumatischer Dämpfe in eine schwarze Masse übergeht, welche nach dem Erkalten mit befeuchtetem Curcupapier in Berührung gebracht dieses stark bräunt. Wird diese schwarze Masse oder ein Theil davon auf der Kohle mittelst des Löthrohrs weiter erhitzt, so kommen dabei Metallkörner zum Vorschein, welche einen weissen Rauch ausstossen und nach dem Erkalten sich spröde zeigen. Wird etwas von dem Pulver in einem Reagircylinder mit der 20fachen Menge reinen Wassers übergossen und unter Schütteln mässig erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, so wird es gelöst zu einer Flüssigkeit, welche beim Erkalten nichts absetzt, Lackmuspapier schwach röthet und durch Schwefelwasserstoffwasser orangeroth gefärbt und nur allmählig in gleicher Weise gefällt wird.

Erkennung
und

Die weitere Prüfung des Brechweinsteines ist zunächst auf die Ermittlung eines etwaigen Arsengehalts und auf die Nachweisung der Abwesenheit fremder Salze gerichtet, oder, was dasselbe ist, sie hat die Feststellung des Gehalts des betreffenden Brechweinsteins an reinem und unverfälschten Brechweinstein zum Zwecke. Diese Prüfungen nun werden auf dem kürzesten Wege folgendermaassen ausgeführt.

Prüfung.

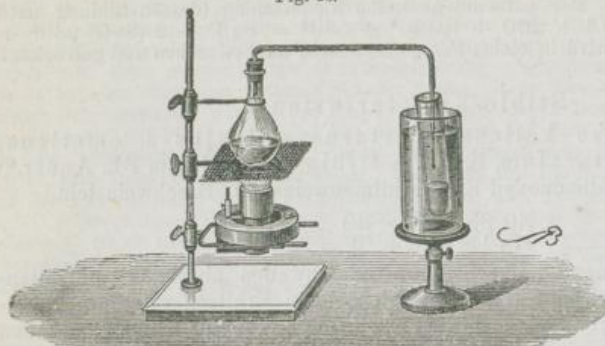
a. Prüfung auf Arsen: man giebt etwas von dem fein zerriebenen Präparate in einen trockenen Reagircylinder und erhitzt über der Weingeist- oder Gaslampe bis zur Verkohlung, schüttet dann die schwarze Masse in einen kleinen Löffel aus Eisenblech und erhitzt darin weiter bis zum Glühen — der geringste Arsengehalt kann nun leicht an dem Knoblauchgeruche der aufsteigenden Dämpfe erkannt werden.

Wenn die vorstehende Prüfung auf trockenem Wege zweifelhaft ausgefallen oder wenn der Knoblauchgeruch unverkennbar hervorgetreten und man in solchem Falle schnell einen Anhaltspunkt zu gewinnen wünscht zur Beurtheilung des grössern oder geringern Gehaltes des fraglichen Präparates an arseniger Säure, so kann dies folgendermaassen geschehen: man übergiesst in einem Destillirkölbchen 2 Grmm. von dem Brechweinstein mit 20 Grmm. officineller reiner Salzsäure (spec. Gew. 1,124), verbindet das Kölbchen mittelst eines durchbohrten Korkstößels mit einem dreischenkeligen Dampfabführungsrohre, dessen äusserer vertikaler Schenkel innerhalb eines weiten Reagircylinders, worin etwas offic. reine

Prüfung
auf Arsen.

Salzsäure, welche nachträglich mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert worden, vorgeschlagen, etwa $\frac{1}{2}$ Zoll oberhalb der Flüssigkeit ausmündet. Der Recipient selbst taucht behufs der Abkühlung in einem kaltes Wasser enthaltenden Cylinder- glase (Fig. 26). Man erhitzt hierauf den Inhalt des Kölbchens über der Weingeist-

Fig. 26.



lampe mit unterge- legtem Drathnetze vorsichtig bis zum Sieden und fährt damit fort bis nahe- hin die Hälfte der Flüssigkeit über- destillirt ist. Bei Anwesenheit von arseniger Säure in dem fraglichen Prä- parate geht diese als Chlorarsen über und veranlasst eine gelbliche Trübung der vorgeschlage- nen schwefel- wasserstoffhaltigen Salzsäure und bei längerem Stehen bildet sich darin ein flockiger gelblicher Ab- satz (Schwefelarsen), besonders wenn man nach beendeter Destillation nochmals etwas Schwefelwasserstoffgas hat einströmen lassen. War aber der Brechwein- stein frei von arseniger Säure, so bleibt die vorgeschlagene schwefelwasserstoff- haltige Säure vollkommen klar und erst bei nachträglicher Verdünnung mit Wasser tritt eine geringe Fällung von orangerothem Schwefelantimon ein.

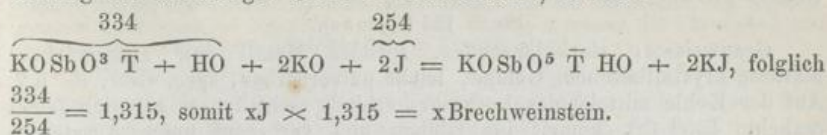
Ein anderes, aber etwas umständlicheres Verfahren den bei der ersten Prüfung auf trockenem Wege angedeuteten Arsengehalt unzweifelhaft festzustellen, ist folgendes: man vermischt 5–10 Grmm. von dem Präparate mit der doppelten Menge trockenen reinen salpetersauren Natrons, trägt das erwärmte Gemisch all- mählig in einen bis zum Glühen erhitzten irdenen Tiegel ein, lässt nach vollendeter Verbrennung erkalten, nimmt den weissen Rückstand mit Wasser auf und filtrirt. Man versetzt das Filtrat mit Salmiaklösung, filtrirt abermals, wenn eine Trübung entstanden, und giebt nun von einer klaren ammoniakalischen Bittersalzlösung hinzu. Entsteht nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag, so kann dieser unter den gegebenen Verhältnissen kaum etwas anderes als arsensaure Ammon-Magnesia sein, was sich leicht durch eine weitere specielle Prüfung feststellen lässt (vgl. Seite 13, ferner Abschnitt: Reagentien Nr. 72).

b. Prüfung auf Weinstein: man zerreibt etwas von dem Prä- parate zum feinsten Pulver, wägt von diesem 1 Grmm. ab, übergießt in einem Kölbchen mit der 20fachen Menge (20 C. C.) destillirten Wassers und schüttelt unter gelindem Erwärmen durch Eintauchen des Kölbchens in heisses Wasser, einige Minuten anhaltend — die Auflösung muss voll- ständig vor sich gehen und erkaltet auch nach längerer Zeit nichts absetzen.

c. Prüfung auf salzsaure und schwefelsaure Salze: man giebt etwas von der vorhergehenden klaren Lösung in einen Reagireylinder, fügt einige Tropfen aufgelöster reiner Weinsäure hinzu, verdünnt dann noch mit etwas reinem Wasser, vertheilt die Mischung in zwei Reagir- gläser und tröpfelt in die eine Portion Chlorbaryumlösung, in die andere Höllesteinlösung — in keinem Falle darf eine Trübung entstehen.

d. Feststellung des Gehaltes an reinem Brechweinstein. Dies geschieht sehr rasch mittelst einer titrirten Jodlösung, welche durch eine Lösung von Brechweinstein, wozu ein gleiches Gewicht zweifach-

kohlensaures Kali zugesetzt worden, rasch entfärbt wird, unter Ueberführung der antimonigen Säure in Antimonsäure, nämlich:



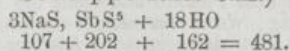
Man löst behufs Ausführung der Probe 100 Centigrmm. (1 Grmm.) des Brechweinsteins in 30 Grmm. (30 C. C.) Wasser auf, setzt dazu 5 Grmm. einer kalt gesättigten Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali, darauf etwas nicht angesäuerte Stärkelösung und endlich von einer Jodlösung von bestimmtem Jodgehalte so lange, bis die Flüssigkeit beim Umrühren augenblicklich eben blau bleibt und multiplicirt dann die verbrauchte Jodmenge mit 1,315. Das Product entspricht dem Gehalte von 1 Grmm. des geprüften Brechweinsteins an reinem Brechweinstein. War der geprüfte Brechweinstein frei von fremden Salzen, so muss die verbrauchte Jodmenge mindestens 76 Centigrmm. betragen, denn $76 \times 1,315 = 99,94$.

Als titrirte Jodlösung kann die S. 193 beschriebene benutzt werden, welche in 1000 C. C. (1 Liter) 6,35 Grmm. oder 635 Centigrmm. reines Jod enthält. Jedes C. C. von dieser Lösung ist dann = 0,635 Centigrmm. Jod oder = 0,835 Centigramme Brechweinstein. 100 Centigrmm. von diesem letztern würden also nahehin 120 C. C. von der erstern entfärben, denn $0,635 \times 120 = 76$ und $76 \times 1,315 = 99,94$.

*) Ein neuer Name für eine alte Sache. Der neue Name ist aber nicht allein überflüssig, sondern auch unrichtig gebildet, denn durch die Verbindung stibio-tartaricum wird angedeutet, dass in dem betreffenden Präparate die antimonige Säure in gleicher Art wie die Weinsäure, d. h. als Säure, fungirt. Dies ist aber nicht der Fall, sondern es verhält sich die antimonige Säure in der betreffenden Verbindung als Base, deren Namen musste daher mit Kalium verbunden werden, also Kalio-Stibium, oder besser Stibio-Kali nach dem Vorgange der Ph. Bor., weil in dem Präparate Antimon der hauptsächlichste Träger der Wirksamkeit ist. Hierauf muss aber in einer Pharmakopöe bei Bildung chemischer Namen für arzneilich angewandte chemische Präparate ganz besonders Rücksicht genommen werden, d. h. es muss in der Benennung so viel als thunlich, immer der Name des Elements voranstellen, um dessentwillen wesentlich die betreffende Verbindung als Arzneimittel aufgenommen ist. Die zuletzt genannte Pharmakopöe ist allerdings diesem Grundsatz auch nicht immer treu geblieben (Beisp. Ammoniacum cuprico-sulfuricum, Ammoniacum hydrochloratum ferratum).

Stibio-Natrium sulfuratam.

(Sulfo-Stibias natriicus, Natrium sulfo-stibicum s. stibiato-sulfuratam. Schwefelantimonsaures Schwefelnatrium, Goldschwefelsalz, Schlippe'sches Salz.)



Farblose oder schwachgelblich gefärbte tetraëdrische Krystalle oder Bruchstücke von solchen, mehrentheils oberflächlich röthlichbraun beschlagen, auf dem frischen Bruche aber klar. In Wasser bei gelindem Erwärmen reichlich löslich zu einer wenig gefärbten Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt und worin verdünnte Säure einen reichlichen orangerother Niederschlag (Goldschwefel) veranlasst, unter gleichzeitigem Auftreten von Schwefelwasserstoffgas.

Quantitative Prüfung.

Nomenclatur.

Charakteristische Kennzeichen.

Stibium.

(Antimonium metallicum, Regulus Antimonii. Spiessglanzmetall.)
Sb = 122 (Dumas).

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Grauweisses, starkglänzendes, sprödes Metall von ausgezeichnet blätterig-krystallinischem Gefüge, leicht pulverisierbar, spec. Gew. = 6,7. Auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, schmilzt es ziemlich leicht (nahehin 450° C.), kommt ins Glühen und verbrennt unter Ausstossen eines dicken weissen Rauchs, wobei die Kohle sich mit einem weissen Anfluge beschlägt. Das Glühen und Rauchen dauert, nachdem man mit dem Blasen aufgehört, noch eine Zeit lang fort, und die glühende Metallkugel umgiebt sich mit einem Netze von feinen Krystallnadeln, aus antimoniger Säure bestehend.

Antimon, welches fremde Metalle enthält, deren Oxyde nicht flüchtig sind (z. B. Eisen, Kupfer, Zinn) schmilzt schwerer und verflücht auch beim Aufhören des Blasens bald. Ist das Antimon arsenhaltig, so giebt sich dies deutlich durch den Knoblauchgeruch des Dampfes zu erkennen, welcher Geruch bei arsenfreiem Antimon durchaus nicht wahrgenommen wird.

Prüfung
auf Arsen.

Die specielle Prüfung des Antimons auf Arsengehalt kann auch nach der einen oder der andern der nachstehenden Methoden vorgenommen werden, je nachdem dabei etwaige Verunreinigungen anderer Art unberücksichtigt oder berücksichtigt werden sollen.

a. Man übergießt in einem Platinschälchen 6 Grmm. von dem höchst fein zerriebenen Metalle mit 20 Grmm. reiner conc. Schwefelsäure, erhitzt das Gemeng an einem passenden Orte über der Weingeist- oder Gaslampe bis es unter Auftreten von schwefeliger Säure in eine weisse Masse verwandelt ist, und lässt dann erkalten. Man bringt die erkaltete Masse in ein Becherglas, giebt dazu 30–40 C. C. officinelle reine Salzsäure, rührt mit einem Glasstabe um, lässt absetzen, gießt in einen kleinen Destillirkolben von dem etwaigen Bodensatze ab und destillirt in der S. 316 angegebenen Weise nahehin die Hälfte ab — bei Vorhandensein von Arsen entsteht in der vorgeschlagenen schwefelwasserstoffhaltigen Salzsäure eine gelbe Trübung und allmählig ein ähnlicher Niederschlag.

b. 1 Th. (10–15 Grmm.) von dem fein gepulverten Metall wird mit 3 Th. fein zerriebenen reinen salpetersauren Natrons gemischt, die vorgängig erwärmte Mischung in einem bis zum Glühen erhitzten irdenen Tiegel allmählig eingetragen, darauf nach vollendeter Verpuffung das Glühen noch eine kurze Weile unterhalten, dann erkalten gelassen. Die erkaltete Masse wird fein zerrieben, in einem Becherglase mit reinem Wasser übergossen, damit unter Umrühren eine Zeit lang kalt digerirt, dann absetzen gelassen und die Flüssigkeit abfiltrirt. Ein aliquoter kleiner Theil des Filtrats wird mit Höllesteinlösung geprüft — bei Anwesenheit von Arsen in dem Antimon ist arsensaures Natron entstanden und die Flüssigkeit giebt mit der Silberlösung einen mehr oder weniger braunrothen Niederschlag. Den übrigen grössern Theil von der Flüssigkeit versetzt man zunächst mit einer Auflösung von Salmiak, filtrirt nach einiger Zeit ab, giebt ammoniakalische Bittersalzlösung (vgl. S. 232) zu dem Filtrate und stellt die Mischung durch 24 Stunden bei Seite. Der Niederschlag, wenn ein solcher innerhalb dieser Zeit entstanden, kann kaum etwas anderes sein als arsensaure Ammon-Magnesia, und wird nach dieser Richtung hin einer weiteren Prüfung unterworfen (vgl. S. 13). — In dem Rückstande von der Digestion der Glühmasse mit Wasser sind Eisen, Blei und Kupfer zurückgeblieben, wenn das betreffende Metall solche enthielt. Dieser Rückstand wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, bis eine Probe von der heiss abfiltrirten Flüssigkeit beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure keine weisse Trübung mehr erleidet. Bei Anwesenheit von Eisen erscheint das Ungelöste mehr oder weniger rostfarbig gefärbt. Dieser Rückstand wird behufs weiterer Prüfung mit offic. reiner Salpetersäure übergossen, längere Zeit in der Wärme digerirt, darauf mit Wasser verdünnt und filtrirt. Das Filtrat wird im Wasserbade abgedunstet, von Neuem mit Wasser aufgenommen und filtrirt. Die Flüssigkeit wird

Eisen, Blei

mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt — bei Anwesenheit von Blei entsteht ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd. Die Mischung wird, wenn nöthig, filtrirt, das Filtrat abermals abgedunstet und der Rückstand mit Salmiakgeist aufgenommen — bei Anwesenheit von Kupfer erscheint die Flüssigkeit blau gefärbt, ein rostfarbener Niederschlag ist Eisenoxyd. und Kupfer.

Wird fein gepulvertes Antimon in einem Kölbchen mit offic. reiner Chlorwasserstoffsäure übergossen und gelind erwärmt, so findet keine Lösung statt, wohl aber beim tropfenweisen Zusatze von Salpetersäure und zwar unter stürmischer Gasentwicklung. Die Lösung wird durch Wasser sehr stark weiss getrübt, die trübe Mischung beim Zusatze von Weinsäurelösung wieder klar und dann durch Schwefelwasserstoff orangeroth gefällt. Wird letzterem Gemische Salmiakgeist bis zur alkalischen Reaction und darauf Schwefelammoniumflüssigkeit hinzugegeben, so verschwindet der orangerothe Niederschlag vollständig. Ein weisser Rückstand würde auf Zink, ein schwarzer auf anderweitige Metalle (Eisen, Blei, Kupfer) hinweisen. — Wird in die verdünnte saure Antimonlösung ein Zinnstab gesenkt, so wird alles Antimon in Gestalt eines schwarzen Pulvers metallisch abgeschieden. Nimmt man den Versuch in einem Platinschälchen oder Platintiegel vor, so überzieht sich die Platinfläche mit einem festhaftenden schwarzen Ueberzuge von metallischem Antimon, welches nach dem Abspülen mit Wasser nicht durch Salzsäure, wohl aber durch eine verdünnte saure wässrige Jodlösung (vgl. S. 192) aufgenommen wird. Aus letzterer Lösung fällt nach Abdunsten des überschüssigen Jods Schwefelwasserstoff, orangefarbenes Schwefelantimon, nieder. — Aehnlich verhält sich Zink, doch wird durch letzteres etwaiges gleichzeitig vorhandenes Zinn ebenfalls ausgefällt. Mittelst offic. reiner Salzsäure, welche, wie soeben erwähnt, das gefällte Antimon nicht löst, wohl aber das Zinn, können beide Metalle leicht von einander geschieden und neben einander erkannt werden (die salzsaure Flüssigkeit bewirkt, wenn zinnhaltig, in Quecksilberchloridlösung eine weisse Trübung).

Das unter dem Namen Eisenschwarz vorkommende und zum Bronziren verwendete Pulver, durch welches diese Figuren das Ansehen von blankem Stahl erhalten, ist fein zertheiltes Antimon, aus einer Chlorantimonlösung durch Ausfällen mittelst Zink gewonnen. Das Verhalten beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohre, und ebenso das Verhalten der mittelst Salzsäure unter Zutropfen von Salpetersäure gewonnenen Lösung gegen Schwefelwasserstoffwasser lässt es leicht als solches erkennen.

Das Schriftgiessermetall besteht wesentlich aus Antimon und Blei in dem Verhältnisse von 1 : 4. Bei diesem grossen Gehalt an Blei kann die Ueberführung in Lösung nicht durch Salzsäure und Salpetersäure geschehen, sondern man muss zu diesem Zwecke ein Gemisch aus Salpetersäure und Weinsäure anwenden. Aus der gewonnenen Lösung wird der grösste Theil des Bleies durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt, die vom schwefelsauren Bleioxyd getrennte Flüssigkeit mit Aetznatron in kleinem Ueberschusse versetzt und das trübe Gemisch dann mit Natriumsulfhydratlösung digerirt, wodurch der Rest des Bleies als Schwefelblei (gleichzeitig aber auch etwa vorhandenes Kupfer, Wismuth und Nickel) ausgefällt wird, alles Antimon aber und etwa vorhandenes Zinn (die zu Stereotypplatten verwandte Antimon-Bleilegirung enthält 2–5% Zinn) als Schwefelantimon und Schwefelzinn in die Lösung übergehen. Diese abfiltrirte Lösung giebt beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure einen orangerothen (bei Abwesenheit von Nickel) Niederschlag von Schwefelantimon, möglicher Weisse mit gelbem Schwefelzinn gemengt. Dieser Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgesüsst, dann getrocknet. Den trockenen und zerriebenen Niederschlag behandelt man heiss mit Salzsäure, verdünnt, nach Austreibung allen Schwefelwasserstoffs, mit Wasser und einem Zusatze von Weinsäurelösung, um

Weitere charakteristische Kennzeichen.

Eisenschwarz.

Schriftgiessermetall.

die entstehende Trübung zu beseitigen, und digerirt dann mit reinem Zink. Das abgeschiedene Antimon wird in einem tarirten Filter gesammelt, mit ausgekochtem Wasser ausgesüsst, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Nachträglich kann dasselbe noch durch Digestion mit Salzsäure bei Gegenwart von Platin (um die Auflösung etwa vorhandenen Zinns zu erleichtern) auf Zinn geprüft werden. Die salzsaure Flüssigkeit giebt in solchem Falle einen schwarzbraunen Niederschlag von Zinnsulfür.

*Anderseitige
Antimon-
legirungen.*

Andere mit besonderen Namen belegte antimonhaltige Legirungen sind das sogenannte Britanniametall (vgl. S. 309), Queen's Metall (1 Antimon, 1 Blei, 1 Wismuth, 9 Zinn), Beley's Lettermetall (30 Antimon, 20 Zinn, 8 Nickel, 8 Kobalt, 2 Wismuth und 100 Blei) u. a. Die Analyse geschieht zunächst durch Behandlung eines abgewogenen Theils (5–10 Gramme) von der zerkleinerten Legirung mit reiner Salpetersäure, welche man etwas concentrirter (spec. Gew. 1,3–1,35) als die officinelle und in hinreichendem Ueberschusse anwendet. Nachdem alles Metallische verschwunden, lässt man die Masse vollständig eintrocknen, befeuchtet dann dieselbe von Neuem mit verdünnter Salpetersäure und nimmt mit siedendem Wasser auf. Man lässt absetzen, giesst die Flüssigkeit auf ein Filter, übergiesst den Rückstand mit säurehaltigem Wasser, bringt endlich alles Ungelöste (α) in das Filter und süsst durch wiederholtes Aufgießen von Wasser aus, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt. Die vereinigten Filtrate werden in eine Porzellanschale gegeben, soviel concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt, als das Gewicht der in Arbeit genommenen Portion von der Legirung betrug, und das Ganze im Sandbade abgedunstet, bis der Geruch nach Salpetersäure nicht mehr wahrnehmbar. Der Rückstand wird mit heissem Wasser aufgenommen, wobei das vorhanden gewesene Blei als schwefelsaures Bleioxyd (vgl. S. 308) zurückbleibt. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wird heiss mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wodurch vorhandenes Kupfer und Wismuth als Schwefelmetalle (β) ausgefällt werden. In der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit sind Nickel, Kobalt und Zink, wenn vorhanden, zurückgeblieben. Die Flüssigkeit wird erwärmt, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff auszutreiben, darauf doppelt soviel essigsaures Kali, als Schwefelsäure angewandt worden, hinzugegeben, durch Verdunsten concentrirt und in einem Becherglase mit einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali vermischt und durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Bei Anwesenheit von Kobalt ist ein gelber Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali (vgl. S. 136) entstanden. Man sammelt diesen in einem Filter, süsst zunächst mit einer in dem Verhältnisse von 1 : 9 bereiteten Lösung von essigsaurem Kali (oder einer Mischung aus 3 Th. offic. essigsaurer Kaliflüssigkeit und 7 Th. Wasser), darauf mit höchst rectificirtem Weingeist aus, trocknet bei 100° C., wägt und dividirt mit 7,331. Der Quotient giebt die entsprechende Menge metallischen Kobalts. Aus der vom Kobaltniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wird mittelst Aetzkalklösung das vorhandene Nickel als Nickeloxydulhydrat (vgl. S. 270) gefällt. War gleichzeitig Zink in der Legirung enthalten, so erleidet die vom Nickelniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit nach Ansäuerung mit verdünnter Schwefelsäure beim Kochen mit kohlensaurem Natron in Ueberschuss eine weisse Fällung (kohlensaures Zinkoxyd), und es ist in solchem Falle der Nickelniederschlag auch zinkoxydhaltig.

Der Absatz α , aus Antimon- und Zinnsäure bestehend, wird getrocknet, gelinde geglüht und in einem Silbertiegel mit dem 8fachen Gewichte Natronhydrats geschmolzen und eine Zeit lang dabei erhalten. Nach dem Erkalten wird die Masse mit heissem Wasser aufgeweicht, damit in ein Becherglas gespült, die Mischung mit nahezu $\frac{1}{3}$ ihres Volums höchstrectificirtem Weingeist versetzt und das Gefäss wohl bedeckt, unter zuweiligem Umrühren durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Nach Verlauf dieser Zeit wird das abgeschiedene antimonsaure Natron in einem Filter gesammelt, zunächst mit einem Gemische aus gleichen Theilen Wasser und rectificirtem Weingeist, schliesslich mit rectificirtem Weingeist allein gewaschen, bis eine Probe von der abfließenden Flüssigkeit nach Ansäuerung mit Salzsäure auf Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr reagirt. Das im Filter verbliebene antimonsaure Natron wird getrocknet, gelinde geglüht (wobei es in die wasserleere Verbindung $\text{NaOSbO}^5 = 193$ übergeht) und gewogen. Das Gewicht durch 1,582 getheilt giebt die entsprechende Menge metallischen Antimons, worin die Verbindung auch durch Schmelzen mit Cyankalium im Porzellantiegel übergeführt werden kann.

In der vom antimonsauren Natron abgeflossenen weingeistigen alkalischen Flüssigkeit ist das vorhanden gewesene Zinn als zinnsaures Natron enthalten. Wenn die Legirung bleihaltig war, so ist auch etwas davon in der alkalischen Flüssigkeit vorhanden. Die Flüssigkeit wird verdunstet, um den Weingeist auszutreiben, darauf in einen Kolben übergossen, Natriumsulfhydratlösung hinzugegeben und das Gefäß verschlossen bei Seite gestellt. Das vorhandene Blei scheidet sich als schwarzes Schwefelblei aus und aus der davon abgegossenen und abfiltrirten Flüssigkeit scheidet Salzsäure gelbes Schwefelzinn ab, dieses wird in einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und dann in einem Porzellantiegel mit dem Filtrum anfangs sehr allmählig und gelinde, nachher unter vollem Luftzutritte bis zum Glühen erhitzt und so vollständig in Zinnoxid verwandelt. Zuletzt giebt man zur Austreibung gebildeter Schwefelsäure ein Stückchen kohlen-saures Ammon in den etwas erkalteten Tiegel und unterhält das Glühen dann noch eine kurze Weile.

Der schwarze Niederschlag β , welcher, wie schon erwähnt, Schwefelkupfer und Schwefelwismuth (wohl auch Schwefelcadmium) enthalten kann, wird behufs näherer Untersuchung aus dem durchstochenen Filter mittelst der Spritzflasche in eine Porzellanschale gespült und darin eintrocknen gelassen. Auf den Rückstand wird officinelle reine Salpetersäure gegeben und diese im Wasserbade darüber abgedunstet. Ist nicht alles Schwarze verschwunden, so muss dieselbe Operation nochmals wiederholt werden. Der Rückstand wird mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammon aufgenommen, in ein Becherglas gespült und dieses lose bedeckt durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Nach Verlauf dieser Zeit wird die blaue Flüssigkeit, welche alles Kupfer enthält, abfiltrirt, der Bodensatz in einem Filter gesammelt und darin noch einige Male mit verdünnter kohlen-saurer Ammonflüssigkeit übergossen, endlich mit Wasser ausgesüsst. Aus der kupferhaltigen ammoniakalischen Flüssigkeit wird das Kupfer in der Siedehitze durch Kalihydrat als Kupferoxyd abgeschieden. In dem nach Abfluss der kupferhaltigen ammoniakalischen Flüssigkeit in dem Filter verbliebenen weissen Rückstande ist der Wismuthgehalt der Legirung enthalten. Man übergiesst das Filter mit einem erwärmten Gemische aus gleichviel offic. reiner Salzsäure und Wasser, lässt in ein geräumiges Becherglas abfließen, giesst, wenn nicht alles Weisse aus dem Filter verschwunden sein sollte, das saure Filtrat noch einmal in das Filter zurück und süsst dieses zuletzt einige Male mit etwas stärker verdünnter Salzsäure aus. Man lässt die gesammte saure Flüssigkeit in dem Becherglase abdunsten, giebt zu dem Rückstande viel Wasser zu und stellt das Gefäß durch 24 Stunden bei Seite. Alles Wismuth hat sich als weisses basisches Chlorwismuth (vgl. S. 310) am Boden angesammelt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit kann mit Schwefelwasserstoffgas auf Cadmiumgehalt geprüft werden.

Stibium chloratum solutum.

(Chloridum stibiosum solutum, Liquor Stibii chlorati, Butyrum Antimonii liquidum. Salzsaures antimoniges Chlorid, flüssige Spiessglanzbutter.)

Eine Auflösung von festem antimonigen Chlorid (SbCl_3), auch Antimonchlorür genannt, in wässriger Salzsäure, welche eine klare, farblose oder gelbliche (durch geringen Eisenchloridgehalt bedingt), schwere Flüssigkeit von ätzendem Geruche darstellt. In Wasser getropfelt eine reichliche weisse Trübung veranlassend, welche beim Zusatze sowohl von Aetzkali-lösung, als auch von Weinsäurelösung wieder verschwindet. Die alkalische Mischung wird durch Schwefelwasserstoffwasser gar nicht oder nur unerheblich, durch etwas Höllesteinlösung sogleich tiefschwarz getrübt, ein nachheriger Zusatz von Salmiakgeist hebt diese Trübung nicht auf. Die weinsaure Mischung wird durch Schwefelwasserstoffwasser orangeroth, durch Höllesteinlösung weiss gefällt. Dieselbe verdünnte weinsaure Lösung bleibt beim Zusatze von aufgelöstem Jodkalium farblos; eine gelbe Färbung,

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

von abgeschiedenem Jod herrührend, würde auf einen Gehalt an Antimonchlorid (SbCl_5) hinweisen, welches durch Digestion mit etwas fein gepulvertem Metalle leicht beseitigt werden kann.

Spec. Gew. 1,345—1,350 (Ph. Bor., Bav., Germ.), 1,47 (Ph. Brit.).

Starres
Chlorantimon.

Die österreichische Pharmakopöe (1869) hat unter dem Namen Stibium chloratum nur das feste Präparat aufgenommen, und lässt es bereiten durch Verdunsten einer mittelst gepulverten Schwefelantimons und roher concentrirter Salzsäure gewonnenen Antimonchlorürlösung, bis eine Probe davon beim Erkalten krystallinisch erstarrt, worauf die Flüssigkeit heiss in eine tubulirte Retorte übergossen und abdestillirt werden soll. — Das Verdampfen der Antimonchlorürlösung in einer offenen Porzellanschale ist eine missliche Sache und kann in einem geschlossenen Raume nicht wohl vorgenommen werden. Besser ist es die Concentration von vornherein in einer Retorte auszuführen und die Vorlage zu wechseln, sobald etwas festes im Retortenhalse sich zeigt. Das so gewonnene Präparat ist dann jedenfalls arsenfrei, daher wohl geeignet, zur Gewinnung arsenfreier antimoniger Säure und arsenfreien Brechweinsteins zu dienen.

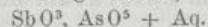
Prüfung
auf Arsen.

Uebergiesst man in einem kleinen Destillirkolben etwas von dem in der eben beschriebenen Weise gewonnenen festen antimonigen Chlorid mit nahezu der 20 fachen Menge offic. reiner Salzsäure, verbindet den Kolben mit einem Dampfabführungsrohre (Fig. 26 S. 318), giebt in den Recipienten etwas von derselben offic. reinen Salzsäure (spec. Gew. 1,124), worin man nachträglich Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen lässt, und destillirt nun von dem Inhalte des Kolbens nahezu die Hälfte ab, wobei man darauf achtet, dass das Rohr immer oberhalb der sauren Flüssigkeit ausmündet, so zeigt sich in letzterer nicht die geringste Trübung. Solche tritt aber sogleich ein, wenn man nach Beendigung des eben beschriebenen Versuchs, die abdestillirte Säure durch frische ersetzt, einen Tropfen von einer Lösung von arseniger Säure in den Kolben giebt und die Destillation wiederholt. Die vorgeschlagene schwefelwasserstoffhaltige Säure erleidet sehr bald eine reine citrongelbe Trübung.

Ph. Gall. hat ebenfalls das feste antimonige Chlorid aufgenommen und lässt es in derselben Weise wie Ph. Austr. bereiten. Ph. Gall. hat aber ausserdem auch ein flüssiges Präparat (Protochlorure d'Antimone liquide), welches durch Zerfliessenlassen der festen Verbindung innerhalb einer feuchten Atmosphäre bereitet werden soll. Das spec. Gew. solchen Präparats dürfte jedenfalls höher als 1,5 sein.

Stibium oxydatum arsenicum.

(Arsenias stibiosus. Arsensaures Antimonoxyd oder arsensaure antimonige Säure.)



Erkennung.

Weisses, lockeres, geruchloses Pulver; wird etwas davon in einem Kölbchen oder kleinen schmalen Reagircylinder über der Weingeistlampe erhitzt, so nimmt es eine gelbe Farbe an, sintert zusammen, schmilzt aber nicht, giebt etwas Feuchtigkeit aus und gleichzeitig ein weisses Sublimat; schüttet man nun auf den Rückstand im Kölbchen ein wenig scharf getrocknetes Cyankalium und erhitzt von Neuem bis zum Schmelzen, so wird metallisches Arsen aufsublimirt; nimmt man nach dem Erkalten die geschmolzene Masse mit etwas Wasser auf und giesst auf ein kleines Filter, so bleiben in letzterem kleine Kügelchen von metallischem Antimon zurück. Etwas von dem Pulver auf einem Uhrglase mit ammoniakalischer Höllesteinlösung übergossen und zerrührt, färbt sich braunroth. — In Wasser unlöslich, löslich in erwärmter Salzsäure; die Lösung trübt sich beim Zusatz von Wasser, wird aber durch Weinsäure wieder klar und dann durch Schwefelwasserstoffgas orangeroth gefällt. In gelber Schwefelammoniumflüssigkeit ist es vollständig löslich.

Das arsensaure Antimonoxyd, welches in neuerer Zeit von Frankreich als Arzneimittel empfohlen worden, wird nach H. Hager's Angabe am zweckmässigsten folgendermaassen dargestellt. Man löst in einem Kochkölbechen Brechweinstein unter Erwärmen in 6 bis 8 Th. destillirten Wassers, versetzt die 70 bis 80° C. heisse Lösung mit einer wässrigen Lösung von Arsensäure so lange als ein Niederschlag entsteht und erwärmt unter Umschütteln bis zum Aufkochen. In der Siedehitze scheidet sich der sehr weisse voluminöse Niederschlag schnell ab. Einige Tropfen der Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Arsensäure versetzt, geben den Beweis, ob die Arsensäure bereits in Ueberschuss zugesetzt ist, oder davon noch zugesetzt werden muss. Man bringt das Ganze auf ein mit destillirtem Wasser angefeuchtetes Filter und wäscht mit circa 8 Theilen oder soviel heissem destillirten Wasser nach, bis das Abtropfende in einer ammoniakalischen Bittersalzlösung keine Trübung mehr hervorbringt. Der getrocknete Niederschlag wird von 10 Th. Brechweinstein $7\frac{1}{2}$ Th. betragen (Pharm. Centralhalle. 1867. S. 309).

Darstellung.

Verschieden von vorstehendem Präparate ist das als arsenigsaures Antimonoxyd (Stibium oxydatum arseniosum s. Arseniis stibiosus) bezeichnete Präparat, welches gewonnen wird durch allmähliges Zutropfen von flüssigem antimonigen Chlorid in eine Lösung von arseniger Säure in verdünnter Kalilauge bis zum Eintritt einer sauren Reaction. Der Niederschlag besteht zwar im Wesentlichen aus arsenigsaurem Antimonoxyd, doch enthält derselbe stets Antimonoxychlorür beigemischt. Bei der Aufeinanderwirkung von fein zertheiltem metallischen Antimon (durch Reduction auf nassem Wege gewonnen) und Arsensäure findet nur eine sehr geringe wechselseitige Reaction statt. — Das Präparat ist ein weisses krystallinisches Pulver, wovon eine Probe in einem Uhrglase mit ammoniakalischer Höllensteinlösung angerührt sich zunächst gelb, dann grau färbt. In einem kleinen schmalen Reagircylinder über der Weingeistflamme erhitzt, schmilzt es leicht zu einer klaren gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer farblosen glasigen Masse erstarrt. Wird auf diesen Rückstand etwas sehr trockenes Cyankalium gegeben und dann von Neuem erhitzt, so sublimirt metallisches Arsen auf. Wasser mit dem Pulver digerirt, nimmt arsenige Säure daraus auf, und noch mehr, wenn es damit gekocht wird. Von erwärmter Salzsäure wird das Präparat leicht aufgenommen, die Flüssigkeit wird durch Wasserzusatz weiss getrübt, durch Weinsäure aber wieder klar. In letzterer Lösung bringt Schwefelwasserstoff zunächst einen gelben, dann einen orangeröthen Niederschlag hervor.

Stibium oxydatum arseniosum.

Stibium oxydatum emeticum.

(Stibium oxydatum griseum, Acidum stibiosum. Brechen-
erregendes Antimonoxyd, antimonige Säure.)

$SbO^3 = 146.$

Weisses schweres Pulver, wenn auf nassem Wege, oder feine glänzende nadelförmige Krystalle (Flores Antimonii argentei, Oxydum stibicum igneparatum Ph. Gall.), wenn durch Sublimation gewonnen. Auf der Kohle für sich allein mittelst des Löthrohres erhitzt, schmilzt es leicht und verflüchtigt sich in weissen Dämpfen; vorher mit etwas wasserleerem kohlen-sauren Natron gemengt und dann erhitzt, liefert es Metallkörner, welche, so lange sie glühen, einen weissen Rauch ausstossen, dabei aber keinen knoblauchartigen Geruch wahrnehmen lassen, welcher auf Arsengehalt hinweisen würde.* Mit Weinsäurelösung erwärmt, wird es leicht gelöst zu einer Flüssigkeit, worin Schwefelwasserstoffwasser einen orangeröthen Niederschlag veranlasst. Mit einer ammoniakalischen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd übergossen und gelind erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, färbt es sich schwarz durch Bildung von Silberoxydul. In erwärmte verdünnte Kalilauge eingetragen, wird es leicht und vollständig aufgenommen zu einer Flüssigkeit, worin Höllensteinlösung

Charakteristische Kennzeichen.

ebenfalls einen tiefschwarzen Niederschlag (Silberoxydul) bewirkt, der beim Zusatze von Salmiakgeist nicht verschwindet. Wird etwas von der alkalischen Lösung der antimonigen Säure in Schwefelwasserstoffwasser getropft, so darf kein Niederschlag entstehen (Abwesenheit von Zink- und Bleioxyd). Wird etwas von dem Präparate mit einer Auflösung von reinem kohlen-sauren Natron eine Zeitlang unter Umschütteln digerirt, die Flüssigkeit dann filtrirt, das Filtrat mit reiner Salpetersäure übersättigt und hierauf mit Höllensteinlösung geprüft, so darf keine Trübung sich zeigen, welche auf einen Rückhalt von Oxychlorür**) hinweisen würde.

Prüfung
auf Arsen-
gehalt.

*) Noch unzweifelhafter wird dies erkannt, wenn 1 Grmm. von dem Präparate in einem Destillirkölbchen mit der 20fachen Menge offic. reiner Salzsäure übergossen und hiervon in der S. 316 angegebenen Weise die Hälfte abdestillirt wird. Die vorgeschlagene schwefelwasserstoffhaltige Salzsäure darf keine gelbe Trübung erleiden.

Algorott-
pulver.

**) Diese Verbindung, nach dem Entdecker (Vittorio Algorotto, Arzt zu Verona und daselbst 1604 verstorben) gewöhnlich Algorottpulver genannt, aber ausserdem noch mit manchen andern seltsamen Namen, so Mercurius vitae, Pulvis anglicus (vgl. Buchholz's Theorie und Praxis B. 1. S. 580) s. angelicus (vgl. Kopp's Gesch. d. Ch. B. 4. S. 409) u. s. w. belegt, entsteht bei der Zersetzung von flüssigem antimonigen Chlorid (Liquor Stibii chlorati) durch Wasser. Der anfangs voluminöse amorphe Niederschlag wird innerhalb der Flüssigkeit allmählig dicht und krystallinisch. Die quantitative Zusammensetzung wechselt je nach der Menge und der Temperatur des Wassers, doch kann dem von der überstehenden Flüssigkeit getrennten Niederschlage durch Digestion mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron alles Chlor entzogen und, unter Bildung von Chlornatrium, durch Sauerstoff substituirt werden. Das Präparat ist dann etwas natronhaltig.

Stibium peroxydatum.

(Stibium oxydatum album, Acidum stibicum. Antimonsäure.)

$SbO^5 = 162.$

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Blassgelbes, wenn wasserfrei, oder rein weisses Pulver (Materia perlata), wenn wasserhaltig; geruch- und geschmacklos, beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser unverändert bleibend. In einem trockenen Reagir-cylinder über der Weingeist- oder Gasflamme erhitzt, schmilzt es nicht, letzteres giebt aber zunächst Wasser ab und wird blassgelb, dann bei weiterem stärkern Erhitzen unter Abgabe von Sauerstoff wieder weiss, in antimonsaure antimonige Säure übergehend. Mit trockenem kohlen-sauren Natron auf der Kohle mittelst des Löthrohres erhitzt, liefert es Metallkugeln, welche während des Glühens einen weissen Rauch ausgeben und nach dem Erkalten sich spröde zeigen. In Wasser unlöslich, doch wird befeuchtetes Lackmuspapier dadurch geröthet; auch von Salpeter- und Schwefelsäure wird es nicht aufgenommen. Mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und erwärmt, wird Antimonsäure zwar gelöst, immerhin aber schwierig und unvollständig, so dass die Flüssigkeit sehr lange trübe bleibt. Wird die saure Mischung in Schwefelwasserstoffwasser eingetragen, so färbt sich das Gemisch gelb und allmählig entsteht ein orange-gelber Niederschlag. Mit verdünnter Aetzkalklösung in gelinder Wärme digerirt, dann absetzen gelassen, liefert es eine Flüssigkeit, welche in Schwefelwasserstoffwasser keine Fällung veranlasst (Abwesenheit von bleiischen und zinkischen Substanzen) und in Höllensteinlösung einen grauen Niederschlag hervorruft, der beim Zusatze von Aetzammoniak verschwindet (Ab-

wesenheit von antimoniger Säure). Wird etwas von dem Präparate mit einer Lösung von reinem kohlen-sauren Natron gekocht, das Gemisch dann filtrirt, das Filtrat zunächst mit reiner Salzsäure übersättigt und darauf mit Chlorbaryumlösung geprüft, so darf keine Trübung entstehen (Abwesenheit schwefelsaurer alkalischer Erden).

Das als Antimonweiss (Spiessglanzweiss) bezeichnete und als Maler- und Anstrichfarbe empfohlene Präparat ist die oben erwähnte Verbindung von Antimon-säure mit antimoniger Säure (SbO^3 , SbO^5). Es verhält sich gegen Schwefelwasserstoffwasser, vor dem Löthrohre und gegen Säuren wie Antimonsäure, und ebenso auch gegen verdünnte Kalilauge. Wird es aber im Silbertiegel mit Aetzkali kurze Zeit geschmolzen, dann mit Wasser aufgenommen, so giebt die Flüssigkeit mit Höllesteinlösung einen schwarzen Niederschlag, welcher durch Aetzammoniak nicht vollständig verschwindet.

Spiessglanzweiss.

Stibium sulfuratum aurantiacum.

(Sulfidum stibicum, Sulfur auratum. Antimonsulfid, orangefarbenes Schwefelantimon, Goldschwefel.)

$Sb S^5 = 202.$

Sehr feines orangerotes Pulver; auf der Kohle mittelst des Löthrohres erhitzt, verbrennt es mit bläulicher Flamme und giebt einen weissen Beschlag, in einem Reagircylinder mit der 10—15fachen Menge offic. reiner Chlorwasserstoffsäure übergossen und erwärmt, giebt es unter Zurücklassung von röthlichem Schwefel Schwefelwasserstoffgas aus und eine Flüssigkeit, welche nach Austreibung allen Schwefelwasserstoffs mit Wasser verdünnt oder in Wasser getropft dieses milchigweiss färbt.

Erkennung.

a. Wasser: man übergiesst in einem Kölbchen nahehin 2 Grmm. von dem Präparate mit 60 C. C. destillirten Wassers, schüttelt tüchtig um, lässt dann absetzen und giesst die überstehende Flüssigkeit auf ein Filter — das Filtrat darf weder sauer noch alkalisch reagiren, beim Verdunsten eines Theils keinen Rückstand zurücklassen, auch bei der Prüfung mit Lösungen von salpetersaurem Baryt und salpetersaurem Silberoxyd, in beiden Fällen nach vorgängiger Ansäuerung durch einige Tropfen reiner Salpetersäure keine erhebliche Trübung erleiden.

Prüfung.

b. Saures weinsaures Natron: man giebt auf das in dem Kölbchen verbliebene Präparat 30 C. C. von einer kalt bereiteten Lösung des genannten Reagens, schüttelt eine Weile, giebt das Ganze auf ein Filter und prüft das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser — es darf keine orange Trübung eintreten, welche im Gegenfalle auf einen Gehalt an Antimonoxyd (antimonige Säure) hinweisen würde.

c. Zweifach-kohlensaures Natron: man süsst den Inhalt des Filters, sofern bei der vorhergehenden Prüfung sich kein Antimonoxyd ergeben hat, einige Male mit reinem Wasser aus, giebt dann denselben in das Kölbchen zurück und übergiesst mit einer kalt gesättigten Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron. Man digerirt eine Zeit lang ohne Erwärmung und unter öfterem Schütteln, lässt absetzen, giebt die überstehende Flüssigkeit auf das Filter zurück und versetzt das alkalische Filtrat behutsam mit reiner Salzsäure bis zur sauren Reaction — es darf keine citrongelbe Trübung und Fällung (Schwefelarsen) entstehen.

Wenn die unter b beschriebene Prüfung die Anwesenheit von Antimonoxyd ergeben hatte, so ist es vorzuziehen, anstatt des Natronsalzes, eine Auflösung von

kohlensaurem Ammon anzuwenden und damit entweder den wohl ausgesüßten Niederschlag oder auch eine neue Portion des Präparats ohne Anwendung von Wärme unter Umschütteln eine kurze Weile zu digeriren. Die filtrirte ammoniakalische Flüssigkeit wird in einem Porzellanschälchen im Wasserbade abgedunstet, das trockene Schälchen darauf mit etwas Magnesit abgerieben, dann ein wenig Cyankalium hinzugemischt und die nochmals sehr scharf getrocknete Mischung im Reduktionskölbchen (vgl. S. 14. Fig. 7) bis zum Glühen erhitzt — es darf in der Röhre oberhalb der Kugel kein Metallspiegel (metallisches Arsen) sich zeigen.

c. Aetzkali: man verdünnt den im Kölbchen verbliebenen Rückstand abermals mit 30 C. C. Wasser, erwärmt bis nahe zum Sieden und fügt tropfenweise Aetzkalilösung hinzu — es muss alles ohne Rückstand sich lösen. Gegenfalls sind fremde Einnengungen (Ziegelmehl, Eisenoxyd) vorhanden.

Stibium sulfuratum nigrum.

(Sulfidum stibiosum crystallinum. Schwarzes oder krystallinisches Schwefelantimon oder antimoniges Sulfid.)

Sb S³ = 170.

Charakteristische Kennzeichen.

Schwere schwarzgraue glänzende abfärbende krystallinische Masse von spiessigkrystallinischem Gefüge, oder, wenn gepulvert, schweres, mehr oder weniger glänzendes, je nach dem Grade der Zertheilung, schwarzes Pulver. Auf der Kohle in der Löthrohrflamme erhitzt, schmilzt es und verbrennt unter Ausstossen eines dicken weissen Rauches. Mit einem Gemisch aus trockenem kohlensauren Natron und Cyankalium in gleicher Weise behandelt, liefert es Metallkugeln, welche einen weissen Rauch ausstossen und nach dem Erkalten sich spröde zeigen. — Wird etwas von dem sehr fein zerriebenen Körper mit der 6—8fachen Menge concentrirter Salzsäure erhitzt, so wird es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, und wird die Lösung, nach Austreibung allen Schwefelwasserstoffs durch fortgesetztes Erwärmen, in Wasser getropfelt, so wird dieses reichlich milchweiss und bei nachherigem Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser orangeroth gefärbt.

Die nähere Prüfung eines zu pharmaceutischen Zwecken anzuwendenden Schwefelantimons erstreckt sich wesentlich auf die Ermittlung eines etwaigen Gehaltes an Schwefelarsen und Schwefelblei, welche in dem rohen Schwefelantimon des Handels (Antimonium crudum) selten fehlen. Die Prüfung nach beiden Richtungen geschieht gleichzeitig und damit kann auch leicht die Prüfung auf andere Metalle (Eisen, Kupfer) combinirt werden. Man verfähre zu diesem Behufe folgendermaassen:

Prüfung auf Arsengehalt.

a. Ermittlung des Arsens: man giebt 2 Grmm. von dem zum feinsten Pulver zerriebenen Schwefelantimon in einen kleinen Destillirkolben mit flachem Boden, übergiesst mit 25 Grmm. reiner Salzsäure von 1,15 spec. Gew. (= 30 % Säuregehalt), verschliesst den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stöpsel, in dessen eine Oefnung eine lange Trichteröhre, welche bis nahe auf den Boden des Kolbens reicht, in die andere der kurze Schenkel eines Dampfableitungsrohrs eingelassen ist, und lässt den äussern längern vertikalen Schenkel des letztern in eine als Recipienten dienende Vorlage oder einen weiten Reagircylinder, worin etwas offene Salzsäure enthalten ist, einmünden, so dass das Rohr in diese eintaucht (vgl. Fig. 25 u. 28). Der Recipient selbst wird mit kaltem Wasser umgeben. Man erhitzt nun den Inhalt des Kolbens ganz allmähig bis zum

Kochen und fährt damit fort, bis nahehin die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist. Gegen Ende kann das Feuer etwas gesteigert, der Recipient auch etwas tiefer, sogar bis zum Heraustreten des Rohres aus der Flüssigkeit, gesenkt werden. Ist das fragliche Schwefelantimon frei von jedem Gehalt an Arsen, so zeigt sich während der ganzen Dauer der Destillation in dem äussern vertikalen Schenkel des Dampfabführungsrohrs nicht das geringste von einem gelben Anfluge, und in dem Destillate nicht die geringste gelbe Trübung. Im Gegenfalle ist aber die erstere Erscheinung, citrongelber Beschlag im Innern des äussern vertikalen Rohres, ganz deutlich wahrnehmbar, besonders gegen das Ende, und die Flüssigkeit in dem Recipienten trübt sich anfangs weisslich, dann gelblich und nach längerer Zeit scheiden sich gelbe Flocken ab.

Ein anderes Verfahren zur Erkennung von Arsen im Schwefelantimon, welches aber nur bei Abwesenheit anderer Metalle anwendbar ist, besteht darin, dass man eine Probe von dem fraglichen Präparate mit trockenem kohlensauren Natron und Cyankalium mischt, das Gemisch zunächst sehr scharf austrocknet, darauf in ein Reductionskölbchen (S. 14, Fig. 7) einträgt und bis zum Glühen erhitzt. Bei Anwesenheit von Arsen und Abwesenheit von Metallen, welche das Arsen binden (z. B. Blei, Kupfer, Eisen, Nickel), wird in der Röhre oberhalb der Kugel ein metallisches Sublimat wahrgenommen, welches durch äussere Erhitzung leicht von einer Stelle zur andern getrieben werden kann.

b. Ermittlung des Bleies: war das zur vorhergehenden Prüfung verwandte Schwefelantimon bleihaltig, so ist bei der eben beschriebenen Behandlung mit Salzsäure das Schwefelblei in Chlorblei übergegangen und dieses scheidet sich, wenn einigermaassen erheblich, beim Erkalten des Destillationsrückstandes in Gestalt von leicht erkennbaren kleinen weissen glänzenden flachen Krystallnadeln aus, welche beim Verdünnen der Flüssigkeit mit einer verdünnten Weinsäurelösung noch mehr zunehmen.

Prüfung auf
Blei,

Das künstlich durch Zusammenschmelzen von Antimonmetall und Schwefel dargestellte Schwefelantimon enthält zuweilen eine nicht unbeträchtliche Menge unverbundenen Metalls, welches von der Salzsäure nicht gelöst wird, sondern in Gestalt metallisch glänzender Theilchen von stahlgrauer Farbe zurückbleibt. Eine Verwechslung mit den Chlorbleikryställchen ist nicht wohl möglich, auch lösen sich die letzteren in kochendem Wasser.

c. Ermittlung des Kupfers u. s. w. Die mit Weinsäurelösung verdünnte und, wenn nöthig, abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Aetzkali- oder Aetznatronlösung übersättigt und hierauf Natriumsulfhydratlösung hinzugegeben oder auch Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Bei Abwesenheit von Blei, Kupfer, Eisen bleibt das Gemisch klar und kaum gefärbt. Färbt es sich aber dunkel und entsteht allmählig ein schwarzer Niederschlag, so kann dieser Schwefelblei (und zwar jedenfalls, wenn die oben erwähnte Ausscheidung von Chlorbleikrystallen wahrgenommen wurde) sein, gleichzeitig aber auch Schwefelkupfer und Schwefeleisen enthalten. Behufs specieller Prüfung lässt man absetzen, was nur sehr allmählig geschieht, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, übergiesst den Bodensatz mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, lässt abermals absetzen, giesst ab und wiederholt dieses Aufgeben von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen noch 1—2 Mal. Man giebt nun etwas officinelle Chlorwasserstoffsäure auf den in dem Kolben verbliebenen Absatz, erwärmt gelinde durch Eintauchen des Kolbens in heisses Wasser, verdünnt dann mit Wasser, lässt absetzen und filtrirt die überstehende Flüssigkeit ab. Das Eisen ist in die saure Flüssigkeit übergegangen,

Kupfer und
Eisen.

wenn der Absatz ganz oder zum Theil aus Schwefeleisen bestand, und kann leicht durch die geeigneten Reagentien (rothes Blutlaugensalz) in dem Filtrate nachgewiesen werden. Ist der schwarze Niederschlag aber gar nicht oder nur unvollständig verschwunden, so wird zunächst durch wiederholtes Aufgeben von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen die Säure entfernt, der Rückstand dann in ein Becherglas oder Porzellanschälchen eingespült, absetzen gelassen, die Flüssigkeit so weit wie thunlich abgegossen, auf den Bodensatz etwas officinelle reine Salpetersäure gegeben und darüber im Wasserbade abgedunstet. Man nimmt den Rückstand mit heissem Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugegeben, auf, filtrirt und prüft das Filtrat zunächst mit verdünnter Schwefelsäure auf Blei, darauf, gleichviel ob eine Trübung (schwefelsaures Bleioxyd) stattgefunden oder nicht, mit Salmiakgeist auf Kupfer. Wenn bereits die Anwesenheit von Blei, in Folge der früheren Wahrnehmung von Chlorbleikrystallen, ausser Zweifel steht, so fällt die Prüfung mit verdünnter Schwefelsäure natürlicher Weise weg und man nimmt den salpetersauren Rückstand unmittelbar mit Salmiakgeist auf und filtrirt, wobei, wenn Kupfer vorhanden, ein blaues Filtrat gewonnen wird.

Stibium sulfuratum rubeum.

(Sulfidum stibiosum praecipitatum, Kermes minerale. Braunrothes antimoniges Sulfid, Mineralkermes, Karthäuserpulver.)

Charakteristische Kennzeichen.

Feines braunrothes Pulver, geruch- und geschmacklos. Auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, schmilzt es und verbrennt unter Ausstossen eines dicken weissen Rauchs und des Geruchs nach verbrennendem Schwefel; mit Zusatz einer Mischung aus wasserleerem kohlen-sauren Natron und Cyankalium in gleicher Weise behandelt, liefert es Metallkörner, welche im Glühen einen weissen Rauch ausgeben und nach dem Erkalten spröde sind. In Wasser unlöslich; in erwärmte Chlorwasserstoffsäure eingetragener, wird es unter Auftreten von Schwefelwasserstoffgas aufgenommen zu einer Flüssigkeit, welche nach Austreibung allen Schwefelwasserstoffs durch fortgesetztes Erwärmen, in Wasser gegossen eine milchweisse Mischung giebt. Ein Zusatz von Weinsäurelösung macht die Mischung wieder klar und Schwefelwasserstoffwasser fällt dieselbe nun orangeroth.

Prüfung.

a. Wasser: man übergiesst in einem Kölbchen 2—3 Grmm. von dem Präparate mit destillirtem Wasser, schüttelt eine Zeit lang, lässt dann absetzen und filtrirt die überstehende Flüssigkeit ab. Das Filtrat muss rothes und blaues Lackmuspapier unverändert lassen, auch beim Verdunsten in einem Becherglase, Silber- oder Platinschaale keinen Rückstand geben.

b. Weinsäure: man giebt auf den Rückstand im Kölbchen von Neuem reines Wasser auf, fügt etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Grmm. reine Weinsäure hinzu (oder man verdünnt den Rückstand anstatt mit Wasser, unmittelbar mit einer kalt gesättigten Lösung von saurem weinsauren Natron), schüttelt eine Weile und filtrirt abermals. Das Filtrat darf durch Schwefelwasserstoffwasser nur in geringem Maasse getrübt werden. Eine reichliche orangerothe Trübung würde auf einen bedeutenden Gehalt an brechen-erregendem Antimonoxyd (antimonige Säure) hinweisen.

In dem nach dem Verfahren von Cluzel bereiteten Mineralkermes ist die antimonige Säure ausser Verbindung mit Schwefelantimon in der Form von

antimonigsauern Natron enthalten, wie bereits vor langer Zeit von Wittstein nachgewiesen, und kann bei genauer Betrachtung des Pulvers unter dem Mikroskope als farblose glänzende Kryställchen erkannt werden. Wenn bei der Bereitung des Mineralkermes auf nassem Wege nach dem Verfahren von Cluzel nicht kohlen-saures Natron, sondern kohlen-saures Kali benutzt worden, so ist das Präparat mehrentheils frei von antimoniger Säure, da das entstehende antimonigsaurer Kali viel löslicher ist, als das Natronsalz, daher in der Flüssigkeit verbleibt. Dagegen kann solches Präparat leicht übersaures schwefelantimonigsaurer Schwefelkalium eingemengt enthalten und entwickelt in solchem Falle bei der Digestion mit verdünnter Weinsäurelösung den Geruch nach Schwefelwasserstoff. — Das Präparat der Ph. Germ. ist reich an Antimonoxyd (in chemischer Verbindung mit Schwefelantimon), wie durch obige Prüfung sich leicht nachweisen lässt und kann Schwefelarsen enthalten, wenn ursprünglich nicht arsenfreies schwarzes Schwefelantimon benutzt wurde.

c. Chlorwasserstoffsäure: 2 Gramme des Präparats werden in einem kleinen Destillirkolben mit 20 Grmm. officin. reiner Salzsäure übergossen und damit ganz in derselben Weise verfahren, wie S. 326 zur Ermittlung von Arsen im schwarzen Schwefelantimon angegeben. Die Anwesenheit von Schwefelarsen giebt sich ganz durch dieselben Erscheinungen zu erkennen, welche a. a. O. beschrieben sind. Gewöhnlich bleibt auch ein geringer bräunlicher Rückstand, welcher wesentlich aus Schwefel besteht und bei Anwesenheit von Arsen ein wenig Schwefelarsen eingehüllt enthält, wie sich leicht nachweisen lässt, wenn man, nach vorgängiger Verdünnung der salzsauren Flüssigkeit mit etwas Weinsäurelösung und Wasser, diesen Rückstand in einem kleinen Filter sammelt, zunächst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser sehr gut aussüsst, sodann aus dem durchstochenen Filter mit mässig erwärmter kohlen-saurer Ammonflüssigkeit in einen andern Reagireylinder einspült, nach kurzer Digestion die ammoniakalische Flüssigkeit wieder abfiltrirt und das Filtrat nun mit reiner Salzsäure ansäuert — es entsteht eine gelbe Trübung und allmählig ein gelber flockiger Niederschlag.

d. Natriumsulphhydrat: das weinsäurehaltige salzsaure Filtrat wird zunächst mit Aetznatronlösung bis zur alkalischen Reaction versetzt und darauf Natriumsulphhydratlösung hinzugegeben und geschüttelt (oder man macht die saure Flüssigkeit mit Aetznatronlösung alkalisch und lässt Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen) — es darf kein Niederschlag sich zeigen (Abwesenheit fremder, durch Schwefelnatrium nicht löslicher Metallverbindungen, so von Blei, Kupfer, Eisen). Gegenfalls verfährt man behufs näherer Prüfung mit dem Niederschlage wie S. 327 unter c. angegeben.

Strychnium.

(Strychnia, Strychninum. Strychnin.)



Weisses krystallinisches Pulver oder kleine prismatische Krystalle, geruchlos, von äusserst bitterem Geschmacke. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es, verbreitet sich über das Blech hin, verdampft theilweise unzersetzt, verkohlt aber zum grössten Theile und verschwindet endlich vollständig. In Aether und absolutem Weingeiste kaum löslich, in etwa 160 Th. höchstrectificirtem Weingeist und 200 Th. Amylalkohol in der Kälte löslich, viel mehr in der Wärme und noch reichlicher in Chloroform. Wird etwa 1 Decigramm. davon in einem Reagireylinder mit 20 Grmm

Charakteristische Kennzeichen.

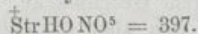
oder 20 C. C. Wasser übergossen und erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, so wird es nicht gelöst; dieses geschieht aber schnell, wenn nachträglich verdünnte Schwefelsäure hinzugetropft wird. Diese Lösung wird durch Auflösungen von Gerbsäure, Kalium-Quecksilberjodid und Jod in Jodkaliumlösung reichlich gefällt (allgemeine Reactionen für Alkaloide überhaupt), ebenso durch wässrige Pikrinsäurelösung. Dieselbe schwefelsaure Lösung wird bei einigem Ueberschuss an Säure durch aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali bis zur alkalischen Reaction nicht gefällt (nächster Unterschied von den Chinaalkaloiden), wohl aber bei nachträglichem Zusatze von Aetzkalklösung; durch mehr von diesem letzteren Fällungsmittel verschwindet der Niederschlag nicht (Unterschied von Morphin). In einem Reagireylinder mit offic. reiner Salpetersäure übergossen, wird Strychnin ohne Färbung, von conc. reiner Salpetersäure nur mit blassgrünlicher Farbe gelöst (weiterer Unterschied von Morphin und von Brucin). Auch beim Uebergiessen mit concentrirter reiner Schwefelsäure tritt keine Färbung ein (weiterer Unterschied von Brucin und von Veratrin). Wird aber zu der Lösung in conc. Schwefelsäure mittelst eines Glasstabes ein wenig von einer Lösung von chromsaurem Kali zugesetzt oder, wenn der Versuch auf einem Uhrglase geschieht, ein wenig von dem zerriebenen Salze eingestreut, so tritt alsbald von diesem letzteren aus eine blaue, bald violett werdende Färbung ein, welche endlich roth und gelblich wird (charakteristische Reaction für Strychnin, worauf J. Otto zuerst aufmerksam gemacht).

Schwefelwasserstoff-Strychnin.

Noch eine besondere Eigenthümlichkeit des Strychnins, welche bis jetzt noch an keinem andern Alkaloide beobachtet wurde, ist unlängst von A. W. Hofmann wahrgenommen worden. Vermischt man nämlich eine kalte gesättigte Lösung von Strychnin in starkem Weingeist mit einer weingeistigen Lösung von gelbem Schwefelammonium, so sieht man schon nach kurzer Zeit in der Flüssigkeit glänzende Krystallflitter entstehen, und nach 12 Stunden sind die Wandungen des Gefässes mit schönen, oft centimeterlangen Nadeln von orangerother Farbe bedeckt, welche man nach dem Abgiessen der Flüssigkeit nur mit kaltem Weingeist abspülen braucht, um sie völlig rein zu haben. Die Krystalle sind in Wasser, Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff unlöslich. Aus einer weingeistigen Lösung von Strychnin, welche 2,03 Grmm. von letzterem enthielt, wurden auf Zusetzen von weingeistigem gelbem Schwefelammonium nach 12 stündigem Stehen 2,287 Grmm. der rothen Krystalle erhalten, d. h. 87,2% der theoretischen Menge, insofern nämlich die Analyse dieselbe als eine Verbindung von 1 Molecül Strychnin (Str) mit 2 Molecülen eines nach den Verhältnissen HS^3 ($H = 1, S = 16$) zusammengesetzten Wasserstoffsulfids kennen gelehrt hatte. — Beim Uebergiessen mit conc. Schwefelsäure entfärben sich die Krystalle, und auf Zusatz von wenig Wasser scheiden sich farblose durchsichtige Oeltropfen dieses Sulfids aus, während die Lösung schwefelsaures Strychnin enthält. Nach längerer Zeit zerfallen diese Oeltropfen in Schwefelwasserstoff und Schwefel (Bericht der deutschen chem. Gesellsch. zu Berlin. 1868. S. 82).

Strychnium nitricum.

(Nitras strychnicus s. Strychninae. Salpetersaures Strychnin.)



Erkennung und

Feine, weisse, glänzende, biegsame, nadelförmige Krystalle; auf Platinblech allmählig erwärmt, sich anfangs gelb färbend, dann schmelzend und endlich vollständig verbrennend. Wird etwas von dem zerriebenen Präparate auf einem Uhrglase oder Porzellanschälchen mit dreifach-gewässerter Schwefelsäure (reine concentrirte Schwefelsäure mit dem dritten Theile

ihres Gewichts Wassers verdünnt) übergossen, mit einem Glasstabe umgerührt, ein wenig zerriebenes chromsaures Kali eingestrent und das Gefäß dann behutsam umgeschwenkt, so zeigt sich alsbald die prachtvollste Farbwandlung in blau, violett und roth. Von kaltem Wasser bedarf das Salz mehr denn das 60fache zur Lösung; um nun auch mit dieser Lösung die eben beschriebene schöne Reaction sicher hervorzurufen, versetzt man in einem schmalen Reagircylinder etwas davon mit einem Tropfen einer concentrirten Lösung von chromsaurem Kali (oder von rothem Blutlaugensalz) und lässt darauf reine conc. Schwefelsäure behutsam an den Wandungen des Glases herabfließen — die sich unten ansammelnde Schwefelsäure nimmt eine schöne blaue Färbung an. — Wird etwas von dem Präparate in einem Kechglase mit einer conc. Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt und darauf reine con. Schwefelsäure in der so eben erwähnten Weise hinzugefügt, so kommt an der Scheidegrenze zwischen beiden Flüssigkeiten eine farbige Zone zum Vorschein (Nachweis der Salpetersäure). Der Strychningehalt beträgt 84 %.

a. Wärme: man erhitzt eine kleine Probe auf Platinblech über der Weingeistlampe allmählig bis zum Glühen, es muss ohne allen Rückstand verbrennen. Eine graue oder weisse Asche würde unorganische Einmengen zu erkennen geben.

Prüfung.

b. Salpetersäure und Schwefelsäure: man übergießt in einem Reagircylinder etwas von dem Präparate mit reiner offic. Salpetersäure — es darf keine Färbung eintreten (Abwesenheit von Brucin). Auch conc. Schwefelsäure, nachträglich zugesetzt, darf keine oder höchstens eine blassgrünliche Färbung verursachen.

c. Zweifach-kohlensaures Kali: man übergießt in einem Reagircylinder etwa 1 Decigrmm. mit 6 Grmm. oder 6 C. C. destillirtem Wasser, giebt einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, schüttelt bis zur vollständigen Lösung und versetzt nun die klare Flüssigkeit mit einer wässrigen Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali — es darf keine Trübung stattfinden, welche bei sonstiger Reinheit auf eine Einmischung eines Chinaalkaloïds hinweisen würde.

In Ph. Gall. ist salpetersaures Strychnin nicht aufgenommen, wohl aber an dessen Stelle das krystallwasserhaltige schwefelsaure Salz (Sulfas strychnicus = $\text{StrHO}^{\text{SO}^3} + 7\text{HO} = 446$), welches sehr nahe 75 % Strychnin enthält, somit 9 % weniger als das krystallwasserleere salpetersaure Salz. Es ist in Wasser reichlicher löslich. Die Lösung verhält sich Reagentien gegenüber wie S. 330 von der Lösung des Strychnins in verdünnter Schwefelsäure angegeben. Vom salpetersauren Salze unterscheidet es sich durch Ausfall der Eisenvitriolreaction und durch das Gefälltwerden der wässrigen Lösung durch eine Lösung von Chlorbaryum.

Schwefels.
Strychnin.

Sulfur purum.

(Flores Sulfuris loti. Reiner Schwefel, ausgewaschene Schwefelblumen.)

S = 16.

Trockenes, feines, geruchloses, schwefelgelbes Pulver, unter dem Mikroskop als glatte Kügelchen von nicht krystallinischem Bruch erscheinend (hierdurch wesentlich vom gepulverten Schwefel unterschieden); auf glühende Kohlen gestrent, sich entzündend und mit blassblauer Flamme verbrennend unter Entwicklung des eigenthümlichen Geruchs nach bren-

Erkennung
und

nendem Schwefel (schwefelige Säure). In Schwefelkohlenstoff nur zum Theil löslich (krystallisirter Schwefel, gegenwärtig im Handel von ausgezeichneter Schönheit vorkommend, ist in Schwefelkohlenstoff rasch und vollständig löslich).

Prüfung.

a. Wasser: man übergießt in einem Setzkölbchen etwa 6 Grmm. mit 30 C. C. destillirtem Wasser, schüttelt eine Weile tüchtig um, lässt dann absetzen und filtrirt etwas von der Flüssigkeit ab — das Filtrat darf Lackmuspapier nicht röthen (was bei den unausgewaschenen Schwefelblumen stets der Fall ist), auch beim Verdunsten nichts zurücklassen.

b. Salmiakgeist: man fügt zu dem Rückstande in dem Kölbchen 4 C. C. Salmiakgeist, schüttelt abermals wohl um, erwärmt gelinde durch Eintauchen des Kölbchens in heisses Wasser, filtrirt, spült noch mit etwas reinem Wasser nach und lässt das Filtrat verdunsten. Der Rückstand darf nur unerheblich sein und auch in solchem Falle keine Spuren von Arsen enthalten. Behufs näherer Prüfung in letzter Beziehung reibt man das Schälchen mit etwas gepulvertem Magnesit ab, mischt eine geringe Menge Cyankalium zu, trocknet sehr scharf, schüttet die Mischung in eine an einem Ende zu einer Kugel ausgeblasene Reductionsröhre und erhitzt über der Weingeistlampe allmählig zum Glühen — bei vorhandenem Arsen bildet sich oberhalb der Kugel ein Metallspiegel.

c. Cyankalium: man spült aus dem durchstochenen Filter mittelst der Spritzflasche den Schwefel in das Kölbchen zurück, fügt etwa halbsoviel reines Cyankalium, als man Schwefel in Untersuchung genommen, hinzu, kocht, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit reiner Chlorwasserstoffsäure und überlässt das Gemisch durch 24 Stunden sich selbst — eine allmählig sich einstellende röthliche Trübung würde auf Selengehalt hinweisen.

d. Aetzkalilösung: man übergießt in einem Kölbchen 1 Grmm. von dem Präparate mit dem 4fachen Gewichte reiner Aetzkalilösung von 1,34 spec. Gew., fügt noch etwas Wasser zu und kocht — es muss vollständig zu einer orangegelben Flüssigkeit gelöst werden. Erdige und zinkische Einmengen würden hierbei zurückbleiben.

Sulfur praecipitatum.

(Lac Sulfuris, Magisterium Sulfuris. Gefällter Schwefel, Schwefelmilch.)

Erkennung
und

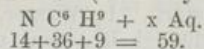
Sehr feines und zartes, blassgelblich-weisses Pulver, geschmack- und geruchlos, auf glühende Kohlen gestreut sich wie das Vorhergehende verhaltend. In Schwefelkohlenstoff rasch und vollständig löslich (mittelst Aetzkali's, anstatt Aetzkalks, bereitete Schwefelmilch ist nicht immer vollständig löslich und noch weniger Schwefelblüthe).

Prüfung.

a. Wasser: man übergießt in einem Kölbchen etwa 6 Grmm. von dem Präparate mit 30 C. C. destillirtem Wasser, schüttelt stark und anhaltend und filtrirt — das Filtrat darf weder sauer noch alkalisch reagieren, durch Kleesäurelösung keine Trübung erleiden, auch beim Verdunsten keinen Rückstand zurücklassen; gegenfalls ist es nicht hinreichend ausgewaschen.

b. Aetzammoniakflüssigkeit: } wie bei Sulfur purum.
c. Aetzkalilösung: }

Trimethylaminum. (Trimethylamin, Chenopodin.)



Klare, farblose Flüssigkeit von starkem Geruche nach Ammoniak und gleichzeitig nach Häringen. Auf Platinblech getropft und erwärmt vollständig sich verflüchtigt. Mit Wasser und Weingeist mischbar. Die wässrige Lösung in etwas wenigens von einer verdünnten Alaunlösung getropft ruft eine Trübung hervor, welche bei weiterem Zusatze der erstern Lösung wieder verschwindet. Wird etwas von der wässrigen Lösung in einem kleinen Becherglase behutsam mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und darauf im Wasserbade verdunsten gelassen, so muss der Salzlückstand in stärkstem Weingeist vollständig löslich sein, gegenfalls ist das Präparat ammoniakhaltig, liefert daher, in der angegebenen Weise behandelt, einen salmiakhaltigen Rückstand, welche Beimengung von absolutem Weingeist nicht aufgenommen wird. Wird die weingeistige Lösung des Salzlückstandes mit Platinchlorid versetzt, so entsteht ein orangefarbener krystallinischer Niederschlag, welcher zur Bestimmung des quantitativen Gehalts des wässrigen Trimethylamins an reinem Alkaloïd benutzt werden kann. Man sammelt es zu diesem Behufe in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte, stüst mit starkem Weingeist aus, trocknet und wägt. Das Gewicht durch 4,5 getheilt ergiebt die entsprechende Menge reinen Trimethylamins. Letzteres ist eine schon bei etwas über + 9° C. siedende Flüssigkeit, kann daher in solehem Zustande nicht wohl in den Handel kommen oder vorrätzig gehalten werden, sondern nur in der Form von wässriger oder weingeistiger Lösung.

Anm. Der Name Trimethylamin soll bedeuten Ammoniak, dessen drei Aequiv. Wasserstoff durch drei Aequiv. Methyl ($\text{C}^2\text{H}^3 = \text{Me}$) substituirt sind, also

$\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^3 \end{smallmatrix}$ oder NMe^3 . Der Name Chenopodin (womit übrigens auch noch eine andere, im Chenopodium album aufgefundenene feste alkaloïdische Substanz bezeichnet wird) bezieht sich auf das Vorkommen in Chenopodium olidum. Es findet sich jedoch auch in anderen Pflanzen vor und tritt ausserdem auch als Zersetzungsprodukt anderer organischer Körper auf, so bei der trockenen Destillation von Codein und Narkotin mit Kalihydrat. Man hat es häufig mit dem Propylamin ($\text{N} \begin{smallmatrix} \text{H}^2 \\ \text{C}^3\text{H}^7 \end{smallmatrix}$) verwechselt, mit dem es wohl isomer (heteromer), aber nicht identisch ist. Ebenso ist es auch mit dem Methyl-Aethylamin = $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{C}^2\text{H}^3 \\ \text{C}^4\text{H}^9 \end{smallmatrix}$ oder $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Me} \\ \text{Ac} \end{smallmatrix}$ isomer

(heteromer), dessen Siedepunkt um 9° C. höher ist. Das Propylamin siedet erst bei 50° C. Der wesentliche chemische Unterschied zwischen diesen drei isomeren Aminbasen ist aber der, dass dem Propylamin noch 3 Molecüle Aetherradicale, dem Methyl-Aethylamin dagegen nur 2, dem Trimethylamin nur 1 einverleibt werden können, wodurch dieselben in ebensoviel nicht mehr isomere Ammoniumbasen übergeführt werden. Die durch eine wässrige Lösung von Propylamin in Alaunlösung veranlasste Trübung wird durch weiteren Zusatz der erstern nicht wieder aufgehoben (weiterer Unterschied von Trimethylamin).

Ultramarin.*) (Aechtes Lasurblau, ächtes Azurblau.)

Sehr feines, feurig-blaues Pulver, von verschiedener Tiefe der Farbe und verschieden nitancirt, sehr mild im Anfühlen, geruch- und geschmacklos (nicht giftig,***) am Lichte unveränderlich, beim Erhitzen auf einem dünnen Porzellanschälchen oder in einem trockenen Reagircyylinder sich nicht verändernd (Kupferblau wird schwarz, Indigblau giebt purpurne

Charakteristische Kennzeichen.

Dämpfe, Berlinerblau wird unter Entwicklung empyreumatischer Dämpfe von alkalischer Reaction zerstört). In Wasser, Weingeist, Aether, ätherischen Oelen und ähnlichen Flüssigkeiten ganz unlöslich, beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser, ebenso mit alkalischen Flüssigkeiten (Salmiakgeist, Kalilauge, Kalkwasser u. s. w.) sich nicht verändernd; dagegen wird es durch Säuren und überhaupt saure Flüssigkeiten mehr oder weniger rasch zersetzt und entfärbt unter Auftreten von Schwefelwasserstoff, welcher am Geruche leicht zu erkennen ist, aber ohne erhebliches Aufbrausen (Abwesenheit von kohlenstoffhaltigen Verdünnungsmitteln). Als säurefest wird zuweilen solches Ultramarin bezeichnet, das der zersetzenden Einwirkung einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von Kalialaun längere Zeit oder auch dauernd widersteht und diese Eigenschaft einem Zusatze von feinertheilter Kieselsäure beim Brennen verdankt, welche Beständigkeit aber auch verdünnten freien Säuren gegenüber nicht Stich hält.

Prüfung auf
Beimengungen.

Im Handel kommt das Ultramarin in verschiedenen Sorten und zu sehr verschiedenen Preisen vor, je nach dem Farbereichthum oder, was dasselbe ist, je nach dem geringeren oder grösseren Versatze mit geschlämmtem Porzellanthon oder anderen Verdünnungsmitteln (z. B. künstlichem Schwerspath). Zur Beurtheilung dieses verschiedenen Farbereichthums reicht die einfache Anschauung nicht aus, indem es Sorten giebt, die ganz gleich aussehen und wohl auch zu gleichen Preisen verkauft werden, von denen man aber mit der einen oft eine doppelt so grosse Fläche bemalen oder bedrucken kann, als mit der andern. Bei grossem Bedarfe ist daher auch eine auf nähere Prüfung sich gründende Werthbestimmung der verschiedenen Ultramarinsorten nicht wohl zu umgehen. Ein diesem Zwecke sehr entsprechendes Prüfungsverfahren, welches sich auch durch seine Einfachheit und leichte Ausführbarkeit sehr empfiehlt, ist das von Dr. Bernheim. Es gründet sich auf die Zersetzbarkeit des Ultramarinblaus durch verdünnte Säuren und die je nach dem Farbereichthum desselben hierzu erforderliche Menge der Säure, als welche zu diesem Zwecke von Bernheim verdünnte Schwefelsäure gewählt ist. Vor Ausführung der Prüfung ist es aber jedenfalls nöthig, zunächst die Aechtheit der betreffenden Ultramarinsorte, ferner dessen Unvermischtheit mit blauen Farbmaterien anderer Art (Kobalt-, Indig- und Berlinerblau) und mit säureabsorbirenden Substanzen (kohlenstoffhaltige alkalische Erden, Magnesia, Zinkoxyd) festzustellen. Zu diesem Zwecke giesst man in ebensoviel Reagirylinder, als Farbesorten zur Prüfung vorliegen, je einige C. C. verdünnte officinelle reine Salzsäure (eine Mischung aus gleichen Volumen officineller reiner Salzsäure von 25% Säuregehalt und Wasser), erwärmt etwas durch Eintauchen der Cylinder in heisses Wasser und giebt nun je eine Messerspitze von den Farbmaterien hinzu — ist das Ultramarinblau ächt und unvermischt, so verschwindet unter Auftreten von durch den Geruch erkennbarem Schwefelwasserstoff sofort alle blaue Farbe (Kobaltblau, Indig und Berlinerblau verschwinden nicht, Kupferblau wird mit blaugrüner Farbe gelöst), und es wird kein Brausen von entweichender Kohlenstoffsäure wahrgenommen, auch darf in solchem Falle die nachträglich mit Wasser verdünnte und filtrirte salzsaure Flüssigkeit bei allmähigem Zusatze von aufgelöstem kohlenstoffhaltigen Natron bis zur alkalischen Reaction und Erwärmen keine oder doch nur eine sehr geringe Fällung erleiden (Abwesenheit von kohlenstofffreier Magnesia und kohlenstofffreiem Zinkoxyd).

Prüfung auf
Farbereichthum.

Sind die eben beschriebenen Prüfungen befriedigend ausgefallen, so kann, wenn wünschenswerth, zur vergleichenden Prüfung des Farbereichthums geschritten werden, indem man Proben von den einzelnen vorliegenden Sorten nach einander nachstehender Behandlung unterwirft. Man wägt 1 Grmm. ab, schüttet in einen etwas weiten Reagirylinder, übergiesst mit der fünffachen Menge (5 C. C.) Wasser, taucht den Cylinder in ein Gefäss, worin Wasser allmähig bis zum Kochen erhitzt wird, nimmt, sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, den Cylinder aus dem Wasser heraus und lässt aus einer in Zehntel-C. C. graduirten Tropfbürette (Fig. 1) verdünnte reine Schwefelsäure (1 Gewth. reine conc. Schwefelsäure auf 10 Gewth. Wasser) unter Umschütteln tropfenweise zufließen. Als bald tritt Schwefelwasserstoffentwicklung ein und die blaue Farbe nimmt ab, bis sie endlich in die grau-

weisse oder röthlichweisse übergegangen ist. Anfangs kann das Zutropfen der Säure etwas rasch geschehen, gegen das Ende aber jedenfalls langsam und in Zwischenräumen, um jeden Ueberschuss möglichst zu vermeiden. Um die Einwirkung zu beschleunigen, taucht man den Cylinder von Zeit zu Zeit in das heisse Wasser. Man notirt endlich, wie viel Volumtheile von der Säure verbraucht worden sind und schreitet zur gleichen Prüfung einer zweiten Sorte von dem Farbmaterial u. s. w. Der Farbreichthum der einzelnen Sorten steht nahehin in demselben Verhältnisse wie die zur Zerstörung der Farbe erforderlichen Säuremengen. Hätte man also bei der einen Probe 30 Zehntel-C. C. Säure verbraucht, bei einer andern nur 25, so geht daraus hervor, dass der Farbreichthum dieser beiden Ultramarinsorten sich zu einander verhalten, wie $3:2\frac{1}{2}$.

Eine andere Methode der Werthbestimmung verschiedener Ultramarinsorten ist mehr praktischer Art und hat zunächst die Ermittlung der Färbekraft oder, was dasselbe ist, deren Verdünnungsfähigkeit um eine und dieselbe Farbennüance zu erreichen, zum Zwecke. Als Maassstab zur vergleichenden Werthbestimmung bereitet man sich eine innige Mischung aus 1 Gewth. einer beliebigen guten Sorte von Ultramarin und 10 Gewth. durch Fällung bereiteten schwefelsauren Baryts (Blanc fixe) und prüft hierauf, wieviel gleiche Gewth. (1 Grmm.) von den fraglichen Ultramarinsorten von dem genannten Verdünnungsmittel zugemischt werden können, um dieselbe Nüance zu erreichen. Das Mischen geschieht in einer kleinen flachen glasierten Porzellanschale mittelst einer kleinen Porzellanpistille, ohne Reiben, und das Verdünnungsmittel wird portionsweise von einer abgewogenen Menge desselben entnommen. Behufs des Vergleiches wird eine kleine Probe von der maassgebenden Mischung auf einem weissen Kartenblatte mit einem Hornspatel oder einer Messerklinge sanft geebnet, darauf von der zu vergleichenden Mischung etwas auf ein zweites Kartenblatt gebracht, in gleicher Weise behandelt und dicht neben die Musterprobe gehalten. Ist die richtige Nüance erreicht, so bestimmt man das Gewicht des Verdünnungsmittels. Je nachdem nun dieses mehr oder weniger als das Zehnfache beträgt, ist auch die Färbekraft der Probe in demselben Verhältnisse grösser oder geringer als die des Musters. In gleicher Weise wird nun die Prüfung der übrigen Sorten ausgeführt.

Nach diesen Prüfungen kann es sich in gewissen Fällen noch darum handeln, die Güte eines Ultramarins oder mehrerer Sorten desselben in Bezug auf Widerstandsfähigkeit Alaunlösung gegenüber festzustellen. Man bringe zu diesem Behufe von den nach dem so eben beschriebenen Verfahren gewonnenen einzelnen Mischungen von gleicher Farbentiefe je 1 Decigrmm. in einzelne Reagirylinder, bezeichne jeden Cylinder genau mit dem Wahrzeichen der genommenen Sorte, giesse je 3 oder 5 Gramme Alaunlösung (1 Alaun auf 12 Wasser) auf, schüttele und stelle die sämtlichen Gläser gleichzeitig in ein Gefäss mit heissem Wasser — nach Minuten und Stunden kann man das fortschreitende Erbleichen der blauen Farbe erkennen und hieraus leicht die grössere oder geringere Widerstandsfähigkeit der einzelnen Ultramarinsorten beurtheilen. Selbstverständlich muss auch hier die oben beschriebene allgemeine Prüfung mit verdünnter Salzsäure vorgehen.

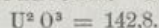
*) Der ehemals von jenseits des Meeres (ultra mare, daher der Name) besonders aus China und Tibet, nach Europa gebrachte Lasurstein (Lapis Lazuli) war ursprünglich das Material, woraus durch eine ziemlich umständliche Behandlung das Ultramarin gewonnen wurde. Gegenwärtig wird es in Frankreich und Deutschland in sehr grossen Maassstabe künstlich dargestellt. In Betreff der wesentlichen Bestandtheile des Ultramarins herrscht kein Zweifel mehr, es sind: Kieselsäure, Thonerde, Natrium, Sauerstoff und Schwefel; Eisen und Kalk sind nur zufällige Einnengungen. Hinsichtlich der chemischen Constitution, d. h. über die Art und Weise, wie die genannten Stoffe mit einander vereinigt und untereinander zu näheren Verbindungen vertheilt sind, hat man aber bis jetzt noch keine allgemeingültige Ansicht aufstellen können. — Der grüne Ultramarin hat dieselben Bestandtheile wie der blaue, und nur im Schwefelgehalte oder vielmehr in dem Verbindungszustande desselben scheint eine Verschiedenheit zu herrschen. Gegen Reagentien verhält er sich dem blauen ähnlich, steht aber als Farbmaterial dem letzteren an Werth weit nach.

**) Wenn nämlich nicht und frei von absichtlichen oder zufälligen schädlichen Beimengungen. Als eine solche sehr zufällige Verunreinigung dürfte wohl der

Arsengehalt zu bezeichnen sein, welchen Reinsch in einer Sorte ächten Ultramarins gefunden (Jahrb. für Pharm. XVI. 142).

Uranium oxydatum flavum.

(Oxydum s. Acidum uranicum. Uranoxyd oder Uransäure.)



Erkennung
und

Das reine Uranoxyd, durch Erhitzen des entwässerten Salpetersäuresalzes bei 250° C. gewonnen, ist ein röthlichgelbes Pulver, dessen Farbe durch stärkeres Glühen unter Verlust von Sauerstoff in schwarz übergeht. Das Uranoxyd des Handels oder das sogenannte Urangelb, welches durch Fällung einer wässrigen Uranoxydsalzlösung mittelst eines Alkalis gewonnen wird, enthält stets von dem zur Fällung angewandten Alkali; es ist Uranoxyd-Kali oder Uranoxyd-Natron, deren orangegelbe Farbe durch Glühen rothgelb, aber nicht schwarz wird. Letzteres ist aber mit dem mittelst Ammoniaks erzeugten Niederschlage (Uranoxyd-Ammon oder uransaures Ammon) der Fall, welcher beim Glühen auch Ammoniak, durch den Geruch erkennbar, ausgiebt.

Charakteri-
stisches Ver-
halten.

Das eine und das andere Präparat ist in verdünnter Schwefelsäure mit gelber Farbe, mehrentheils unter Entwicklung von Kohlensäure, vollständig löslich (Abwesenheit von Blei- und Erdsalzen); die Lösung wird durch kohlenensaures Alkali gefällt, der Niederschlag von einem Ueberschusse von kohlensaurem Alkali gelöst (Abwesenheit von Thonerde-, Magnesia- und anderweitigen Metallverbindungen); in solchen alkalischen Lösungen rufen ätzende Alkalien abermals gelbe Niederschläge von uransaurem Alkali hervor (charakteristisches Kennzeichen für Uranoxyd). Die saure Uranoxydlösung wird durch Schwefelwasserstoff weder bald, noch nach längerer Zeit gefällt; entsteht jedoch nach längerer Zeit ein gelber Niederschlag, so weist dieser auf einen Gehalt an Arsensäure hin. Dieselbe saure Lösung wird durch Lösungen von Gerbsäure und gelbem Blutlaugensalz rothbraun gefällt (weitere charakteristische Eigenthümlichkeit des Uranoxyds). Wird in die saure Lösung ein Abschnitzel von Zinkblech gelegt, so geht die gelbe Farbe allmählig in eine grüne über. — Glasflüsse werden durch Uranoxyd eigenthümlich grünlichgelb gefärbt, daher dessen Anwendung bei der Fabrication farbigen Glases; auch gründet sich hierauf die Erkennung des Uranoxyds auf trockenem Wege. Wird nämlich zu einer auf dem Oehre des Platindrahts aufgeschmolzenen Probe von Phosphorsalz ein wenig von Uranoxyd gebracht und die Perle von Neuem in der äussern Flamme erhitzt, so wird das Oxyd zum klaren gelben Glase gelöst, welches bei der Abkühlung gelbgrün wird. In der innern Flamme wird das Glas schön grün und bei der Abkühlung noch schöner und reiner grün.

Essigsäures
Uranoxyd.

Eine Lösung von essigsäurem Uranoxyd, gleichviel das einfache Salz ($U^2O^3, \text{Ac } 2HO$) oder das ammonhaltige ($AmO \ 2U^2O^3 \ 3\text{Ac } 6HO$) oder das natronhaltige ($NaO \ 2U^2O^3 \ 3\text{Ac}$) Doppelsalz, ist ein treffliches Reagens zur Erkennung und quantitativen Bestimmung von Phosphorsäure in solchen Lösungen, welche freie Mineralsäuren enthalten und, ohne Fällung zu erleiden, durch Ammon nicht neutralisirt werden können, für welche daher ammoniakalische Bittersalzlösung nicht unmittelbar anwendbar ist. Wird nämlich eine solche Lösung (so z. B. eine Lösung von phosphorsaurem Kalk in Salzsäure oder Salpetersäure) zunächst mit essigsaurer Ammonflüssigkeit oder essigsaurer Natronlösung versetzt, so geht die lösende Mineralsäure an das Alkali über, und an deren Stelle tritt freie Essigsäure auf, welche das Phosphorsäuresalz ebenfalls in Auflösung erhält, aber, der

freien Mineralsäure unähnlich, die Ausfällung von phosphorsaurem Uranoxyd oder phosphorsaurem Uranoxyd-Ammon nicht verhindert. Der letztere Niederschlag ($\text{AmO } 2\text{U}^2\text{O}^3, \text{PO}^5 + \text{Aq.}$) ist gelblichweiss, von etwas schleimiger Beschaffenheit, in Wasser und freier Essigsäure unlöslich, aber löslich in Mineralsäure. Wird zu einer solchen Lösung ein hinreichender Ueberschuss von essigsaurer Ammonflüssigkeit zugefügt und die Mischung erwärmt, so scheidet sich die Verbindung vollständig wieder ab. Bei quantitativen Untersuchungen wird der Niederschlag nach vorgängigem Erhitzen der Mischung bis zum Kochen durch Absetzenlassen und Abgiessen, wiederholtes Aufgeben von kochendem Wasser u. s. w. gewaschen. Setzt man der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, nachdem sie sich etwas abgekühlt hat, einige Tropfen Chloroform zu und schüttelt, so setzt sich alsdann der Niederschlag leichter ab, als ohne diesen Zusatz. Wird der gut ausgewaschene Niederschlag getrocknet und dann gegliht, so besteht der eigelbe Rückstand aus pyrophosphorsaurem Uranoxyd ($2\text{U}^2\text{O}^3, \text{PO}^5 = 356,6$), wovon folglich nahehin $\frac{1}{5}$ als Phosphorsäure zu berechnen.

*Phosphor-
saurer Uran-
oxyd.*

Zur Ausführung maassanalytischer Prüfung eignet sich das wasserleere natronhaltige Doppelsalz ($\text{NaO } 2\text{U}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{Ac} = 469,6^*)$ am besten. Man löst 3,31 Grmm. davon in Wasser auf und verdünnt die Auflösung auf 100 C. C. Jedes C. C. von dieser Lösung entspricht 5 Milligrmm. wasserleerer Phosphorsäure, was schliesslich noch unter Anwendung eines bestimmten Maasses einer titrirten Lösung von bei 100° C. getrockneter phosphorsaurer Ammon-Magnesia ($\text{AmO } 2\text{MgO}, \text{PO}^5 \cdot 2\text{HO} = 155$) in verdünnter Salzsäure, nach vorgängigem Zusatze von essigsaurer Ammonflüssigkeit, controlirt werden kann (3,31 Grmm. des Uransalzes entsprechen 1,0926 Grmm. des genannten Phosphorsäuresalzes). Um bei Ausführung des Versuches die Grenze der Reaction wahrzunehmen, d. h. um den Zeitpunkt zu erkennen, wo mit dem Zutropfen der Uransalzlösung zu der phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit einzuhalten, benutzt man eine stark verdünnte Lösung von gelbem Blutlaugensalz, welche auf das in Wasser suspendirte phosphorsaure Uranoxyd-Ammon nicht reagirt, wohl aber überschüssiges essigsaurer Uranoxyd sofort mit grosser Empfindlichkeit anzeigt durch Bildung eines rothbraunen Niederschlages von Uran-Eisencyanür. Man verbreitet auf einem weissen Teller mehrere Tropfen von der verdünnten Lösung des Reagens, giebt von Zeit zu Zeit nebenan mittelst des Rührstabes einen Tropfen von der Mischung und lässt beide in einander fliessen — bei dem geringsten Ueberschusse des Reagens zeigt sich an der Berührungsstelle eine deutliche, scharf begrenzte braune Zone.

*Titrirte
Uranlösung.*

*) Man erhält dieses Salz leicht, indem man käufliches Uranoxyd in heisser verdünnter Schwefelsäure löst, die filtrirte Lösung durch Verdunsten concentrirt und hierauf mit einem Uebermaasse von einer concentrirten Lösung von essigsauerm Natron versetzt. Es entsteht sofort ein krystallinischer gelber Niederschlag von essigsauerm Uranoxydnatron, welcher in einer Lösung von essigsauerm Natron nicht löslich ist. Man sammelt nach einiger Zeit den Niederschlag in einem Filter, entfernt das schwefelsaure Natron durch wiederholtes Aufgiessen einer Auflösung von essigsauerm Natron, löst dann in heissem Wasser auf und lässt krystallisiren. — Auch das als Glührückstand gewonnene phosphorsaure Uranoxyd lässt sich leicht in das essigsaurer Doppelsalz zurückzuführen, wenn man solches heiss in Salzsäure oder Salpetersäure löst, die Lösung darauf mit einem Uebermaasse von Eisenchloridlösung versetzt, die Mischung dann durch kohlen-saures Natron in Ueberschuss ausfällt (E. Reichardt). Die Phosphorsäure fällt hierbei mit Eisenoxyd verbunden nieder, während das Uranoxyd in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt und daraus durch Aetznatronflüssigkeit ausgefällt wird. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird in Essigsäure gelöst und aus der concentr. Lösung durch Krystallisation das betreffende Salz gewonnen.

*Essigsaurer
Uranoxyd-
Natron.*

Urea. (Harnstoff.)

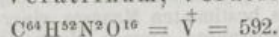


Klare, farblose, prismatische Krystalle oder grössere und kleinere Bruchstücke von solchen, geruchlos, von kühlend-salzigem Geschmacke. Wird eine Probe davon auf Platinblech über der Weingeistflamme erhitzt, so tritt zunächst Schmelzung ein, dann starkes Aufschäumen, Auftreten ammoniakalischer Dämpfe, und endlich verschwindet alles vollständig. In

Urea. Wasser reichlich löslich; die Lösung ist neutral, bringt beim Eintröpfeln in stärksten Weingeist keine Trübung hervor, auch findet eine solche nicht statt, wenn zu dieser geistigen Mischung nachträglich noch Aether zugefügt wird. Wird etwas von der concentrirten wässerigen Lösung mit einem Uebermaasse von farbloser concentrirter Salpetersäure (1,4) versetzt, so entsteht allmählig ein Niederschlag von weissen, glänzenden, schuppigen Krystallen (salpetersaurer Harnstoff = $\overset{+}{U}rHONO^5$). Aehnlich verhält sich eine concentrirte Lösung von Oxalsäure. Wird die Harnstofflösung, anstatt in farblose concentrirte Salpetersäure, in eine frischbereitete Mischung aus rauchender rother Salpetersäure (untersalpetersäurehaltige Salpetersäure) und Wasser eingetragen, so tritt sofort heftige Gasentwicklung (Kohlensäuregas und Stickgas) ein.

Veratrium.

(Veratria, Veratrinum, Veratrina. Veratrin.)



Charakteristische Kennzeichen.

Weisses, mehrentheils zu kleinen Massen zusammengebackenes Pulver, oder kleine, verwittrte, prismatische Krystalle, bei unvorsichtiger Handhabung heftiges Niesen erregend. Beim Erhitzen auf Platinblech schmelzend und endlich ohne allen Rückstand verbrennend. In Weingeist, Aether und Chloroform reichlich löslich, weniger in Amylalkohol. In reinem Wasser sehr wenig löslich, dagegen in reichlicher Menge und vollständig beim Zusatze von verdünnter Säure. Diese Lösung schmeckt brennend scharf, nicht bitter, wird durch Lösungen von Gerbsäure und Kalium-Quecksilberjodid weiss, durch Jodlösung braun gefällt; durch Aetzammoniak und verdünnte Aetzkalklösung weiss getrübt und gefällt; der letztere Niederschlag wird von einem Uebermaasse von Alkali nicht aufgenommen, wohl aber durch Weingeist, Aether und Chloroform. Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali trübt bei ursprünglich vorhandenem Ueberschusse an Säure die Veratrinlösung nicht; beim Erwärmen, ebenso beim Zusatze von Ammoniak, tritt aber sogleich Trübung ein. Platinchloridlösung fällt die unverdünnte, nicht aber die etwas verdünnte saure Veratrinlösung; Goldchloridlösung ruft aber auch in letzterem Falle eine Fällung hervor, der Niederschlag ist gelblichweiss und bäckt nicht zusammen. — Concentrirte reine Schwefelsäure zu Veratrinlösung rasch zugegossen, so dass Erwärmung eintritt, bewirkt eine kirschrothe Färbung, welche langdauernd ist; ähnlich wirkt Salzsäure bei längerem Erwärmen, nur weniger intensiv (beide Reactionen, in dieser und in der nachstehenden Weise hervorgerufen, sind für Veratrin besonders charakteristisch). Concentrirte Schwefelsäure, welche mit $\frac{1}{3}$ Wasser verdünnt ist, färbt Veratrinlösung nicht, auch nicht bei nachherigem Zusatze von wenig chromsaurem Kali, wohl aber wenn die Mischung nachträglich erwärmt wird, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser. Auf einem Uhrglase oder in einem Keilglase mit reiner conc. Schwefelsäure übergossen und mittelst eines Glasstabes gemischt, wird pulveriges Veratrin gelöst zu einer Flüssigkeit, deren anfangs hellgelbe Farbe allmählig dunkelgelb, gelbroth, dann kirschroth und nach längerer Zeit tiefviolett wird. Mit einem Uebermaasse von offic. reiner Salzsäure übergossen, wird Veratrin gelöst zu einer Flüssigkeit, welche beim Erwärmen allmählig die Farbe einer Lösung von über-

mangansaurem Kali annimmt. Officinelle Salpetersäure veranlasst keine auffallende Färbung.

Aus der Gesamtheit dieser Erscheinungen geht hinreichend die Identität und Reinheit eines käuflichen Veratrins hervor.

Vitrum solubile. (Lösliches Glas, Wasserglas.)

Mit diesem Namen werden bestimmte in Wasser lösliche Verbindungen von Kieselsäure mit Kali (Kaliwasserglas) oder Natron (Natronwasserglas) oder beiden zugleich (Kali-Natronwasserglas) bezeichnet, welche von N. Fuchs zuerst dargestellt und rücksichtlich ihrer Eigenschaften und Anwendbarkeit kennen gelehrt, seit einer Reihe von Jahren eine vielseitige technische Anwendung gefunden haben. Sie werden im grossen Maassstabe fabricirt und zwar sowohl auf trockenem Wege durch Zusammenschmelzen von entwässerten kohlen-sauren Alkalien mit Quarzpulver und einem Zusatze von Kohlenpulver, um die Entkohlen-säuerung des Alkali's zu erleichtern, als auch auf nassem Wege durch Erhitzen wässriger Lösungen entkohlen-säuerter Alkalien mit gemahlenem Kieselsinter und Kieselguhr (Kieselsäureabsätze aus Wasser), Infusorienerde (verkieselte Ueberreste abgestorbener Infusorien), Feuersteinpulver, in letzterem Falle unter hohem Drucke, und kommen im Handel theils fest, theils flüssig (in wässriger Lösung) vor. Das feste Wasserglas stellt eine weisse, weiss-graue, gelbliche, gelblichgrünliche oder auch schwärzlich graue, harte und spröde, opake Masse oder, wenn gemahlen, ein ähnlich farbiges Pulver dar. In letzterem Zustande wird es von kaltem Wasser nur sehr langsam, von kochendem dagegen schnell und sehr reichlich aufgenommen (je geringer der Rückstand, mehrentheils grobes Quarzpulver, desto besser das Präparat). Eine Lösung, deren spec. Gew. = 1,27 (33° Baumé, daher die Bezeichnung 33grädiges flüssiges Wasserglas), enthält $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts an festem Salze; ein Gemisch aus 2 Theilen dieser Lösung mit 1 Th. Wasser hat ein spec. Gew. = 1,25 (29° B.), mit gleichviel Wasser ein spec. Gew. = 1,19 (23° B.), mit der doppelten Menge Wasser ein spec. Gew. = 1,13 (16° B.). Ausserdem kommt auch eine syropsdicke 66grädige (spec. Gew. = 1,85) Wasserglaslösung in dem Handel vor, welche gegen 66 % trockenes Wasserglas enthält.

Das flüssige Wasserglas ist in neuester Zeit in der Chirurgie als Verbandmittel in Anwendung gekommen und aus diesem Grunde auch von der jüngsten österreichischen Pharmakopöe unter dem Namen *Natrium silicicum* (der Beisatz *solutum* fehlt) aufgenommen worden. Dessen spec. Gewicht soll = 1,4 sein und dasselbe kein freies Natron enthalten, was daran zu erkennen, dass es mit Weingeist von 90 % bis zu $\frac{1}{4}$ seines Gewichts gemischt einen Niederschlag giebt. Ist dies nun nicht der Fall, so muss ein derartiges fehlerhaftes Präparat durch Kochen mit frisch gefällter Kieselsäure verbessert werden.

Die Wasserglaslösungen erscheinen gewöhnlich etwas trübe und opalisirend, schmecken und reagiren alkalisch, werden durch Säuren gallertartig gefällt. Selbst Kohlensäure bringt allmählig eine ähnliche Wirkung hervor, daher auch das flüssige Wasserglas in mit Korkstöpseln, welche mit Paraffin getränkt sind, oder auch mit Kautschuckstöpseln (nicht Glasstöpseln) gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden muss.

Ausser mittelst des Aräometers kann flüssiges Wasserglas auch auf nachstehende einfache und sichere Weise auf seinen Gehalt an reinem Wasserglase geprüft werden. Man giebt zu 3 Volumth. des flüssigen Präparats 1 Volumth. Weingeist

Charakteristische Kennzeichen.

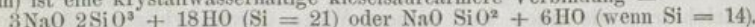
Natrium silicicum solutum.

Prüfung.

von 90 %, verschliesst das Gefäss, schüttelt und stellt die Mischung durch einige Tage ruhig bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich der anfangs gallertartige Niederschlag als dichte Masse zu Boden gesetzt. Man giesst die klare Flüssigkeit ab, bringt den Bodensatz auf ein Filter, wäscht mit verdünntem Weingeist aus, presst zwischen Fliesspapier, trocknet dann scharf aus und wägt. Die trockene Verbindung ist in kochendem Wasser leicht und vollständig wieder löslich. — Wird ein bestimmtes Gewicht von einer Wasserglaslösung zunächst mit Wasser verdünnt, darauf in einer Porzellanschale mit einem Uebermaasse von Salzsäure versetzt, das Gemisch im Wasserbade eingetrocknet und der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen, so bleibt die Kieselsäure als weisses Pulver zurück, kann dann gesammelt, ausgesüsst, getrocknet, gegläht und endlich gewogen werden. Die Alkalien sind als Chlormetalle in die Lösung übergegangen und können mittelst der geeigneten Reagentien (Flammenfärbung, saures weinsaures Natron) der Art nach erkannt werden. — Die quantitative Zusammensetzung des Wasserglases entspricht sehr nahe den Verhältnissen $2MO \cdot 5SiO_3$, in welcher Formel M ein Aeq. Alkalimetall bedeutet und Si = 21 ist.

*Natrum
silicicum
crystallis.*

Das krystallisirte kieselsaure Natron (*Natrum silicicum crystallisatum*) ist eine krystallwasserhaltige kieselsäureärmere Verbindung =



Es bildet grosse, wasserklare, prismatische Krystalle, ist in Wasser leicht löslich zu einer Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt und durch Säure gallertartig gefällt wird. — Die entsprechende Kaliverbindung krystallisirt nicht; deren Lösung, welche als Reagens, um Phosphorsäure von Thonerde zu trennen, benutzt wird, führt auch den Namen Kieselflüssigkeit (*Liquor silicis*).

Zincum. (Zink, Spiauter.)

Zn = 32,6.

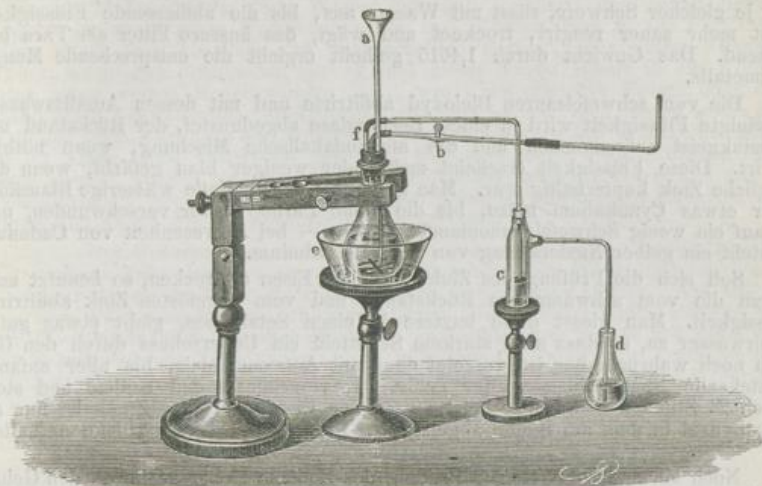
*Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.*

Bläulich-grauweisses Schwermetall (spec. Gewicht = 6,9—7,3) von strahlig-blättrigem Gefüge, brüchig, aber nicht pulverisirbar, ziemlich leicht schmelzbar (etwas über 400° C.); wird ein Bruchstückchen davon auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, so verbrennt es mit hellleuchtender grünlicher Flamme zu Zinkoxyd. Von verdünnter Salpetersäure (offic. reine Salpetersäure mit gleichviel Wasser verdünnt) wird Zink mit Heftigkeit angegriffen und als salpetersaures Zinkoxyd aufgelöst, mehrtheils mit Zurücklassung einer schwarzen schwammigen Masse (wesentlich aus Blei mit Spuren von Cadmium, Kupfer, Arsen und Kohle bestehend), besonders wenn gewöhnliches Handelszink und dieses etwas in Ueberschuss genommen worden, so dass, nachdem alle freie Säure absorhirt ist, noch etwas Zink ungelöst zurückbleibt (etwa 1 Gewth. Zink auf 8 Gewth. offic. reiner Salpetersäure von 1,18 spec. Gew.) Die abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos, wird durch Wasser nicht getrübt, ebenso auch nicht durch verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure, wohl aber durch Aetzammoniakflüssigkeit, welche bei allmählichem Zusatze einen weissen Niederschlag veranlasst, der bei weiterem Zusatze wieder verschwindet (bleibt hierbei etwas wenig von einem rostfarbenen Bodensatze ungelöst, so ist dieser Eisenoxyd und rührt von einem Eisengehalt des Zinks her). Die klar gebliebene oder, wenn nöthig, klar filtrirte ammoniakalische Mischung erleidet bei Hinzugabe von Aetzkalklösung keine Fällung, wird aber durch Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammoniumflüssigkeit sogleich weiss gefällt (wesentliches Kennzeichen des Zinks). — Auch verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure bewirken unter Entwicklung von Wasserstoffgas eine rasche Lösung des Zinks. — Bei Anwendung metallischen Zinks zur Ausfällung von Zinn und Antimon aus saurer Lösung muss solches ohne allen Rückstand in Salzsäure löslich sein.

Das Zink des Grosshandels ist, wie schon angedeutet, niemals chemisch rein, sondern enthält stets grössere oder geringere Mengen fremder Metalle, besonders Blei und Eisen, dann Cadmium, Kupfer und Arsen. Soll Zink nach diesen verschiedenen Richtungen hin geprüft werden, so kann man zu diesem Zwecke folgendermaassen verfahren: Man bringt 25 Grmm. von dem fraglichen Zink in einen Setzkolben von passender Grösse, verschliesst den Kolben mit einem dreifach tubulirten Kautschuckstöpsel, welcher, wie es Fig. 27 darstellt, beschickt ist

Handelszink
und dessen
Prüfung

Fig. 27.



(in beide Gasausführungsröhren ist nahe an der hintern Biegung etwas Baumwolle lose eingeschoben, um etwa aufgespritzte Flüssigkeit zurückzuhalten) und setzt denselben in eine weite Schale, welche kaltes Wasser enthält. Durch die Trichter-röhre a, welche bis zum Zink hinabreicht, giesst man zunächst soviel Wasser ein, dass das Ende der Röhre eintaucht, und darauf allmählig eine erkaltete Mischung aus 38 Grmm. reiner conc. Schwefelsäure und dreimal soviel Wasser. Der Hahn b ist geschlossen, das Gasausführungrohr leitet das auftretende Wasserstoffgas zunächst durch eine sehr verdünnte Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd (c um allen Schwefelwasserstoff, von einem etwaigen Schwefelgehalt des Zinks herrührend, zurückzuhalten), woraus es weiter in eine sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd übergeht. Nachdem alle Säure eingetragen, das entweichende Wasserstoffgas auch eine Zeit lang durch die Silberlösung hindurchgeströmt ist, öffnet man den Hahn des Rohres b, dessen äusseres Ende nach oben gebogen und in eine feine offene Spitze ausgezogen ist, und zündet das austretende Gas an, wobei man jedoch den Hahn so regulirt, dass die Flamme nur sehr klein sich zeigt. Bei Vorhandensein von Arsen im Zink ist dem auftretenden Wasserstoffgase Arsenwasserstoff beigemischt, welcher bewirkt, dass die Silberlösung allmählig sich schwärzt, durch Abscheidung von metallischem Silber, während arsenige Säure in die Flüssigkeit übergeht. Das Wasserstoffgasflämmchen erscheint ferner bläulich gefärbt und setzt auf eine darüber gehaltene Porzellanplatte einen grauschwarzen Anflug von metallischem Arsen ab. Man verschliesst den Hahn von Neuem und überlässt den Apparat sich selbst, bis alle Gasentwicklung aufgehört. Man nimmt nun den Apparat auseinander, giesst die Zinklösung auf ein Filter, spült auch alle abgeschiedene schwammige Masse durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser in dasselbe ein, das ungelöste Zink in dem Kolben zurücklassend. Dieses und den Inhalt des Filters süsst man solange mit Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet und Chlorbaryumlösung nicht mehr trübt. Ist dieses erreicht, so bringt man sowohl das wenige ungelöste Zink, als auch den schwammigen Inhalt des Filters in eine Porzellanschale und giebt offic.

auf Arsen,

- auf Blei, reine Salpetersäure hinzu. Man erwärmt bis ungeachtet des Ueberschusses an Salpetersäure eine Einwirkung nicht mehr stattfindet und verdünnt dann mit Wasser. Ein schwarzer Rückstand kann kaum etwas anderes sein als Kohle. Man filtrirt ab, giebt das Filtrat in die gereinigte Porzellanschale zurück, fügt nahehin 12 Gramme officinelle verdünnte reine Schwefelsäure hinzu und lässt in gelinder Wärme bis zur Trockene verdunsten. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf. Ein ungelöst bleibendes weisses Pulver ist schwefelsaures Bleioxyd und kann zur quantitativen Bestimmung des Bleigehaltes im betreffenden Zink benutzt werden. Zu diesem Behufe sammelt man dasselbe in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere, süsst mit Wasser aus, bis die abfliessende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, trocknet und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Das Gewicht durch 1,4615 getheilt ergibt die entsprechende Menge Bleimetalls.
- Kupfer, Cadmium und Die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte und mit dessen Aussüßwasser vereinigte Flüssigkeit wird in einem Becherglase abgedunstet, der Rückstand mit Salmiakgeist aufgenommen und die ammoniakalische Mischung, wenn nöthig, filtrirt. Diese Flüssigkeit erscheint mehr oder weniger blau gefärbt, wenn das fragliche Zink kupferhaltig war. Man giebt in solchem Falle wässrige Blausäure oder etwas Cyankalium hinzu, bis die blaue Farbe wieder verschwunden, und darauf ein wenig Schwefelammoniumflüssigkeit — bei Anwesenheit von Cadmium entsteht ein gelber Niederschlag von Schwefelcadmium.
- Eisen, Soll sich die Prüfung des Zinks auch auf Eisen erstrecken, so benutzt man hierzu die vom schwammigen Rückstande und vom ungelösten Zink abfiltrirte Flüssigkeit. Man giesst diese letztere in einen Setzkolben, giebt etwas gutes Chlorwasser zu, so dass nach starkem Schütteln ein Ueberschuss durch den Geruch noch wahrnehmbar ist, versetzt dann mit Aetzammoniak, bis aller anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst ist, verschliesst den Kolben und stellt durch 24 Stunden und länger bei Seite. Aller Eisengehalt des Zinks ist nun als Oxydhydrat in dem am Boden abgelagerten rostfarbenen Niederschlage enthalten.
- Anderweitige Prüfung, Noch ein anderer Weg zur Prüfung des Zinks, welcher gestattet, den Gehalt an Arsen ebenso unzweifelhaft zu erkennen und auch quantitativ zu bestimmen, ist folgender. Man übergiesst in einem Setzkolben 10 Grmm. oder auch mehr von dem fraglichen Zink mit der 10fachen Menge offic. reiner Salpetersäure (spec. Gew. = 1,18) welche man vorher mit gleichviel Wasser verdünnt hat, digerirt zuletzt unter künstlicher Erwärmung, bis alles gelöst (ein etwaiger unlöslicher schwarzer Rückstand kann kaum etwas anderes als Kohle sein). Man lässt die Lösung in einer Platinschale, worin sie successiv eingetragen wird, verdunsten, steigert zuletzt die Wärme (in freier Luft oder unter gutem Dampfzuge) bis die heissflüssige Masse endlich fest geworden, erhitzt dann allmählig weiter bis zum Glühen und fährt damit fort, bis keine sauren gelben Dämpfe mehr entweichen.
- Erkennung von Zinn und Antimon, Wenn in seltenen Fällen auch auf die mögliche Anwesenheit von Zinn und auch Antimon Rücksicht genommen werden soll, so wird die salpetersaure Lösung zunächst nur soweit verdunstet, bis zugleich mit Wasserdämpfen auch Salpetersäure entweicht, darauf von Neuem mit Wasser unter Zugabe von etwas Salpetersäure verdünnt und stehen gelassen — ein hierbei sich bildender weisser Absatz ist Zinnoxid oder Antimonoxyd oder auch ein Gemeng von beiden und kann nach beiden Richtungen hin geprüft werden. Die von dem Absatz abgessene und abfiltrirte Flüssigkeit wird hierauf von Neuem verdunstet und dann weiter, wie eben angegeben, verfahren.
- von Blei, Der Rückstand nach Austreibung aller Salpetersäure wird nach dem Erkalten mit Wasser, dem doppelt soviel reine conc. Schwefelsäure, als Zink zur Untersuchung verwandt worden, zugefügt ist, gekocht, bis alles Zinnoxid gelöst und nur noch eine geringe weisse Trübung zurückbleibt. Man verdünnt mit Wasser, stellt zum Abklären bei Seite, giesst dann klar ab, sammelt zuletzt den Bodensatz (schwefelsaures Bleioxyd, mehrentheils durch etwas Eisenoxyd gelblich gefärbt) in einem kleinen tarirten Filter, süsst mit Wasser aus, bis das Abfliessende auf Lackmuspapier nicht mehr reagirt, trocknet Filter und Inhalt scharf aus und bestimmt aus dem Gewichte des letzteren (durch Division mit 1,4615) den Bleigehalt.

Die schwefelsaure Flüssigkeit, nebst Aussüßwasser, wird in einer Porzellanschale zunächst mit etwas wässriger schwefeliger Säure oder einigen bohnen-grossen Stückchen schwefelsauren Natrons versetzt und darauf in mässiger Wärme bis zur Trockene abgedunstet. Das trockene Salz wird dann in einen Setzkolben von passender Grösse gebracht, die Schale mit offic. reiner Salzsäure (spec. Gew. 1,124) nachgespült und in den Kolben allmählig noch von letzterer Säure gegeben, bis unter Anwendung mässiger Wärme (durch Einstellen des Kolbens in heisses Wasser) alles gelöst ist. Man verbindet hierauf den Kolben mittelst eines durch-bohrten Korkstöpsels mit einer dreischenkeligen Dampfabfuhröhre und einer kleinen Vorlage, worin etwas Wasser enthalten, erwärmt den Inhalt über der Lampe innerhalb eines Drahtkorbes bis zum Kochen (vgl. S. 139 Fig. 15) und fährt damit fort, bis Salz sich auszuschcheiden beginnt. Man entfernt dann das Feuer, nimmt den Recipienten hinweg und giesst dessen Inhalt in ein Kölbchen oder einen weiten Reagircyylinder über, worin ein gleiches Volum oder etwas mehr guten Schwefelwasserstoffwassers enthalten — zeigt sich hierbei weder gelbe Trübung noch Färbung, und entsteht auch nach längerer Zeit kein gelber Absatz, so ist Arsen nicht vorhanden gewesen. Gegenfalls muss die Destillation fortge-setzt werden, indem man zu diesem Zwecke die erkaltete Flüssigkeit aus dem Destillirkolben von dem auskrystallisirten Salze in ein anderes Kölbchen über-giesst und damit wie im Vorhergehenden verfährt.

Prüfung auf
Arsen,

Bei Untersuchung von 10 Proben rohen Zinks von verschiedener Pro-venienz habe ich nur einmal in der beschriebenen Weise eine sehr geringe Spur Arsengehalts in einer der Proben wahrnehmen können. Als ich aber den ohne Resultat in der angegebenen Weise behandelten Proben, nach Wiederaufnahme des abgeschiedenen schwefelsauren Salzes mit offic. reiner Salzsäure einen Tropfen von einer wässrigen Lösung von arseniger Säure hinzufügte, dann die Destillation wiederholte und das Destillat in derselben Weise prüfte, trat jedesmal sofort die Reaction auf arsenige Säure ein, aber nur einmal in 9 Versuchen zeigte auch das zweite Destillat noch eine sehr geringe Spur überdestillirten Chlorarsens, und es reichte somit mehrentheils die erste Destillation, hin alles Arsen zu entfernen.

Der Rückstand im Destillirkolben wird von Neuem mit Wasser aufgenommen, die Mischung in einen geräumigen Kolben übergegossen, alles mit Wasser wohl nachgespült, Schwefelwasserstoffgas bis zum Uebermaasse einströmen gelassen und der Kolben nun wohlverschlossen durch 24 Stunden ruhig hingestellt. Nach Ver-lauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit von dem etwaigen Absatze abgegossen, letz-terer in einem kleinen Filter gesammelt und mit Schwefelwasserstoffwasser sorg-fältig ausgesüßt. Man durchsticht nun das Filter mit einem Glasstabe, bringt den Inhalt mittelst der Spritzflasche in ein Schälchen, fügt etwas offic. reine Salpetersäure hinzu, lässt im Wasserbade eintrocknen, kocht den Rückstand mit etwas Wasser, dem man einen Tropfen reiner conc. Schwefelsäure zugesetzt, aus, filtrirt und übersättigt das eingeeigte Filtrat mit Aetzammoniak — bleibt die Mischung farblos, so ist Kupfer nicht vorhanden, gegenfalls erscheint dieselbe mehr oder weniger blau gefärbt. In letzterem Falle giebt man ein wenig Cyan-kalium hinzu, so dass die Mischung farblos wird, und darauf einige Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit — ein gelber Niederschlag ist Schwefelcadmium.

Kupfer,
Cadmium
und

Die von dem durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlage ge-trennte saure Flüssigkeit wird in eine Porzellanschale gegeben, eine Zeit lang erwärmt, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben und die Flüssigkeit selbst etwas einzuengen, darauf nach dem Erkalten in einen Setzkolben übergossen, gutes Chlorwasser unter Umschütteln bis zum Vorherrschen des Geruches, und endlich Aetzammoniak im Ueberschuss zugesetzt, bis der entstandene weisse Niederschlag wieder gelöst ist. Man verschliesst den Kolben und stellt durch 24 Stunden bei Seite — der während dieser Zeit am Boden angesammelte rostfarbene Niederschlag ist Eisenoxydhydrat.

Eisen.

Eine Legirung aus Zink und Kupfer wird Messing genannt. Die Gewichts-verhältnisse der Gemengtheile sind manigfaltig wechselnd je nach der Verwendung. Man unterscheidet zunächst Rothmessing, Legirungen, welche auf 1 Th. Zink über $2\frac{1}{2}$ Kupfer enthalten (dahin gehören die mit dem Namen: Tomback, Smilor,

Zink-
legirungen.

Oreide, Manheimergold, Talmigold u. m. a. bezeichnete Legirungen; die daraus gefertigten Gegenstände sind gewöhnlich oberflächlich schwach vergoldet, und Weissmessing, zur Hälfte und darüber Zink enthaltend (so das Bathmetall, das Knopfmittel u. a.).

Analyse der
Zink-
legirungen.

Behufs näherer qualitativer und quantitativer Untersuchung wird eine abgewogene Menge (etwa $2\frac{1}{2}$ —5 Grmm.) von der Legirung in einer Porzellanschale mit dem 10fachen Gewichte offic. reiner Salpetersäure übergossen, anfangs nur gelind, dann später im Sandbade stärker erwärmt, wenn nöthig unter nachträglichem weiteren Zusatze von Salpetersäure, bis alles Metall verschwunden. Die Lösung wird in gelinder Wärme bis nahe zur Trockene abdunsten gelassen und die Masse darauf mit Wasser und einem kleinen Zusatze von Salpetersäure aufgenommen. Etwa vorhandenes Zinn bleibt als Oxyd zurück und damit möglicher Weise eine geringe Spur metallischen Goldes, wenn der Gegenstand übergoldet war. Die salpetersaure Flüssigkeit wird klar abgossen, der Bodensatz, wenn ein solcher vorhanden, ausgesüsst, zu der Flüssigkeit nahehin doppelt soviel, als von dem Metall in Arbeit genommen, reine concentrirte Schwefelsäure zugefügt, die Mischung abermals eintrocknen gelassen, bis alle Salpetersäure abgedunstet ist, und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Etwa vorhandenes Blei bleibt als schwefelsaures Bleioxyd zurück. Die hiervon getrennte Flüssigkeit wird bis nahe zum Sieden erhitzt, während dem Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen, bis alles Kupfer ausgefüllt ist, und mit dem Schwefelkupfer wie S. 307 angegeben verfahren. Die vom Schwefelkupfer getrennte schwefelsaure Flüssigkeit wird von Neuem erwärmt, um den rückständigen Schwefelwasserstoff auszutreiben, dann nach Zumischen von etwas Chlorwasser mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt und das Gefäss verkorkt durch längere Zeit bei Seite gestellt. Wenn allmählig eine geringe Menge eines rostfarbenen Absatzes am Boden des Gefässes sich angesammelt, so besteht derselbe aus Eisenoxydhydrat und rührt von einem Eisengehalte der geprüften Legirung her. Ist dagegen von vornherein ein dauernder durchscheinender weisser Niederschlag entstanden, welcher in überschüssigem Ammoniak nicht löslich ist, so weist derselbe auf Thonerde hin, somit auf Aluminiumgehalt der Legirung (Aluminiumbronze aus 90—95 Kupfer und 10—5% Aluminium bestehend, vgl. S. 66). Die, wenn nöthig, klar filtrirte ammoniakalische Flüssigkeit wird in einer Porzellanschale bis zum Sieden erhitzt und während dem kohlenensaures Natron bis zum Verschwinden allen ammoniakalischen Geruchs eingetragen. Mit dem hierdurch ausgefüllten kohlen-sauren Zinkoxyd wird behufs der quantitativen Bestimmung des Zinkmetalls wie S. 272 angegeben verfahren.

Zincum chloratum.

(Chloretum zincicum, Zincum muriaticum. Chlorzink.)

Zn Cl = 68,1.

Erkennung.

Weisses krümeliges Pulver, weisse zusammengebackene Massen oder weisse Stängel (Zincum chloratum fusum) von der Dicke eines Federkiels und darüber, sehr hygroskopisch; auf der Kohle oder Platinblech erhitzt, schmelzend und in dicken weissen Dämpfen sich verflüchtigend mit Zurücklassung eines geringen, in der Hitze gelb erscheinenden Ueberzugs. In Wasser zu einer etwas trüben Flüssigkeit löslich, welche sauer reagirt, nach dem Filtriren durch Schwefelwasserstoffgas reichlich weiss getrübt und auch nach sehr grosser Verdünnung durch Silberlösung käsig weiss gefällt wird. Dieser letztere Niederschlag ist in Salpetersäure unlöslich, leicht löslich in Aetzammoniak. Gerbsäurelösung, oder auch Gallustinktur, lässt die Chlorzinklösung unverändert (Abwesenheit von Eisengehalt).

Prüfung.

a. Weingeist: man übergiesst in einem Reagircylinder etwa 1 Grmm. mit gleichviel destillirtem Wasser, fügt 1—2 Tropfen Salzsäure hinzu, um die Flüssigkeit zu klären, und lässt etwas von der Lösung in höchst rectificirten Weingeist eintröpfeln — es darf keine Trübung eintreten, welche auf die Gegenwart von in Weingeist unlöslichen Salzen hinweisen würde.

b. Kohlensaures Ammon: man versetzt den Rest von der wässerigen Lösung mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammon in Uebermaass — die anfangs entstehende Trübung muss bei weiterem Zusatze des Reagens und Umschütteln wieder verschwinden. Eine bleibende Trübung würde auf Kalk hinweisen.

c. Phosphorsäure: man fügt zu der vorhergehenden klar gebliebenen oder klar filtrirten ammoniakalischen Mischung einige Tropfen reiner Phosphorsäure oder besser aufgelösten phosphorsauren Alkali's — es darf keine Trübung eintreten oder, wenn solche eintritt, so muss dieselbe bei erneuertem Zusatze von kohlensaurem Ammon wieder verschwinden — gegenfalls enthält das Präparat wahrscheinlich Magnesia- oder Manganverbindungen beigemischt. Im ersten Falle ist der dauernde Niederschlag rein weiss, im zweiten Falle erscheint derselbe blässröthlich.

d. Schwefelwasserstoff: man löst von Neuem einige Gramme von dem Präparate in Wasser auf, klärt durch einige Tropfen reiner Salzsäure die trübe Flüssigkeit auf und versetzt dann mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf entweder keine oder nur eine rein weisse Trübung sich zeigen (Abwesenheit von Cadmium, Kupfer, Blei). Wird der durch Schwefelwasserstoff weiss getrübt Mischung einige Tropfen reine Chlorwasserstoffsäure zugefügt und die Mischung gelind erwärmt, so verschwindet der weisse Niederschlag rasch, und an dessen Stelle darf keine gelbe Trübung (Schwefelarsen) sich zeigen.

Eine Auflösung von Chlorzink in dem doppelten Gewichte Wasser und durch tropfenweisen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure aufgehellt (spec. Gew. 1,33), ist in der Ph. Gall. als Solution de Chlorure de Zinc employée pour les injections cadavériques aufgenommen.

Das im grossen Maassstabe unter Verwendung von Zinkblende (natürliches Schwefelzink) dargestellte und im Handel vorkommende rohe Chlorzink, welches besonders zum Conserviren von Holzwerk, namentlich der Eisenbahnschwellen, und zu noch anderen technischen Zwecken benutzt wird, enthält stets grössere oder geringere Einmengen anderer Metalle, ist nicht selten auch durch Chlorcalcium und Chlormangan verfälscht. Die allgemeine Prüfung solchen rohen Chlorzinks geschieht am einfachsten mittelst einer Auflösung von kohlensaurem Ammon in Ueberschuss. Je geringer der hierbei entstehende permanente Niederschlag, desto besser ist die Waare; ein sehr reichlicher derartiger Niederschlag deutet aber unzweifelhaft auf Zumischungen der erwähnten Art.

Zincum cyanatum purum.

(Cyanetum zincicum, Zincum cyanatum sine Ferro. Zinkeyantür, Cyanzink.)

Zn Cy = 58,6.

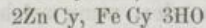
Sehr weisses Pulver, geruchlos oder von sehr schwachem Geruche nach Blausäure, giftig; in Wasser unlöslich; wird das wässrige Gemisch erwärmt und tropfenweise Chlorwasserstoffsäure zugefügt, so verschwindet das Pulver unter Entwicklung von Blausäure, welche leicht durch den Geruch wahrgenommen wird, rasch und vollständig. Wird die farblose Flüssigkeit, welche nun Chlorzink enthält, mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammon versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher durch ein Uebermaass des Fällungsmittels vollständig wieder verschwindet (Abwesenheit von Erdsalzen). Die ammoniakalische Lösung wird durch

Erkennung
und Prüfung.

Schwefelwasserstoffwasser rein weiss, durch phosphorsaures Natron nicht gefällt, oder, wenn in letzterem Falle doch ein Niederschlag entsteht, so muss derselbe bei neuem Zusatze von aufgelöstem kohlen-sauren Ammon wieder verschwinden (Abwesenheit von Magnesia).

Zincum ferro-cyanatum.

(Cyanetum ferroso-zincicum, Zincum cyanatum cum Ferro.
Zinkeisencyanür, Ferro-Cyan-Zink.)



$$117,2 + 54 + 27 = 198,2.$$

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Weisses Pulver, geruch- und geschmacklos, nicht giftig; in Wasser und verdünnter Mineralsäure auch in der Wärme nicht löslich; mehr oder weniger vollständig löslich in erwärmter verdünnter Kalilauge zu einer Flüssigkeit, worin nach dem Filtriren Schwefelwasserstoff, ebenso auch Schwefelammonium einen weissen Niederschlag (Schwefelzink) veranlassen. In einem flachen dünnen Porzellanschälchen erhitzt, wird es unter Entwicklung von nach Cyan und Ammoniak riechenden Dämpfen zersetzt, und es bleibt eine röthliche Asche zurück, welche mit Wasser übergossen nicht gelöst wird, letzterem aber eine alkalische Reaction ertheilt, in Folge eines selten fehlenden Rückhaltes des Präparats an Blutlaugensalz (Ferro-Cyan-Kalium oder Kalium-Eisencyanür). Mit Salzsäure übergossen und erwärmt, wird die Asche unter schwachem Brausen gelöst zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche, in eine verdünnte Lösung von gelbem Blutlaugensalz getropfelt, darin sogleich eine blaue Färbung veranlasst. Um das Zink nachzuweisen, versetzt man den Rest der salzsauren Lösung mit Aetzkali-lösung in Ueberschuss, schüttelt tüchtig, filtrirt und versetzt das Filtrat mit gutem Schwefelwasserstoffwasser. Es fällt weisses Schwefelzink nieder.

Anm. In der pharmaceutischen Praxis soll vorstehendes Präparat immer dispensirt werden, wenn in ärztlichen Verordnungen die Namen: Zincum cyanatum, borussicum, zooticum, hydrocyanatum gebraucht werden, es sei denn, dass ausdrücklich die bestimmte Angabe sine Ferro zugefügt sei. In der That ist auch das Präparat zuerst unter diesen, allerdings unrichtigen Namen als Arzneimittel in Anwendung gekommen. Eine Abgabe des vorhergehenden (S. 345) anstatt desselben, könnte aber für den Patienten von grossem Nachtheile sein.

Zincum iodatum. (Iodetum zincicum. Jodzink, Zinkjodür.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Weisses krümeliges Salzpulver, wenn durch Eindampfen der wässerigen Lösung, oder weisse Krystallnadeln, wenn durch Sublimation gewonnen. Sehr hygroskopisch, beim Erhitzen in einem Porzellanschälchen Joddämpfe ausgebend, im Uebrigen gegen Lösungsmittel u. s. w. wie Zincum chloratum sich verhaltend, nur dass der in dessen stark verdünnter Lösung durch Höllesteinlösung veranlasste Niederschlag einen Stich in das Gelbliche zeigt, auch in Aetzammoniakflüssigkeit unlöslich ist. Speciell kann auf nassem Wege das Jod noch daran erkannt werden, dass, wenn ein Tropfen von der wässerigen Lösung zunächst mit einem Tropfen verdünnter Eisen-chloridflüssigkeit, darauf mit einigen Tropfen Chloroform und endlich Wasser versetzt und geschüttelt wird, das Chloroform dann schön carmoisin-roth gefärbt sich am Boden ansammelt.

Zincum oxydatum.

(Oxydum zincicum, Magisterium Zinci, Flores Zinci. Zinkoxyd, Zinkblumen.)

Zn O = 40,6.

Lockerer weisses Pulver; geruch- und geschmacklos, durch Schwefelwasserstoffwasser nicht veränderlich, in einem trockenen Reagircyylinder über der Gas- oder Weingeistflamme erhitzt weder schmelzend, noch sich verflüchtigend, aber eine blassgelbe Farbe annehmend, welche beim Erkalten wieder verschwindet. Wird die Probe dann mit concentrirtem Essig übergossen und erwärmt, so löst sich das Pulver ohne Aufbrausen zu einer farblosen Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoffwasser reichlich weiss gefällt wird.

Erkennung.

a. Wasser: man kocht in einem Kölbchen oder Porzellanpfännchen etwa 3—4 Grmm. von dem Präparate mit destillirtem Wasser aus, lässt absetzen, filtrirt die überstehende Flüssigkeit ab und lässt etwas von dem Filtrate auf einem blanken Platin- oder Silberblech verdampfen — es darf nichts zurückbleiben, gegenfalls ist das Präparat, wenn auf nassem Wege gewonnen, nicht hinreichend ausgesüsst.

Prüfung.

Man vertheilt den Rest von dem Filtrate in zwei Kochgläser und setzt zu der einen Portion ein wenig Barytsalzlösung, zu der andern ein wenig Höllensteinlösung — es darf in keinem Falle eine Trübung eintreten, welche auf die gleiche Mangelhaftigkeit hinweisen würde.

b. Verdünnte Essigsäure: man giebt zu dem Rückstande in dem Kölbchen oder Pfännchen nahehin 16—24 Grmm. concentrirten Essigs und erwärmt von Neuem — es darf kein oder doch nur sehr unbedeutendes Aufbrausen (Rückhalt an Kohlensäure) eintreten, auch muss die Auflösung eine vollständige sein (Abwesenheit von Thonerde, schwefelsauren alkalischen Erden u. s. w.).

Auf trockenem Wege bereitetes Zinkoxyd (lichte Flores Zinci) hinterlässt zuweilen eine geringe Menge eines grauen Rückstandes, welcher fein zertheiltes metallisches Zink ist und von Salzsäure sofort gelöst wird. Hinterlässt die Essigsäure einen röthlichen Rückstand, so ist dieser Eisenoxyd oder Manganoxyd.

c. Aetzammoniak: die vorhergehende essigsäure Lösung wird, wenn nöthig, filtrirt und das Filtrat allmähig mit Salmiakgeist in Ueberschuss versetzt — die anfangs entstehende weisse Trübung muss endlich vollständig wieder verschwinden (Abwesenheit von phosphorsauren Erdsalzen).

d. Kleesäure und Phosphorsäure: man giebt in je einen Reagircyylinder einige Tropfen Kleesäurelösung und einige Tropfen Phosphorsäure, verdünnt mit reinem Wasser und tröpfelt von der vorhergehenden klaren ammoniakalischen Mischung hinzu bis zur alkalischen Reaction — es darf in keinem Falle eine Trübung eintreten oder es muss dieselbe, wenn sie eintritt, durch erneuerten Zusatz von Aetzammoniak wieder verschwinden. Eine dauernde Trübung würde im ersten Falle auf Kalk, im zweiten, bei Abwesenheit von Kalk, auf Magnesia hinweisen.

e. Schwefelwasserstoff: man vermischt den Rest von der klaren oder klar filtrirten ammoniakalischen Mischung (c) in einem Kölbchen mit dem mehrfachen Volum klaren guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf nur eine reinweisse Trübung (Schwefelzink) sich einstellen, und muss dieselbe beim Zusatze von reiner Salzsäure bis zur sauren Reaction

und Erwärmen, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, auch vollständig wieder verschwinden ohne Ausscheidung von gelben Flocken (Schwefelcadmium, Schwefelarsen).

Findet letzteres, d. h. die Ausscheidung von gelben Flocken, statt, so lässt man absetzen, giesst die klare Flüssigkeit ab, sammelt den Bodensatz in einem kleinen Filter, sässt zunächst mit schwefelwasserstoffhaltigem, dann mit reinem Wasser aus und übergiesst endlich im Filter selbst mit etwas erwärmter kohlen-saurer Ammonflüssigkeit. — Schwefelarsen wird aufgenommen und verschwindet, Schwefelcadmium bleibt.

Prüfung auf
Arsen.

Die specielle Prüfung des Zinkoxyds auf Arsengehalt kann auch auf die Art geschehen, dass man 1 Grmm. davon in einem Reagircyliner mit der 10fachen Menge offic. reiner Salzsäure übergiesst, nach gescheneher Lösung einen Streifen blanken Kupferblechs in die Flüssigkeit einsenkt, so dass diese darüber hervorragt, und den Cylinder nun in heisses Wasser taucht und darin durch 15–30 Minuten verharren lässt — bei Abwesenheit von Arsen bleibt die Metallfläche unverändert, gegenfalls läuft dieselbe mehr oder weniger grauschwarz an. Anstatt des Kupferblechs kann auch ein überkupfertes Platinblech benutzt und bei eingetretener Reaction noch eine weitere specielle Prüfung in der S. 79 beschriebenen Weise vorgenommen werden. — Oder man übergiesst 5–6 Grmm. von dem fraglichen Zinkoxyde in einer Porzellanschale mit dem 12fachen Gewichte offic. verdünnter reiner Schwefelsäure, erwärmt bis zur Auflösung (dieselbe muss vollständig erfolgen), giebt dann unter Umrühren ein bohngrosses Stück schwefelig-saures Natron hinzu, lässt bis nahehin zur Trockene verdunsten, dann erkalten. Man nimmt den Rückstand mit 20–25 C. C. offic. reiner Salzsäure auf und verfährt damit weiter wie S. 343 näher angegeben.

Ältere
zinkische
Präparate.

Anm. Unter den antiquirten Namen Tutia (*Cadmia fornacum*, Ofenbruch, Zinkasche), *Nihilum album* (weisses Nicht), *Pompholix*, *Lapis calaminaris* (Galmei) kommen im Drogenhandel Substanzen vor und werden hin und wieder noch als äussere Heilmittel angewandt, welche, wenn ächt, als wesentliches Material Zinkoxyd enthalten. Weil aber an deren Stelle nicht selten auch Stoffe verabreicht werden, welche mit den genannten Substanzen nichts anderes gemein haben, als höchstens das äussere Ansehen, so ist unter allen Umständen eine vorgängige qualitative Prüfung derselben auf Zinkgehalt unerlässlich. Solche Prüfung kann aber leicht sowohl auf trockenem Wege (a) mittelst des Löthrohrs, als auch auf nassem Wege (b) ausgeführt werden.

a. Man mischt etwas von dem fraglichen Körper mit wasserleerem kohlen-sauren Natron und erhitzt die Probe auf der Kohle in der innern Löthrohrflamme — bei Anwesenheit von Zink bedeckt sich die Kohle um die Probe herum mit einem Beschlage, welcher heiss gelb, nach dem Erkalten weiss erscheint.

b. Man zerreibt etwas von dem fraglichen Körper sehr fein, übergiesst dann in einem Kölbchen mit einer Mischung aus Salmiakgeist, kohlen-saurer Ammon-flüssigkeit und Wasser nahehin zu gleichen Theilen, digerirt eine Zeit lang in mässiger Wärme, filtrirt und versetzt das farblose Filtrat mit etwas Schwefel-ammoniumflüssigkeit — bei Anwesenheit von Zinkoxyd entsteht ein weisser Niederschlag.

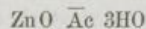
Zinkische
Farben.

Manche im Handel vorkommenden Maler- und Anstrichfarben bestehen entweder aus Zinkoxyd allein (Zinkweiss) oder enthalten solches als Bestandtheil (Zinkgelb, Zinkgrün, Zinkgrau). Das Zinkweiss ist auf trockenem Wege gewonnenes Zinkoxyd, wird jetzt häufig an Stelle Bleiweisses angewandt und hat vor diesem den Vorzug, dass seine weisse Farbe durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen nicht beeinträchtigt wird, dass es auch mit farbigen Schwefel-metallen (Schwefelcadmium, Goldschwefel, Operment) ohne Beeinträchtigung des Farbtons mischbar ist. Man erkennt es rücksichtlich seiner Aechtheit an denselben Merkmalen wie das zur arzneilichen Anwendung bestimmte reine Zinkoxyd (vgl. S. 347), doch ist es nicht selten durch etwas kohlen-saures Bleioxyd verunreinigt, von einem Bleigehalt des benutzten Zinks herrührend. Solches blei-haltiges Zinkweiss nimmt beim Uebergiessen und Anrühren mit Schwefelwasser-stoffwasser einen graulichen Farbenton an. Die vollständige oder doch fast vollständige Löslichkeit in erwärmter verdünnter Essigsäure und in kohlen-saurer

Ammonflüssigkeit giebt die Abwesenheit unlöslicher Zuthaten (Schwerspath, Gyps, Kreite u. s. w.) zu erkennen. — Zinkgelb ist chromsaures Zinkoxyd und, wenn rein, in Salmiakgeist und in officineller reiner Salzsäure löslich. Die letztere Lösung hat eine orangegelbe Farbe, wird aber beim Erhitzen mit etwas Weingeist grün. Gewöhnlich enthält es fremde Zuthaten, und zwar mehrentheils schwefelsauren Baryt, welcher von beiden genannten Lösungsmitteln nicht aufgenommen wird. — Zinkgrün (auch Kobaltgrün, Rinmann'sgrün genannt) ist, wenn ächt, eine Verbindung von Zinkoxyd mit Kobaltoxydul; es ist in der Hitze unveränderlich, färbt die Boraxperle blau, wird von erwärmter Salzsäure mit blauer Farbe gelöst, welche beim Verdünnen mit Wasser in blassroth übergeht. Aetzkalklösung damit digerirt, nimmt Zinkoxyd auf; die nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser abgeklärte, dann abgessene Flüssigkeit wird durch Kaliumsulfhydratlösung weiss (Schwefelzink) gefällt. — Das sogenannte Zinkgrau ist im Wesentlichen ein Gemisch aus Zinkoxyd mit fein zertheiltem metallischen Zink, welches auf den Zinkhütten als Nebenprodukt gewonnen und in den Handel gebracht wird. Es ist mehrentheils blei- und cadmiumhaltig, seltener arsenhaltig. Ein ähnliches Produkt, nur reicher an metallischem Zink führt den Namen Zinkstaub.

Zincum oxydatum aceticum.

(Acetas zincicus. Essigsäures Zinkoxyd.)



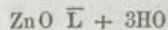
$$40,6 + 51 + 27 = 118,6.$$

Farblose, tafelförmige, blätterige oder schuppige Krystalle, biegsam, fett anzufühlen, schwach nach Essigsäure riechend; eine Probe davon auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, schmilzt, giebt Essigsäuredämpfe aus und hinterlässt endlich reines Zinkoxyd, welches heiss gelb, nach dem Erkalten mehr oder weniger rein weiss erscheint. In Wasser löslich zu einer Flüssigkeit, welche Lackmuspapier schwach röthet, durch Eisenchloridlösung ungetrübt bleibt, aber eine rothe Farbe erhält, durch Schwefelwasserstoffwasser und durch kohlen saure Ammonflüssigkeit rein weiss gefällt wird. Der letztere Niederschlag muss in einem Ueberschusse des Fällungsmittels vollständig löslich sein, und die Mischung bei nachherigem Zusatze weniger Tropfen Phosphorsäure klar bleiben, oder, wenn getrübt, durch neuen Zusatz von kohlen saurem Ammon wieder klar werden.

Charakteristische Kennzeichen.

Zincum oxydatum lacticum.

(Lactas zincicus. Milchsäures Zinkoxyd.)



$$40,6 + 81 + 27 = 148,6.$$

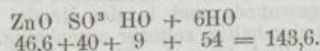
Weisse glänzende Nadeln oder kleine zu Krusten vereinigte Krystalle oder, wenn zerrieben, sehr weisses Pulver. Auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, schmilzt es nicht, entwickelt zunächst entzündliche Dämpfe von eigenthümlichem brenzlichen Geruche, verkohlt und giebt dabei einen weissen Rauch von Zinkoxyd aus. Mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, wird es nicht geschwärzt, auch ruft der nachträgliche Zusatz eines Tropfens aufgelösten chromsauren Kalis nur eine grünliche Färbung hervor. Wird etwa 1 Decigramm davon in einem Reagireylinder mit 6 C. C. Wasser übergossen und erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, so wird es vollständig gelöst zu einer Flüssigkeit, welche Lackmuspapier röthet, säuerlich zusammenziehend (nicht bitter) schmeckt, durch Schwefelwasserstoffwasser reichlich und rein weiss getrübt und gefällt wird, nicht aber durch Baryum- und Silbersalzlösung, und ebenso

Erkennung und Prüfung.

auch nicht durch Bleizuckerlösung (Abwesenheit von Fruchtsäuren und Klee- säure). Kohlensaures Ammon fällt dieselbe Lösung weiss, bei weiterem Zusatze des Fällungsmittels verschwindet die weisse Trübung wieder (Abwesenheit von alkalischen Erden); die alkalische Flüssigkeit bleibt auch bei nachherigem Zusatze von aufgelöstem phosphorsauren Natron klar (Abwesenheit von Magnesia). — Diese Verhältnisse in ihrer Gesamtheit reichen aus, um die Identität und Reinheit des Präparats festzustellen.

Zincum oxydatum sulfuricum.

(Sulfas zincicus, Vitriolum Zinci. Schwefelsaures Zinkoxyd, Zinkvitriol.



Erkennung
und

Farblose, mehrentheils fein spiessige Krystalle, zuweilen aber auch grosse wasserklare, grade rhombische Säulen; auf der Kohle mittelst des Löthrohrs erhitzt, schmilzt es zunächst im Krystallwasser, wird dann wieder fest, entwickelt bei weiterem stärkeren Erhitzen schwefelige Säure, welche am Geruch erkennbar, wird unter starkem phosphorischen Leuchten citrongelb und nach dem Erkalten wieder weiss. Wird dieser Rückstand mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und abermals erhitzt, so färbt er sich grün (Bittersalz färbt sich unter ähnlichen Verhältnissen röthlich, Alaun blau). In Wasser reichlich löslich zu einer Flüssigkeit, welche Lackmuspapier röthet (Bittersalzlösung ist neutral), durch Gerbsäurelösung nicht gefärbt, durch viel Schwefelwasserstoffwasser weiss getrübt wird, und in stark verdünnte Chlorbaryumlösung getropfelt einen weissen Niederschlag giebt, der beim Zusatze von Salzsäure nicht verschwindet.

Prüfung.

a. Schwefelwasserstoff: man übergiesst in einem Reagireylinder oder Kölbchen nahehin 2 Grmm. von dem Präparate mit der doppelten bis dreifachen Menge destillirten Wassers, schüttelt bis zur vollständigen Auflösung und vermischt mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — die erfolgende Trübung muss rein weiss sein, und die Weisse auch beim Zusatze von etwas Aetzammoniakflüssigkeit nicht im mindesten beeinträchtigt werden. Eine irgend welche missfarbige Trübung würde auf fremde Metalle hinweisen.

b. Aetzammoniak: eine in gleicher Weise bereitete Lösung des Präparats wird mit Aetzammoniakflüssigkeit in Ueberschuss versetzt — der anfangs entstehende Niederschlag muss vollständig verschwinden (Abwesenheit von Thonerde).

c. Essigsäures Bleioxyd: man löst in einem Kölbchen oder Becherglase 2 Grmm. von dem Salze in der 10fachen Menge (20 C. C.) reinen Wassers auf, fügt unter Umschütteln oder Umrühren nahehin 3 Grmm. krystallisirtes essigsäures Bleioxyd, welches man vorher in der 10fachen Menge Wassers gelöst, hinzu und filtrirt. Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoffgas vollständig ausgefällt, abermals filtrirt und das Filtrat verdunsten gelassen — es darf kein fixer Rückstand verbleiben, gegenfalls enthält das Präparat schwefelsaure Alkalisalze.

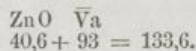
Derselbe Zweck, Erkennung schwefelsaurer Alkalien, wird ebenfalls erreicht, wenn man 2 Grmm. des Salzes in einer Porzellanschale zunächst mit wenigem Wasser und 3 Grammen kohlen-saurem Baryt zerreibt, darauf mehr Wasser (nahehin 100 C. C.) zufügt, das Gemisch

in der Wärme eintrocknen lässt (ein hierbei auftretender ammoniakalischer Geruch würde auf schwefelsaures Ammon hinweisen), den Rückstand dann mit Wasser aufnimmt, filtrirt und das Filtrat verdunstet. Vorhandene schwefelsaure Alkalien bleiben zurück. — Ganz ähnlich kann man auch verfahren behufs der Prüfung schwefelsauren Eisenoxyduls und schwefelsauren Manganoxyduls nach derselben Richtung hin.

Ein minder reines schwefelsaures Zinkoxyd kommt unter den Namen weisser Vitriol, Galitzenstein, Kupferrauch im Handel vor und wird in der Technik und als äusseres Mittel in der Veterinärpraxis benutzt. Es bildet weisse körnig-krystallinische Massen, verhält sich beim Erhitzen dem reinen Salze ähnlich, giebt aber mit Wasser mehrentheils keine vollkommen klare Lösung, auch wird diese nach dem Abfiltriren durch Gerbsäurelösung mehr oder weniger violett gefärbt (in Folge Eisengehalts), durch Schwefelwasserstoff nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure mehr oder weniger missfarbig getrübt (Kupfer) und durch Aetzammoniak (Thonerde) und Aetzkalklösung dauernd getrübt (Magnesia). Um das Beigemischte von Schwefelsäuresalzen mit alkalischer Basis zu erkennen, verfährt man wie im Vorhergehenden unter c angegeben, jedoch unter Anwendung von doppelt soviel Bleizucker als von dem Vitriol zur Auflösung genommen. Wird die nach Ausfällung durch Schwefelwasserstoff gewonnene essigsäure Flüssigkeit verdunstet und der etwaige Rückstand geglüht, so bleibt das Alkali als kohlen-saures Salz zurück, möglicher Weise gemengt mit Magnesia und Thonerde, welche bei der Behandlung mit Wasser zurückbleiben.

Zincum oxydatum valerianicum.

(Valerianas zincicus. Baldriansaures Zinkoxyd.)



Sehr weisses, schuppig-krystallinisches Pulver, oder perlmutterglänzende schuppige oder blätterige Krystalle, nach Baldriansäure riechend; in einem Reagireylinder mit wenig Wasser übergossen sich nicht lösend, wohl aber sogleich beim Zusatze von etwas Salzsäure unter Ausscheidung öliger Baldriansäure auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Die Mischung wird durch Salmiakgeist getrübt, durch weitem Zusatz des letztern wieder klar und bei nunmehrigem Zusatze von Schwefelwasserstoffwasser oder einigen Tropfen Schwefelammonium wieder weiss gefällt. Erkennung
und

a. Wasser: man schüttelt $1\frac{1}{2}$ —2 Grmm. von dem fein zerriebenen Präparate eine Zeitlang mit der vierfachen Menge Wasser, filtrirt, versetzt das Filtrat mit einem Tropfen Eisenchloridlösung und filtrirt abermals — das Filtrat darf nicht roth gefärbt erscheinen (Abwesenheit von Essigsäure). Prüfung.

b. Aetzammoniak: man spült mittelst der Spritzflasche den im Filter zurückgebliebenen Antheil des Präparats in das Kölbchen zurück und fügt unter Umschütteln Aetzammoniakflüssigkeit hinzu — es muss vollständig aufgelöst werden, und die Lösung darf weder durch Chlorcalciumlösung (Kleesäure, Weinsäure), noch durch phosphorsaures Natron (Kalk, Magnesia) eine Trübung erfahren.

c. Prüfung auf Buttersäure: man verdünnt etwa 6 Grmm. rectificirte Schwefelsäure mit gleichviel Wasser, giesst die Mischung in eine kleine tubulirte Retorte, schüttet durch den Tubus 4 Grmm. von dem Präparate nach, befördert durch vorsichtiges Schütteln die Mischung und destillirt aus dem Drathnetze, wobei, wenn Buttersäure vorhanden, diese zuerst überdestillirt. Sobald ein wenig überdestillirt ist, wechselt man die Vorlage und fügt zu dem Destillate ein wenig von einer wässerigen Lösung

von essigsaurem Kupferoxyd und schüttelt — bei Abwesenheit von Buttersäure bilden sich ölige Tropfen, welche oberhalb einer farblosen wässrigen Flüssigkeit aufschwimmen, sich wohl auch fettähnlich an den Wänden des Gefäßes festsetzen. Enthält das Destillat nur Buttersäure, so erscheint die ganze Mischung blau ohne ölige Absonderung.

Werden 4 Grmm. von dem vorstehenden Präparate in einem tarirten Platinschälchen mit officineller reiner Salpetersäure übergossen, die Lösung dann behutsam verdunstet, dann weiter bis zum beginnenden Glühen erhitzt und die Schale nach dem Erkalten gewogen, so beträgt das zurückgebliebene Zinkoxyd nahehin 12 Decigrmm. oder 30% vom angewandten Salze. Buttersaures Salz ($\text{ZnO}, \text{C}^s\text{H}^7\text{O}^2 = 119,5$) würde etwas mehr ($13\frac{1}{2}$ Decigrmm. = 34%), das Wittstein'sche Salz ($\text{ZnO} \bar{\text{V}} \text{a} 12\text{HO} = 241,6$) aber nur etwas über $6\frac{1}{2}$ Decigrmm. (sehr nahe 17%) zurücklassen.

Zincum oxydatum valerianicum.

(Valerianae stivicae, Radicis, Zinkoxyd.)

ZnO Va

100 + 10 = 110.

Die Valerianen sind die stärksten Nervenmittel, welche die Thätigkeit der Nerven steigern und die Thätigkeit der Muskeln erhöhen. Sie wirken auf das Gehirn ein, und erhöhen die Thätigkeit der Nerven, welche die Muskeln innerviren. Sie sind daher sehr nützlich bei Nervenkrankheiten, welche mit Schwäche der Nerven verbunden sind. Sie sind auch nützlich bei Krankheiten der Muskeln, welche mit Schwäche verbunden sind. Sie sind daher ein sehr wichtiges Mittel bei Nervenkrankheiten.

Die Valerianen sind die stärksten Nervenmittel, welche die Thätigkeit der Nerven steigern und die Thätigkeit der Muskeln erhöhen. Sie wirken auf das Gehirn ein, und erhöhen die Thätigkeit der Nerven, welche die Muskeln innerviren. Sie sind daher sehr nützlich bei Nervenkrankheiten, welche mit Schwäche der Nerven verbunden sind. Sie sind auch nützlich bei Krankheiten der Muskeln, welche mit Schwäche verbunden sind. Sie sind daher ein sehr wichtiges Mittel bei Nervenkrankheiten.

Die Valerianen sind die stärksten Nervenmittel, welche die Thätigkeit der Nerven steigern und die Thätigkeit der Muskeln erhöhen. Sie wirken auf das Gehirn ein, und erhöhen die Thätigkeit der Nerven, welche die Muskeln innerviren. Sie sind daher sehr nützlich bei Nervenkrankheiten, welche mit Schwäche der Nerven verbunden sind. Sie sind auch nützlich bei Krankheiten der Muskeln, welche mit Schwäche verbunden sind. Sie sind daher ein sehr wichtiges Mittel bei Nervenkrankheiten.

Die Valerianen sind die stärksten Nervenmittel, welche die Thätigkeit der Nerven steigern und die Thätigkeit der Muskeln erhöhen. Sie wirken auf das Gehirn ein, und erhöhen die Thätigkeit der Nerven, welche die Muskeln innerviren. Sie sind daher sehr nützlich bei Nervenkrankheiten, welche mit Schwäche der Nerven verbunden sind. Sie sind auch nützlich bei Krankheiten der Muskeln, welche mit Schwäche verbunden sind. Sie sind daher ein sehr wichtiges Mittel bei Nervenkrankheiten.

Anhang.

I.

Die im Handel vorkommenden Düngstoffe.

Zu den im Handel vorkommenden Düngstoffen gehören wesentlich die verschiedenen Sorten von Guano, das Knochenmehl, der saure phosphorsaure Kalk (sogenanntes Superphosphat) und die Kalidüngsalze (Abraumsalz). Diese Substanzen, deren Zusammensetzung und Mischung je nach dem Ursprunge und der Gewinnungsweise sehr grosse Abweichungen darbieten, deren Werth als Düngmittel somit auch sehr mannigfaltigen Schwankungen unterliegt, sollen im Nachstehenden vom chemisch-analytischen Standpunkte aus näher besprochen werden.

I. Guano.

Mit dem Namen Guano (vom alten peruanischen Worte Huanu, Mist, abstammend) bezeichnete man ursprünglich die auf den peruanischen Küsteninseln (besonders den Chinchainseln) aufgehäuften Ueberreste von Excrementen der dort in ungeheurer Anzahl hausenden Seevögel. Später ist aber der gleiche Name auch auf Ablagerungen ähnlichen Ursprungs, welche auf verschiedenen südlicher und auch nördlicher gelegenen Inseln der amerikanischen Küsten, mehreren Coralleninseln des stillen Oceans und ebenso auf an der Westküste Afrikas gelegenen Inseln (Ichaböe) aufgefunden wurden, übertragen worden. Dieser Guano, dessen Lagerstätten häufigen und starken Regengüssen, auch Ueberfluthungen ausgesetzt sind, wodurch die in Wasser löslichen Gemengtheile allmählig ausgelaugt worden sind, weicht aber in der Mischung bedeutend ab von dem in fast regenlosen Regionen vorkommenden peruanischen Guano. Während letzterer in vollkommen trockenem Zustande 36 % und darüber an in Wasser löslichen und an stickstoffhaltigen Substanzen (wesentlich Ammonsalze und Harnsäure) enthält, fehlen solche in dem andern fast ganz. Zu diesen durch Einwirkung des Wassers mehr oder weniger veränderten Guanosorten gehören der chilenische, patagonische und columbische Guano, ferner der Saldanha-, Ichaböe- und Bakerguano, unter welchem letztern Namen (von den Bakerinseln abgeleitet) wohl auch der grössere Theil dieser stickstoffarmen oder stickstofflosen Guanosorten im Handel begriffen werden. Sie werden nicht unmittelbar als Düngmittel angewandt, sondern wegen ihres reichen Gehalts an leicht aufschliessbaren phosphorsauren Erdsalzen (der echte Bakerguano enthält durchschnittlich naehin 75—80 % phosphorsauren Kalk, wovon die Hälfte Phosphorsäure) zur Darstellung sogenannten

Abstammung und Beschaffenheit der verschiedenen Guanosorten.

Superphosphats oder aufgeschlossenen Bakerguanos benutzt. Der ächte peruanische Guano dagegen dient mehrentheils unmittelbar als Düngmittel. Seine Wirksamkeit in dieser Beziehung wird hauptsächlich durch den hohen Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen (Ammonsalze, Harnsäure, Guanin und s. w.) und gleichzeitig auch an Phosphorsäure (in Verbindung mit Kalk, Magnesia, Natron und Ammon) bedingt. Keine von beiden Guanosorten bietet aber ein sich gleichbleibendes äusseres Ansehen, noch sonst constante äussere Merkmale dar, aus den mit einiger Sicherheit unmittelbar auf die Höhe des in der That sehr schwankenden Betrags genannter wirksamer Gemengtheile geschlossen werden könnte. Ausserdem ist auch nicht ausser Acht zu lassen, dass die eine sowie die andere Guanosorte, besonders aber der peruanische, dessen Lagerstätten immer mehr der Erschöpfung sich nähern, im Handel sehr häufig verfälscht, d. h. mit geringwerthigen, wohl auch ganz werthlosen Zuthaten gemengt, vorkommen. Ueber alle diese Verhältnisse können aber zunächst nur chemische Prüfungen sichern Aufschluss gewähren.

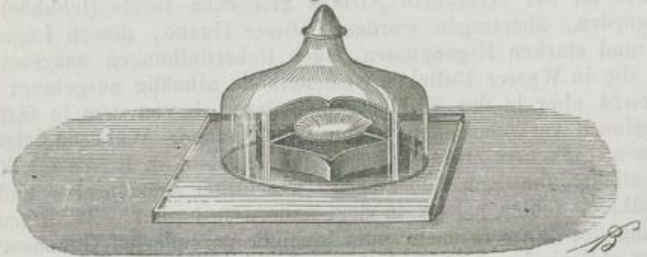
Peruguano.

A. Der ächte peruanische Guano erscheint gewöhnlich in Gestalt einer mehr oder weniger grobkörnigen Masse von blassgelber bis brauner Farbe, je nach dem Trockenheitszustande, zahlreiche zwischen den Fingern zerdrückbare weissliche Concremente einschliessend. Der Geruch ist eigenthümlich, urinös; der Geschmack scharf und salzig. Der Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit beträgt zwischen 10 und 15 %, bei absichtlicher Befeuchtung aber wohl 20 % und noch darüber.

Bestimmung
des Gehalts
an Feuchtig-
keit.

Behufs genauer Feststellung sowohl dieses als auch der später erörterten Verhältnisse wird von der fraglichen und vorgängig gleichmässig gemischten Guanoprobe eine beliebige Menge (30—50 Grmm.) entnommen, in einem Porzellanmörser fein zerrieben und in ein verschliessbares Glas gethan. Hiervon werden nun zunächst zum Zwecke der Bestimmung der Feuchtigkeit 5 Grmm. in einem tarirten flachen Platinschälchen (in dessen Ermangelung kann auch ein ähnliches Schälchen aus dünnem Eisenblech benutzt werden) abgewogen, darin möglichst ausgebreitet, das Schälchen durch längere Zeit unter einer Glasglocke über conc. Schwefelsäure (Fig. 28)* verharren gelassen und dann nach vollständiger Austrocknung von Neuem gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht dem Gehalte an hygroskopischer

Fig. 28.



Feuchtigkeit in 5 Grmm. Guano und giebt mit 20 multiplicirt den procentischen Gehalt, welcher, wie bereits erwähnt, höchstens 15 % betragen darf. — Wenn der Guano kohlen-saures Ammon enthält, kommt allerdings ein Antheil des Gewichtsverlustes auf Rechnung dieses letztern. Doch ist solcher Gehalt immer sehr gering, und es rührt der ammoniakalische Geruch, welchen grössere Massen von Peruguano in feuchter Luft ausgeben, weniger von bereits vorhandenem, als von durch Verwesung der Harnsäure und sonstigen stickstoffhaltigen Gemengtheilen fortdauernd sich erzeugendem kohlen-sauren Ammon her.

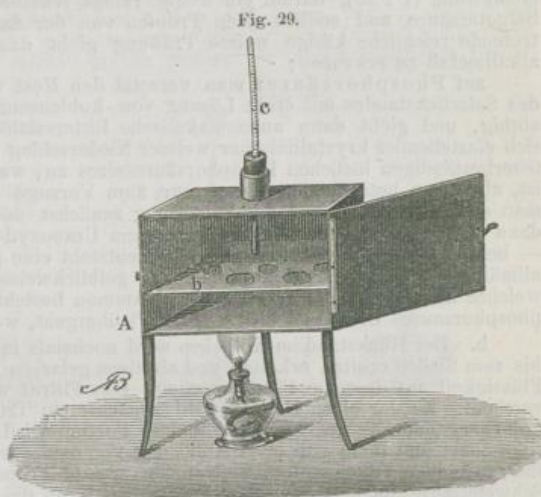
*) In diesem und noch anderen ähnlichen Fällen, so behufs der Austrocknung der Filter nebst Inhalt im Luftbade innerhalb bestimmter Temperaturen, benutzt man sehr zweckmässig einen Austrocknungsapparat, wie ihn Fig. 29 darstellt. Auf und in die Oeffnungen der Platte b werden die Schälchen und Trichter gestellt, und mittelst des Thermometers c wird die Temperatur regulirt.

Beim Erhitzen an der Luft wird ächter Perugano zunächst schwarz, giebt weisse ammoniakalische Dämpfe aus, verbrennt bei gesteigerter Hitze mit schwacher Flamme und hinterlässt endlich eine granlichweisse Asche, welche bei gutem Guano zwischen 30 und 35 % beträgt. Eine röthlich-bräunliche Färbung der Asche würde auf eisenschlüssige Beimengungen, z. B. lehmige Erde, hinweisen.

Bestimmung
der ver-
brennlichen
Theile.

Zur Ausführung dieser Probe (Einäscherung) kann der im Vorhergehenden gewonnene trockene Rückstand benutzt werden, indem man zu diesem Behufe die

Schale nebst Inhalt über der Gaslampe oder über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge allmählig bis zum beginnenden Glühen, unter zuweiligem Umrühren mit einem Platin- oder Eisendraht, erhitzt, damit fortfährt, bis der Rückstand vollkommen eingäschert ist, dann erkalten lässt und die Schale von Neuem wägt. Der neue Gewichtsverlust entspricht dem Gehalte des fraglichen Guanos an verbrennlichen und flüchtigen Gemengtheilen, mit Ausnahme des Wassers. Das Gewicht des Rückstandes ergiebt den Gehalt von 5 Grmm. desselben an mineralischen Stoffen (Aschebestandtheile) und mit 20 multiplicirt den



procentischen Gehalt, welcher letztere, wenn über 38 % betragend, auf eine geschehene Vermengung mit geringwerthigen feuerbeständigen Substanzen (Glaubersalz, Kochsalz, Gyps, gemahlener Kalkstein, Sand und wohl auch Bakerguano) hinweisen würde. Doch könnte möglicher Weise eine derartige Verfälschung durch eine zweite anderer Art, d. h. durch eine Zumischung werthloser verbrennlicher Substanzen (Torfstaub, vermodertes Holz), ausgeglichen sein, daher jedenfalls eine nähere Untersuchung der Asche zu empfehlen ist. Man verfährt zu diesem Behufe folgendermaassen.

a. Man giebt die Asche in ein tarirtes kleines Kölbchen, übergiesst mit dem fünffachen Gewichte reinen Wassers, erhitzt bis zum Kochen, lässt erkalten und absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit behutsam auf ein kleines tarirtes Filter, lässt in ein tarirtes kleines Becherglas abfließen und wiederholt mit dem Rückstande dieselbe Operation noch einmal. Man lässt hierauf das Filtrat zur Trockene verdunsten und wägt dann das Glas von Neuem — die Gewichtszunahme ergiebt den Gehalt von 5 Grmm. des geprüften Guanos an in Wasser reichlich löslichen feuerbeständigen Salzen. Man prüft diesen Rückstand ferner

Prüfung
der Asche.

auf Natron: man bringt etwas davon auf dem Oehre des Platindrahts in die Flamme einer einfachen Weingeistlampe oder bläst die Flamme mit dem Löthrohre darauf — eine gelbe Färbung der Flamme giebt das Vorhandensein eines Natriumsalzes zu erkennen;

Prüfung
der
Guanoasche.

auf Kali: wenn bei der vorhergehenden Prüfung die Flamme nicht gelb, sondern violett gefärbt erscheint, so geht hieraus das alleinige Vorhandensein oder doch das starke Vorherrschen von Kaliumsalz hervor. Um jedoch, wenn die erstere Reaction eingetreten, zu erkennen, ob gleichzeitig mit dem Natriumsalze auch Kaliumgehalt vorhanden ist, nimmt man den salzigen Rückstand mit der 10fachen Menge reinen Wassers auf, giebt von dieser Lösung einen Tropfen auf ein Uhrglas und fügt dazu mittelst eines Glasstabes einen Tropfen concentrirter (1 : 10) Platinchloridlösung — eine sofort oder nach kurzer Weile eintretende Trübung und Bildung eines gelben krystallinischen Niederschlages beweist das Vorhandensein von Kalium;

auf Schwefelsäure: man giebt in einen Reagircyliner einen Tropfen Chlorbaryumlösung, darauf ein wenig destillirtes Wasser und einen Tropfen reiner Salzsäure und endlich einen Tropfen von der Salzlösung — eine sofort eintretende reichliche Trübung verräth das Vorhandensein eines schwefelsauren Alkalis;

auf Chlor: man giebt in einen kleinen Reagircyliner einen Tropfen Hüllensteinlösung (1 : 20), darauf ein wenig reines Wasser und einen Tropfen reiner Salpetersäure und endlich einen Tropfen von der Salzlösung — eine sofort eintretende reichliche käsige weisse Trübung giebt das Vorhandensein von Chloralkalimetall zu erkennen;

auf Phosphorsäure: man versetzt den Rest von der wässerigen Lösung des Salzurückstandes mit einer Lösung von kohlenstoffsaurem Ammon, filtrirt, wenn nöthig, und giebt dann ammoniakalische Bittersalzlösung hinzu — ein allmählig sich einstellender krystallinischer weisser Niederschlag zeigt die Anwesenheit eines feuerbeständigen löslichen Phosphorsäuresalzes an, was allerdings selten der Fall ist, aber dem betreffenden Guano nur zum Vorzuge gereichen würde. — Oder man säuert den Rest von der Salzlösung zunächst mit Essigsäure an und giebt dann von einer Auflösung von essigsäurem Uranoxyd-Ammon (vgl. S. 336) hinzu — bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht eine gelblichweisse Trübung und allmählig sammelt sich ein voluminöser gelblichweisser Niederschlag am Boden, welcher aus phosphorsaurem Uranoxyd-Ammon besteht und beim Glühen in pyrophosphorsaures Uranoxyd ($2\text{U}^{\text{r}}\text{O}^{\text{3}}$, bPO^{5}) übergeht, wovon $\frac{1}{8}$ Phosphorsäure.

Prüfung
auf Gyps,

b. Der Rückstand im Kölbchen wird nochmals in gleicher Weise mit Wasser bis zum Sieden erhitzt, erkalten und absetzen gelassen und die überstehende klare Flüssigkeit auf dasselbe Filter gegeben. Das Filtrat wird in zwei Reagircyliner vertheilt. Zu der einen Portion wird zunächst ein Tropfen Salzsäure und darauf Chlorbaryumlösung gegeben. Die andere Portion wird durch Essigsäure schwach angesäuert und dann von einer Auflösung von oxalsaurem Ammon hinzugegropfelt. Eine in beiden Fällen sofort eintretende weisse Trübung giebt im ersten Falle Schwefelsäure, im zweiten Kalk, somit im Ganzen die Anwesenheit von Gyps zu erkennen, welcher, als in Wasser wenig löslich, bei der ersten Behandlung (a) nur unvollständig gelöst wurde.

kohlensaure
Erden und
Sand,

c. Der nach der wiederholten Behandlung mit Wasser in dem Kölbchen verbliebene Rückstand wird wiederum mit etwas Wasser übergossen und tropfenweise offic. reine Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzugegeben — es darf hierbei kein oder doch nur ein sehr geringes Aufbrausen sich wahrnehmen lassen (das Gegentheil würde auf eine Beimengung von kohlenstoffsauren Erden, z. B. gemahlenem Kalksteine, Magnesit hinweisen). Man erhitzt das Gemeng im Kölbchen unter weiterem Zutropfen von Salzsäure noch eine Zeit lang, giebt dann das Ganze auf dasselbe Filter und spült Kölbchen und Filter wiederholt mit Wasser aus, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt. Man lässt das Filter nebst Inhalt trocken werden und wägt. Die Gewichtszunahme des Filters ergiebt den Gehalt von 5 Grmm. des fraglichen Guanos an werthlosen in Salzsäure unlöslichen Mineralsubstanzen (Sand), welcher bei gutem Guano nur höchstens 10 Centigramm. oder 2% beträgt.

auf phos-
phorsaure
Erden.

d. Die abfiltrirte salzsaure Flüssigkeit wird in dem Becherglase, wovon sie abgeflossen, bis auf die Hälfte und darüber verdunstet, darauf mit Aetzammoniak schwach übersättigt. Der hierbei entstandene weisse Niederschlag ist wesentlich dreibasisch-phosphorsaurer Kalk (3CaO , PO^{5}), nebst etwas phosphorsaurer Magnesia; er wird in einem Filter gesammelt, ausgesüsst, getrocknet, gegläht und gewogen. Der Phosphorsäuregehalt beträgt nahezu die Hälfte vom Gewichte und ist dann zu erkennen, dass der weisse Glührückstand beim Uebergiessen mit ver-

dünnter Höllesteinlösung sich gelb färbt. Die Menge beträgt bei gutem Guano 20–25 %, also von 5 Grmm. 1–1,25 Grmm. oder 100 bis 125 Centigramm.

e. Die von dem phosphorsauren Niederschlage abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit wird mit Essigsäure angesäuert und darauf aufgelöstes oxalsaures Ammon hinzugegeben. Es darf nur eine geringe weisse Trübung eintreten; das Gegentheil würde einen weiteren Beweis für eine stattgefundene Verfälschung mit kohlensaurem Kalk abgeben.

Guter ächter Peruguano in einer Schaal mit gelöschtem Kalk und Wasser zu einem Breie angerührt und mässig erwärmt, entwickelt einen starken Geruch nach Ammoniak, welcher um so stärker, je reicher der Guano an Ammonsalzen.

Um diesen Versuch quantitativ auszuführen, verfährt man folgendermaassen. Man giebt 5 Grmm. gebrannten Marmor in einen kleinen Destillirkolben, fügt viermal soviel Wasser hinzu, darauf, nachdem der Kalk zu einer Milch zerfallen, 5 Grmm. von der zerriebenen Guanoprobe, mischt die Substanzen durch Schütteln wohl unter einander, verschliesst den Kolben mit einem vorher abgepassten doppelt durchbohrten Stöpsel, in dessen eine Oeffnung eine lange Trichterröhre, welche bis in die Mischung reicht, in die andere ein dreischenkeliges Dampf-abführungsrohr eingelassen ist, dessen kurzer vertikaler Schenkel innerhalb des Kölbchens bald unterhalb des Stöpsels ausmündet, während der äussere längere in eine kleine mit kaltem Wasser umgebene Vorlage reicht, worin eine Mischung aus 4 Grmm. offic. reiner Salzsäure und 40 Grmm. Wasser enthalten ist, und zwar so, dass das Rohr in diese Flüssigkeit eintaucht (Fig. 30). Man erhitzt nun den Kolben innerhalb eines Drahtnetzes bis zum Sieden des Inhalts und fährt damit, unter zuweiligem Nachgiessen von etwas heissem Wasser durch die Trichterröhre, eine halbe Stunde und darüber fort. Nach beendeter Destillation wird der Gehalt der kleinen Vorlage in ein tarirtes Porzellanschälchen

oder tarirtes Becherglas ausgegossen, die Vorlage mit etwas Wasser nachgespült und der Inhalt des Schälchens oder Glases im Wasserbade (Fig. 31), an einem Orte, wo die entweichenden Salzsäuredämpfe nicht lästig fallen, bis zur vollständigen Trockene verdunstet. Der trockene Rückstand ist Salmiak, dessen Gewicht durch 3,14 getheilt die entsprechende Menge Ammoniak, durch 3,8 getheilt die entsprechende Menge Stickstoff kennen lehrt. Man kann auch die salzsaure Flüssigkeit in einem untarirten Becherglase verdunsten lassen, den Rückstand dann mit rectificirtem Weingeist aufnehmen und die weingeistige Lösung mit Platinchlorid ausfällen. Der Niederschlag (Ammonium-Platinchlorid AmCl , $\text{PtCl}_2 = 223,5$) wird in einem tarirten Filter gesammelt, mit Weingeist ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 4,172 getheilt ergibt die entsprechende Menge Salmiak, durch 13,147 getheilt die entsprechende Menge Ammoniak, durch 16 getheilt die entsprechende Menge Stickstoff.

Noch eine andere Methode, den Ammoniakgehalt festzustellen (ursprünglich von Melsens vorgeschlagen, vgl. Liebig's und Kopp's Jahresber. 1852. S. 725),

Erkennung
und Be-
stimmung
des Ammons.

Fig. 30.

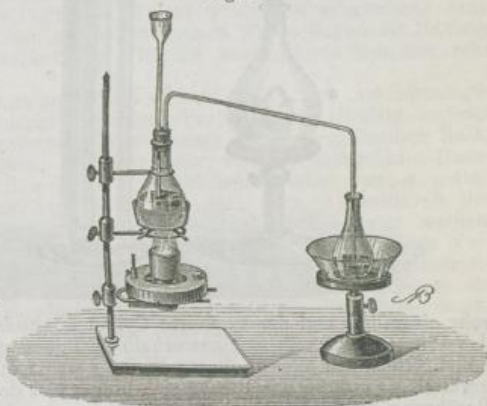
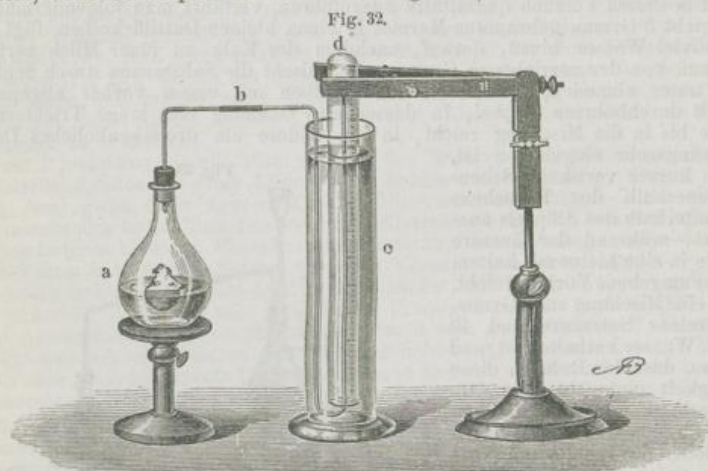


Fig. 31.



Bestimmung
des
Stickstoffs.

beruht darauf, dass durch eine Chlorkalklösung das Ammoniak zersetzt und der Stickstoff gasförmig entbunden wird. Der Versuch wird nach O. L. Erdmann (vgl. Journ. f. pr. Chemie B. 71. S. 210) unter Benutzung des Apparats Fig. 32 folgendermaassen ausgeführt. Die Flasche a, nahehin $\frac{1}{2}$ Liter fassend, ist durch einen gut schliessenden Stöpsel mit dem Gasabführungsrohre b, welches aus zwei mittelst eines Stückes Kautschuckrohrs mit einander vereinigten Theilen besteht, verbunden, das durch den mit Wasser gefüllten Cylinder c geführt ist und unter dem in C. C. getheilten und zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser erfüllten Cylinder d mündet. Die Flasche wird zunächst nicht ganz zur Hälfte mit einer Auflösung von gutem Chlorkalk in Wasser, die nicht filtrirt zu werden braucht, gefüllt. Darauf wird 1 Grmm. des fraglichen Guanos in geleimtes Papier fest eingewickelt und so in die Flasche gebracht, dann der Stöpsel mit der Röhre aufgesetzt, letztere in das Kautschuck-



rohr eingefügt und der graduirte Cylinder mittelst eines Halters so gestellt, dass das Wasser innerhalb und ausserhalb desselben gleich hoch steht, und der Stand notirt. Nachdem alles in dieser Weise vorgerichtet, wird die Flasche vorsichtig gerüttelt, so dass das Papier sich öffnet und der Guano mit der Flüssigkeit in Berührung kommt, worauf Stickgas sich entwickelt und das Volum der Luft in dem graduirten Cylinder sich vermehrt. In dem Maasse als letzteres geschieht, wird der Cylinder allmählig höher gehoben, so dass das Wasser innen und aussen immer nahe gleich hoch steht. Wenn nach Verlauf von 2 bis 3 Stunden das Gasvolum sich nicht weiter vermehrt, ist der Versuch beendigt. Man liest nun an der Theilung des Cylinders ab, um wieviel das Gasvolum innerhalb des letztern zugenommen, d. h. wieviel Stickgas sich aus 1 Grmm. Guano entwickelt hat. Bei gutem Guano beträgt dieses 70–80 C. C. Da nun 1000 C. C. Stickgas bei mittlerer Temperatur nahehin 1,252 Grmm. wiegen, so sind 80 C. C. = 0,100 Grmm. und diese, da 14 Gewichtstheile Stickstoff 17 Gewichtstheilen Ammoniak entsprechen, = 0,121 Grmm. oder 12,1 % Ammoniak.

Bei dem so eben beschriebenen Verfahren wird eine etwas grössere Ausbeute an berechnetem Ammoniak erhalten, als bei dem ersteren, weil durch den Chlorkalk gleichzeitig auch aus den anderweitigen stickstoffhaltigen organischen Gemengtheilen des Guanos (Harnsäure, Guanin) Stickstoff freigemacht und gasförmig entbunden wird. Doch beträgt dies im Ganzen nur wenig, wie aus den nach dieser Richtung hin angestellten Versuchen von König hervorgeht (a. a. O. S. 212).

Erkennung
der
Harnsäure.

Wird ächter Peruguano in einer Porzellanschale mit offic. Salpetersäure befeuchtet und darauf auf dem Wasserbade eingetrocknet, so nimmt derselbe eine schöne rothe Farbe an, was von dessen Gehalt an Harnsäure herrührt.

Diese Prüfung kann auch in exacterer Weise folgendermaassen ausgeführt werden. Man übergiesst in einem Kochfläschchen 1 Grmm. von dem Guanopulver mit 12 Grmm. Wasser, giebt dazu 3 Grmm. offic. reine Salpetersäure, erhitzt das Ganze bis zum Sieden, giesst dann auf ein Filter und lässt das Filtrat in einem flachen Porzellanschälchen im Wasserbade eintrocknen. Der Rückstand erscheint mehr oder weniger roth und färbt sich beim Uebergiessen mit Salmiakgeist noch tiefer purpurroth. — Behufs quantitativer Bestimmung der Harnsäure kann das von J. Loewe zur Gewinnung von Harnsäure aus Guano angewandte Verfahren (vgl. Erdmann's J. f. pr. Chem. B. 96, S. 409) benutzt werden. Man wägt 10 Grmm. von dem Guanopulver ab, lässt bei 100° C. vollständig austrocknen, schüttet dann in einen kleinen Setzkolben und giebt dazu nahezu ebensoviele reine concentrirte Schwefelsäure. Man bewirkt durch behutsames Schütteln die Mischung, stellt den Kolben in heisses Wasser und lässt so lange darin verharren, bis alles Aufschäumen aufgehört und die Masse einen gleichförmigen Brei darstellt. Man verdünnt hierauf mit dem 15fachen Gewichte Wasser, lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, giebt von Neuem Wasser auf, lässt wiederum absetzen und giesst ab. Der Rückstand wird hierauf in dem Kolben selbst mit verdünnter (1:10) Natronlauge in Ueberschuss übergossen, ausgekocht, filtrirt, Kolben und Filter mit heissem Wasser nachgespült, das gesammte Filtrat in einem Becherglase mit Salzsäure schwach übersättigt und ruhig hingestellt. Nach längerer Zeit wird die abgeschiedene farbige Harnsäure in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere gesammelt, mit kleinen Portionen Wasser wiederholt ausgesüsst, dann getrocknet und gewogen. Wird nun mit einem kleinen Theile davon die Prüfung mit Salpetersäure u. s. w. ausgeführt, so tritt die beschriebene Reaction sehr schön hervor.

Erkennung
und Bestimmung
der
Harnsäure.

Gewisse Sorten Peruanos zeigen sich, obwohl ächt, arm an Harnsäure, weil diese unter andauernden hierzu günstigen Verhältnissen allmählig zersetzt worden. Ein Produkt solcher Zersetzung (Verwesung) ist aber oxalsaurer Kalk, daher die Gegenwart von Oxalsäure, bei mehr oder weniger mangelnder Harnsäure, doch einigermaassen als Beweis für die Aechtheit solcher Guanos gelten kann. Zur Ermittlung der Oxalsäure kann der nach dem Abdestilliren des Ammoniaks in dem Destillirkolben zurückgebliebene Rückstand benutzt werden. Man giebt zu demselben verdünnte Essigsäure (concentrirter Essig) bis zum Vorherrschen der sauren Reaction, digerirt eine kurze Weile, lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, giebt von Neuem Wasser auf, lässt wiederum absetzen und giesst ab. Auf den ungelösten Rückstand wird nun Salzsäure bis zur stark sauren Reaction gegeben, die Mischung eine Zeit lang unter öfterem Umschütteln digerirt, darauf auf ein Filter gebracht, Kolben und Filter mit Wasser ausgesüsst, zu dem Filtrate ebensoviele krystallisirtes essigsäures Natron zugesetzt, als Salzsäure zur Lösung verwandt worden und das Gemisch durch längere Zeit bei Seite gestellt. Oxalsaurer Kalk, wenn vorhanden, wird innerhalb der Zeit abgeschieden, während der phosphorsaure Kalk unter solchen Verhältnissen in der freien Essigsäure gelöst bleibt. Man sammelt den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere, süssst mit Wasser aus, bis das Abfließende Lackmuspapier nicht mehr röthet, lässt bei 100° C. längere Zeit trocknen und wägt dann, das äussere Filter als Tara benutzend. Das Gewicht durch 2 getheilt, ergiebt die entsprechende Menge wasserleerer Oxalsäure, welche in 5 Grmm. des fraglichen Guanos enthalten war. — Behufs Feststellung der Identität kann das Verhalten des oxalsauren Kalks zu Essigsäure vor und nach dem Glühen benutzt werden. Vor dem Glühen ist oxalsaurer Kalk in Essigsäure unlöslich, nach dem Glühen jedoch, wodurch derselbe in kohlen-sauren Kalk übergeführt worden, wird der Rückstand unter Brausen von Essigsäure leicht aufgenommen. Ein dabei verbleibender unlöslicher Rückstand ist phosphorsaures Eisenoxyd, oder phosphorsaure Thonerde oder beide zugleich (vgl. unter Superphosphat).

Erkennung
und Bestimmung
der
Oxalsäure.

Wasser nimmt von gutem Peruanano $\frac{1}{3}$ bis die Hälfte auf, doch weist ein solcher hoher Gehalt an in Wasser löslichen Gemengtheilen nicht immer auf eine gute Beschaffenheit hin und könnte durch eine Verfälschung mit Glaubersalz und Kochsalz bedingt sein. Derartig verfälschter Guano würde aber auch bei der Einäscherung und weitem Prüfung des Rückstandes (vgl. S. 355) als solchen erkannt worden sein.

Verhalten
zu Wasser.

Bestimmung und Prüfung der in Wasser löslichen Theile.

Die exacte Ermittlung des Gehalts an in Wasser löslichen Theilen und deren Beschaffenheit kann nöthigenfalls in nachstehender Weise geschehen. Man übergiesst in einem Becherglase oder einer Porzellanschale 10 Grmm. von dem zerriebenen Guano mit 200 C. C. Wasser, kocht bis auf die Hälfte ein oder lässt im Sandbade bis auf die Hälfte verdunsten, bringt hierauf das Ganze auf ein doppeltes Filter von je gleicher Schwere, spült Gefäss und Filter wiederholt mit Wasser aus, bis eine kleine Probe des Abfließenden beim Verdunsten keinen erheblichen Rückstand mehr zurücklässt, oder beim Zutropfen von ammoniakalischer Chlorealciumlösung nicht mehr getrübt wird. Man trocknet dann das Filter nebst Inhalt bei 100° C. und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Der Verlust besteht in Feuchtigkeit und in Wasser löslichen Stoffen, so dass nach Abzug der beim Austrocknungsversuche (S. 354) gefundenen Feuchtigkeitsmenge (doppelt genommen) von der Summe des gesammten Verlustes der Gehalt von 10 Grmm. Guano an in Wasser löslichen Stoffen sich ergibt.

Die filtrirte wässrige Flüssigkeit ist bräunlich gefärbt, riecht etwas urinös und hinterlässt nach dem Verdunsten im Wasserbade eine braune Salzmasse, welche wesentlich aus schwefelsaurem Alkalisalze, Chlornatrium, Chlorammonium, phosphorsaurem und schwefelsaurem Ammon besteht. Zeigt dieser Rückstand bei weiterem Erhitzen bis nahe zum schwachen Glühen theilweis ein feuriges Verglimmen, so ist hierdurch die Anwesenheit eines Salpetersäuresalzes angedeutet. Wird der Glührückstand mit Wasser aufgenommen, so können in einzelnen kleinen Antheilen von der Lösung zunächst Schwefelsäure, Phosphorsäure und Chlor, darauf in dem grösseren Reste die fixen Alkalien erkannt werden. Zu letzterem Zwecke wird die Flüssigkeit mit essigsäurem Baryt ausgefällt, abfiltrirt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand gegläht und der Rest von Neuem mit wenig Wasser aufgenommen. Schwefelsaure und phosphorsaure Alkalien, wenn sie vorhanden waren, sind nun in Kohlensäuresalze übergeführt und die Lösung reagirt somit alkalisch, d. h. bräunt Curcumapapier. Wird die alkalische Flüssigkeit in einem Becherglase mit Essigsäure etwas übersättigt, darauf eingetrocknet und der trockene Rückstand mit stärkstem Weingeiste behandelt, so wird das essigsäure Alkali gelöst und Chlornatrium bleibt zurück. Die weingeistige Flüssigkeit wird verdunstet, zuletzt etwas Salzsäure hinzugefügt und das Ganze vollends eingetrocknet. Der salzige Rückstand kann nun in geeigneter Weise (vgl. S. 355) auf Natron und Kali geprüft werden. — Wird der Barytniederschlag mit verdünnter Salzsäure digerirt, so bleibt schwefelsaurer Baryt ungelöst (derselbe kann zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure benutzt werden); der phosphorsaure Baryt geht in die Lösung über. Wird diese letztere nun mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, darauf mit ammoniakalischer Bittersalzlösung versetzt, so fällt allmählig phosphorsaure Ammonmagnesia nieder und kann zur quantitativen Bestimmung der vorhandenen in Wasser löslichen Phosphorsäure dienen.

Bestimmung und Prüfung der in Wasser unlöslichen Theile.

Der im Vorhergehenden gewonnene, in Wasser unlösliche Antheil des fraglichen Guano's kann noch weiter zur Bestimmung der in Form von in Wasser unlöslichen phosphorsauren Verbindungen vorhandenen Phosphorsäure, ebenso der Harnsäure und des Sandes und so zur Controle der früheren Resultate benutzt werden. Zu diesem Behufe behandelt man diesen Rückstand zunächst mit verdünnter Salzsäure, wobei kein oder doch nur ein sehr geringes Aufbrausen wahrgenommen werden darf (Abwesenheit beigemischter kohlensaurer Erden). Die salzsaure Lösung wird von dem Bodensatze abfiltrirt, letzterer, sowie auch das Filtrat durch wiederholtes Aufgiessen von wenig Wasser ausgesüsst und das saure Filtrat zunächst mit einer Auflösung von essigsäurem Natron, um etwa vorhandenen oxalsäuren Kalk (vgl. S. 359) auszufällen, und die, wenn nöthig, nochmals filtrirte Flüssigkeit schliesslich mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt. Der in letzter Instanz erfolgende Niederschlag ist dreibasiseh-phosphorsaurer Kalk mit wenig phosphorsaurer Magnesia. Der Phosphorsäuregehalt des geglähten Niederschlages beträgt nahezu die Hälfte. — Auf den in der Kochflasche zurückgebliebenen von der Salzsäure nicht aufgenommenen Antheil wird nun verdünnte Natronlauge gegeben, das Gemisch eine Zeit lang in der Wärme digerirt, dann filtrirt, Glas und Filter wiederholt mit wenig Wasser ausgesüsst und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Der nach längerer Zeit am Boden angesammelte Niederschlag besteht wesentlich aus Harnsäure. Derselbe wird in einem Filter gesammelt,

mit kaltem Wasser ausgesüsst, getrocknet, gewogen und mit einem kleinen Antheile desselben die specielle Prüfung mit Salpetersäure vorgenommen. Man giebt zu diesem Zwecke eine Messerspitze von dem trockenen Niederschlage auf ein flaches Porzellanterchen, darauf ein wenig offic. Salpetersäure, lässt behutsam eintrocknen und tröpfelt nun Salmiakgeist auf — die Probe färbt sich prachtvoll purpurroth. — Das was nach dieser successiven Behandlung mit Wasser, verdünnter Salzsäure und verdünnter Natrum-lauge von den zur Prüfung verwendeten 10 Grmm. des fraglichen Guano zurückgeblieben, wird von ganz werthlosen Gemengtheilen desselben ausgemacht. Es wird getrocknet, gewogen, zunächst mikroskopisch (um etwaige vegetabilische Beimengungen zu ermitteln) und endlich durch Einäscherung weiter geprüft.

Das im Handel unter dem Namen aufgeschlossener Perugano vorkommende Product ist Perugano, dem $\frac{2}{3}$ dem Gewichte nach von dem darin enthaltenen dreibasisch-phosphorsauren Kalk ($3\text{CaO}, \text{PO}^3$) an Schwefelsäure von 1,528 spec. Gew. oder 50°B . zugemischt worden, um, unter Bildung von schwefelsaurem Kalk, den genannten, in Wasser unlöslichen phosphorsauren Kalk in im Wasser löslichen sauren phosphorsauren Kalk ($\text{CaO } 2\text{HO}, \text{PO}^3$) überzuführen. Behufs der quantitativen Bestimmung dieser löslichen Phosphorsäure in einem derartig aufgeschlossenen Guano zerreibt man 10 Grmm. desselben in einem Porzellanmörser mit Ausguss mit der 10fachen Menge Wasser auf das sorgfältigste, lässt die Mischung unter Umrühren einige Stunden stehen, giebt dann auf ein Filter und schneift Mörser, Filter und Inhalt durch wiederholtes Aufgiessen von frischem Wasser aus, bis das Abfließende Lackmuspapier nicht mehr röthet. Das saure Filtrat wird in einem Setzkolben zunächst mit Aetzammoniak bis zur bleibenden Trübung, darauf mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, eine hierbei verbleibende Trübung (oxalsaurer Kalk, phosphorsaures Eisenoxyd, phosphorsaure Thonerde) wird durch Filtration beseitigt und zu der klaren Flüssigkeit von einer Lösung von essigsaurem Uranoxyd unter Umrühren mit einem Glasstabe hinzugekröpfelt, bis die trübe Mischung eine blassgelbliche Farbe zeigt und ein Tropfen davon auf einer weissen Porzellanfläche mit einem Tropfen von einer verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalz zusammengebracht bräunlichroth sich färbt. Man erhitzt hierauf die Mischung bis zum Sieden, lässt den schleimigen Niederschlag (phosphorsaures Ammon-Uranoxyd) absetzen, giesst die überstehende klare Flüssigkeit auf ein Filter, giebt von Neuem Wasser in den Kolben, erhitzt abermals bis zum Sieden, lässt absetzen u. s. w. und wiederholt diese Operationen noch einige Male. Nachdem alles Washwasser abgeflossen, wird der Niederschlag selbst auf das Filter gegeben und darin durch mehrmaliges Aufgiessen von heissem Wasser vollends ausgesüsst. Der ausgesüsstete Niederschlag wird getrocknet, schliesslich gegläht (wodurch derselbe in pyrophosphorsaures Uranoxyd, $2\text{Ur}^2\text{O}^3, \text{bPO}^3 = 356,6$, übergeführt wird), gewogen und $\frac{1}{3}$ von dessen Gewicht als Phosphorsäure berechnet. — Schneller kommt man zum Ziele durch Anwendung einer titrirten Lösung von essigsaurem Uranoxyd (vgl. S. 337), wobei man aus der zur vollständigen Ausfällung der Phosphorsäure verbrauchten Quantität des Reagens die Phosphorsäure berechnet. Zu diesem Behufe wird in einen aliquoten Theil von der in der oben beschriebenen Weise vorbereiteten essigsauren Flüssigkeit aus einer in Zehntel-C. C. getheilten Bürette, unter Umrühren mit einem Glasstabe, von der Uranoxydlösung (deren Titer selbstverständlich vorher mit grosser Genauigkeit festgestellt worden ist) einfließen gelassen (anfangs schneller, gegen das Ende langsamer, etwa zu je 2—3 Zehntel-C. C.) bis die Ausfällung vollendet ist. Um letzteres zu erkennen, breitet man von Zeit zu Zeit einen oder zwei Tropfen von der Mischung auf einer weissen Porzellanfläche etwas aus und bringt in die Mitte des Tropfens, mit Hilfe eines dünnen Glasstabes, ein Tröpfchen einer verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalze. Sobald eine Spur überschüssigen essigsauren Uranoxyds vorhanden ist, bildet sich im Tropfen ein röthlichbrauner Fleck, der sich, inmitten der farblosen oder kaum gefärbten Flüssigkeit, sehr leicht wahrnehmen lässt. Ist nun diese Reaction eben eingetreten, so erhitzt man einige Minuten im Wasserbade und wiederholt die Prüfung. Tritt auch jetzt die Reaction deutlich ein, so ist der Versuch beendigt (vgl. Anleit. z. quant. chem. Analyse v. Fresenius. 5. Aufl. S. 339). Die Prüfung kann mit einem zweiten aliquoten Antheile von der essigsauren Flüssigkeit wiederholt und so das Resultat der ersten Prüfung controlirt werden.

Bestimmung
der löslichen
Phosphor-
säure.

Bestimmung
der unlös-
lichen Phos-
phorsäure.

Wenn die Aufschliessung des Peruguanos mit einer unzureichenden Menge Schwefelsäure ausgeführt worden, so kann derselbe neben löslichem phosphorsauren Kalk auch noch unlöslichen enthalten. Um nun auch dieses, wenn erforderlich, festzustellen, lässt man den im Filter zurückgebliebenen, vom Wasser nicht aufgenommenen Antheil des fraglichen Guanos trocken werden und wägt, wodurch man gleichzeitig den Gehalt an in Wasser löslichen Gemengtheilen annähernd (denn ein Theil des schwefelsauren Kalks ist noch ungelöst zurückgeblieben) erfährt. Man giebt den Rückstand in den Kolben zurück, übergiesst mit verdünnter (1:4) officineller Salzsäure, erhitzt bis zum Sieden, lässt dann erkalten und bringt das Ganze auf dasselbe Filter zurück. Kolben, Filter und Inhalt werden durch wiederholtes Aufgeben von Wasser ausgewaschen und das gesammte Filtrat in einem Becherglase mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt. Der Niederschlag, wesentlich aus dreibasisch-phosphorsaurem Kalk bestehend, wird in einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgesüsst, dann getrocknet, geglüht und gewogen. Oder man lässt die salzsaure Lösung im Wasserbade eintrocknen, um den grössten Theil der Salzsäure zu entfernen, nimmt dann mit Wasser auf, wenn nöthig, mit einem Zusatze von Essigsäure, versetzt mit essigsaurer Ammonflüssigkeit und prüft schliesslich in der vorbeschriebenen Weise mit der titrirten Lösung von essigsauerm Uranoxyd.

Bestimmung
des Ammons.

Soll auch der Ammoniakgehalt solchen käuflichen aufgeschlossenen Guanos bestimmt werden, so wird eine zweite gleich grosse Portion desselben in gleicher Weise mit Wasser behandelt, die saure wässrige Lösung durch Verdunsten concentrirt, in den S. 357 Fig. 30 beschriebenen Destillirapparat gegeben, letzterer mit dem beschickten Stöpsel verschlossen, ein Uebermaass von Aetznatronlauge durch die Trichterröhre einfliessen gelassen und im Uebrigen wie a. a. O. angegeben verfahren.

Bestimmung
der Kali-
und Natron-
salze.

Nachdem in vorstehender Weise der Gehalt des fraglichen Fabrikats an beiden wesentlich wirksamen Bestandtheilen, Phosphorsäure und Ammoniak, festgestellt worden ist, kann es noch wünschenswerth erscheinen, auch den etwaigen Gehalt an fixen Alkalien (Kali und Natron) zu ermitteln und ebenfalls quantitativ zu bestimmen. Man zieht zu diesem Behufe eine dritte Portion von dem Guano in gleicher Weise mit Wasser aus, versetzt die Lösung zunächst mit essigsauerm Baryt, so lange als noch dadurch eine Trübung stattfindet, und hierauf mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction. Man lässt das Gemisch bis auf die Hälfte oder weiter verdunsten, giebt dann auf ein Filter und stösst wiederholt mit Wasser aus. Das gesammte Filtrat wird zur Trockene verdunstet, der Rückstand allmählig stärker bis zum beginnenden Glühen erhitzt und dabei bis zur vollständigen Verkohlung erhalten. Der Glührückstand wird mit Wasser ausgezogen und der Auszug filtrirt. Das Filtrat wird zunächst mit Curcupapier geprüft — eine alkalische Reaction weist auf das Vorhandengewesensein von schwefelsauerm oder phosphorsaurem oder salpetersauerm Alkali hin (letzteres, wenn bei vorangegangenen Glühen ein zeitweiliges feuriges Verglimmen wahrgenommen wurde). Die alkalisch reagirende Flüssigkeit wird in einem Becherglase mit Essigsäure übersättigt, bis zur Trockene verdunstet und der trockene Rückstand mit stärkstem Weingeist (absoluter Alkohol des Handels) behandelt. Die essigsauen Alkalien werden gelöst, die Chloralkalimetalle, wenn vorhanden, bleiben ungelöst zurück. Um die Art dieser letztern (ob Chlornatrium oder Chlorkalium oder beide zugleich) festzustellen, wird das Ungelöste zunächst auf dem Oehre des Platindraths durch die Weingeistflamme, darauf mit Platinchloridlösung geprüft (vgl. S. 355 u. 356). Der weingeistige Auszug wird mit etwas Wasser versetzt, zunächst der Weingeist abgedunstet, darauf etwas reine Salzsäure hinzugegeben, dann vollends zur Trockene verdunstet und der Rückstand endlich in der vorstehenden Weise speciell geprüft.

Bestimmung
der
Harnsäure.

Die bei dem zweiten und dritten Versuche bei der Behandlung mit Wasser ungelöst verbliebenen Antheile des Guanos können zur Ermittelung der Harnsäure benutzt werden. Man kocht mit verdünnter Natronlauge aus, lässt erkalten, filtrirt, engt das Filtrat durch Verdunsten auf einen kleinen Raum ein und übersättigt dann mit Salzsäure. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag in einem Filter gesammelt, ausgesüsst und nun der speciellen Prüfung mit Salpetersäure u. s. w. unterworfen (vgl. S. 361).

B. Bakerguano ist, wie bereits erwähnt, gegenwärtig mehr oder weniger der Sammelname für den auf mehreren Coralleninseln des stillen Oceans (so auf der Baker-, Jarvis- und Howlandinsel) vorkommenden und von daher exportirten Guano, an welchen sich auch in Betreff der Zusammensetzung, d. h. der grossen Armuth oder des gänzlichen Mangels an stickstoffhaltigen Gemengtheilen (daher auch beim Vermischen solchen Guanos mit Kalkbrei ein Geruch nach Ammoniak kaum oder gar nicht wahrgenommen wird), der patagonische, chilenische und bolivische und ebenso der afrikanische Guano anschliessen. Der Hauptwerth dieses Guanos liegt in seinem reichen Gehalt an phosphorsaurem Kalk, welcher zuweilen nahe an 80 % beträgt und, was ausserdem noch ein grosser Vorzug ist, der Einwirkung abschliessender Agentien sehr leicht unterliegt. Nichtsdestoweniger bietet aber doch die Zusammensetzung der im Handel als Bakerguano bezeichneten Waare grosse Schwankungen dar, und es ist derselbe nicht selten sehr gypshaltig, bis 30 % und wohl auch darüber, was nicht immer von einer absichtlichen Verfälschung, sondern auch daher rührt, dass häufig an gleichem Orte mit den Lagerstätten des Guanos auch Gypsablagerungen sich vorfinden. Da nun, wie gesagt, der Düngwerth dieses Guanos in geradem Verhältnisse zu seinem Phosphorsäuregehalt steht, so ist bei der chemischen Prüfung die quantitative Bestimmung dieser letztern die wesentlichste Aufgabe. Man verfährt zu diesem Behufe folgendermaassen.

a. Man bestimmt, unter Anwendung von 5 Grmm. der gut gemischten und fein zerriebenen Probe, zunächst den Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit nach der S. 354 beschriebenen Weise, und darauf, unter Verwendung des bei dieser Bestimmung verbliebenen trockenen Rückstandes, den Gehalt an fixen Gemengtheilen, indem man denselben in der Schaal, unter öfterem Umrühren mit einem Platin- oder Eisendrath, einer allmählig bis nahe zum Glühen gesteigerten und eine Zeit lang unterhaltenen Erhitzung unterwirft. Starkes Glühen muss aber möglichst vermieden werden. Nachdem der Rückstand erkaltet und gewogen, giebt man denselben in einen kleinen Setzkolben, fügt etwas Wasser hinzu und darauf allmählig dreimal soviel, als der Rückstand betrug, offic. reine Salpetersäure (je geringer das hierbei eintretende Aufbrausen, desto besser). Man digerirt eine Zeit lang in der Wärme, erhitzt schliesslich bis zum Sieden, verdünnt dann mit heissem Wasser und lässt erkalten. Man giebt hierauf das Ganze nach und nach auf ein doppeltes Filter von je gleicher Schwere und lässt nach Abfluss der Flüssigkeit Kölbchen und Filter wiederholt mit reinem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet. Man lässt das in ein Becherglas abgeflossene Filtrat in einem Schälchen, unter allmähligem Nachgiessen, auf dem Wasserbade verdunsten, um den grössten Theil der überschüssigen Salpetersäure zu entfernen, spült dann den syrupigen Rückstand mittelst der Spritzflasche in das Becherglas zurück, tröpfelt Aetzammoniak bis zur dauernden Trübung und dann Essigsäure bis zur stark sauren Reaction. Man filtrirt abermals, wenn eine dauernde Trübung (oxalsaurer Kalk, phosphorsaures Eisenoxyd, phosphorsaure Thonerde) verbleibt und bestimmt dann mittelst essigsaurer Uranoxydlösung entweder gewichtsanalytisch oder maassanalytisch (vgl. S. 361) den Phosphorsäuregehalt.

b. Soll auch der Schwefelsäuregehalt ermittelt werden, um daraus den Gypsgehalt zu berechnen, so kann dies folgendermaassen geschehen. Man wägt von Neuem 5 Grmm. von der Probe ab, giebt diese in ein Kochfläschchen, dazu dreimal soviel krystallisirtes kohlen-saures Natron und 40 Grmm. Wasser, digerirt unter öfterem Umschlütteln längere Zeit in der Wärme, erwärmt endlich bis zum Kochen und giesst das Ganze auf ein Filter. Glas und Filter werden wiederholt mit Wasser ausgesüsst, bis das Abfliessende nicht mehr alkalisch reagirt. Zu dem gesammten Filtrate wird hierauf behutsam offic. reine Salzsäure bis zur stark sauren Reaction gegeben, die saure Flüssigkeit, wenn nöthig, filtrirt, dann erwärmt und heiss durch Chlorbaryumlösung gefällt. Man lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit ab, sammelt den schwefelsauren Baryt in einem vorher benässten

Bestimmung
der Phos-
phorsäure.

doppelten Filter von je gleicher Schwere, sässt aus, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt, trocknet scharf und wägt. Das Gewicht ergibt durch Division mit 2,91 die entsprechende Menge wasserleerer Schwefelsäure ($SO^3 = 40$), durch 1,3546 getheilt die entsprechende Menge wasserhaltigen Gypses ($CaOSO^3 \cdot 2H_2O = 86$).

Noch häufiger als aufgeschlossener Peruguano kommt aufgeschlossener Bakerguano als Handelswaare vor. Dessen chemische Prüfung hat zunächst die Bestimmung der in Wasser löslichen, sodann der in Wasser unlöslichen Phosphorsäure zum Zwecke. Beide Bestimmungen werden ganz in derselben Weise ausgeführt, wie bei der Prüfung des aufgeschlossenen Peruguano nach beiden Richtungen hin angegeben.

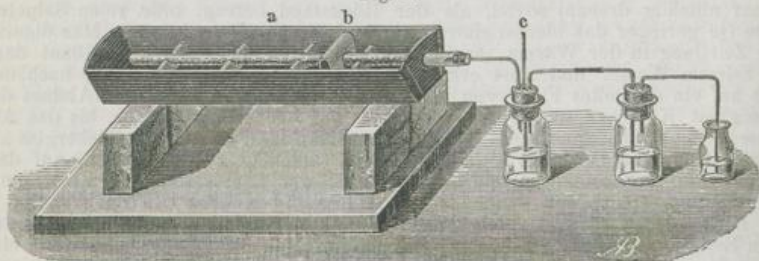
Fischguano.

C. Fischguano. Unter diesem Namen kommt gegenwärtig ein in Norwegen (besonders auf den Lofodeninseln) aus zunächst gedämpften, (wobei Fett als Nebenproduct gewonnen wird), dann gedörrten und zerstampften Seefischen bereiteter künstlicher Dünger in den Handel, dessen Wirksamkeit in dieser Beziehung ebenfalls durch einen reichlichen Gehalt an Stickstoff (zwischen 7 und 11 %) und Phosphorsäure (zwischen 10 und 15 %) bedingt wird. Er stellt ein grobes, grobkörnigem Knochenpulver ähnliches Pulver dar, von schwachem Fischgeruche, hinterlässt bei der Einäscherung 34—40 % unverbrennliche Theile. Der Stickstoff ist darin nicht als Ammoniak, sondern in der Form von stickstoffhaltigen organischen Gebilden enthalten, wird daher am zweckmässigsten durch Glühen mit Kalkhydrat oder Natronkalk (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 453), wobei durch Wasserzersetzung Stickstoff-Wasserstoff oder Ammoniak entsteht, quantitativ bestimmt.

Bestimmung
des Gehalts
an Stickstoff.

a. Diese Operation, die Bestimmung des Stickstoffgehalts, kann mit einer dem Zwecke entsprechend hinreichenden Genauigkeit nach der von C. Nöllner beschriebenen Methode (Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 66. S. 314) ausgeführt werden. Das Verbrennungsrohr (Fig. 33) ist von schwer schmelzbarem Glase,

Fig. 33.



etwa 50 Centimeter lang und 12 Millim. weit. Man füllt es zunächst mit Kalkhydrat (gebrannter Marmor wird in einem Porzellantöpfe mit der Hälfte seines Gewichts Wasser übergossen, das Gefäss mit einem Porzellandeckel lose bedeckt sich selbst überlassen, bis der Kalk zu einem weissen Pulver zerfallen und das Ganze wieder erkaltet ist, worauf es in ein wohl zu verschliessendes Gefäss gegeben und zum Gebrauche aufbewahrt wird) nahehin zur Hälfte voll, schüttet dann in einen Mörser aus, worin bereits eine genau abgewogene Menge ($2-2\frac{1}{2}$ Grmm.) von dem fein zerriebenen Präparate sich befindet und vermischt beide sorgfältig. Man giebt dann in die Verbrennungsröhre zunächst 1 Zoll hoch Kalkhydrat allein, dann das Gemisch, reibt den Mörser mit einer frischen Menge Kalkpulver ab und füllt dieses nach. Zuletzt bringt man noch etwas Kalkhydrat in die Röhre, so dass etwa 3 Zoll der Röhre leer bleiben, schiebt dann einen losen Asbestpfropfen hinein und klopft die Röhre horizontal einige Male auf den Tisch auf, damit über

der Füllung ein freier Kanal sich bilde, behufs des leichten Entweichens der Dämpfe. Man legt nun die Röhre in den auf Ziegelsteinen ruhenden Verbrennungs-Ofen (a) und verbindet dieselbe mittelst eines gut schliessenden elastischen Korks zunächst mit dem ersten Gläschen, dieses dann mittelst eines Stückchens Kautschuckrohrs mit dem zweiten und dieses endlich mit dem dritten in der durch Fig. 33 dargestellten Weise. Die Gläschen (gewöhnliche Opodeldocgläschen von 50—60 C. C. räumlichem Inhalt) sind zur Hälfte mit einer Lösung von reiner Weinsäure (im Ganzen etwa 4—5 Grmm. betragend) in stärkstem Weingeiste (absoluter Alkohol des Handels) gefüllt, das erste und zweite mit gut schliessenden Kautschuckstöpseln versehen, von denen das erstere dreimal, das zweite nur zweimal durchbohrt ist. Durch die mittlere Oeffnung des ersten Gläschens ist ein senkrechtliches Sicherheitsrohr (c) eingelassen, welches etwas in die Flüssigkeit taucht; die mit dem Verbrennungsrohre verbundene knieförmige Zuleitungsrohre taucht nicht ein, im zweiten und dritten Gläschen ist aber dies der Fall. Das dritte Gläschen bleibt offen. Nachdem alles in der eben beschriebenen Weise vorgerichtet ist, umgiebt man das Rohr, vorn beginnend, allmählig mit glühenden Kohlen und rückt, in dem Maasse als das Rohr zum Glühen kommt, mit dem Schirm (b) nach hinten weiter, bis endlich das Rohr in der ganzen Länge roth glüht. Das entstehende und entweichende Ammoniak wird von der Weinsäurelösung absorbiert und geht in saures weinsaures Ammon (NH_4O , $\text{HO T} = 167$) über, welches, in starkem Weingeiste ganz unlöslich, sofort krystallinisch sich abscheidet. Die übrigen Gase (Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas) gehen unabsorbiert hindurch, und durch das besonders gegen das Ende der Operation auftretende Wasserstoffgas und den Wasserdampf wird alles Ammoniak aus dem Verbrennungsrohr ausgetrieben. Etwaiges Verstopfen des senkrechten Sicherheitsrohres (c) durch ausgeschiedenes Salz kann leicht mittelst eines hineingelassenen langen Platindraths verhindert werden.

Sobald die Gasentwicklung aufgehört, lässt man erkalten, nimmt den Apparat auseinander, sammelt das krystallinische Salz auf ein gewogenes Filter, wäscht es mit gleichem Weingeist aus, bis das Abfließende kaum noch sauer reagiert, trocknet dann bei 100°C ., wägt und theilt das Gewicht mit 11,9. Der Quotient ergibt die entsprechende Menge Stickstoff, welche in der zum Versuche verwandten Menge von der fraglichen Substanz enthalten war. — Selbstverständlich kann man das Ammoniak, anstatt durch weingeistige Weinsäurelösung, auch durch verdünnte wässrige Salzsäure absorbieren lassen (in welchem Falle zwei Vorlagen vollkommen ausreichen) und nach beendigter Operation mit der sauren Flüssigkeit, wie S. 357 angegeben weiter verfahren.

b. Behufs der Bestimmung der Phosphorsäure werden 5 Grmm. von der Substanz in einem flachen Platinschälchen oder ähnlichen aus dünnem Eisenblech eingäschert, die Asche dann in ein Setzkölbehen gegeben, mit etwas Wasser übergossen, dann erwärmt und reine Salpetersäure allmählig bis zur stark sauren Reaction hinzugefügt (je geringer das hierbei eintretende Aufbrausen, desto besser), das Ganze längere Zeit warm digerirt, endlich bis zum Sieden erhitzt, auf ein gewogenes Filter gegeben und Glas und Filter durch Aufgeben von Wasser wiederholt ausgesüsst, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagiert. Mit der sauren Flüssigkeit wird dann weiter, wie S. 363 angegeben, verfahren. Oder man macht die saure Flüssigkeit durch Aetzammoniak alkalisch, sammelt nach einiger Zeit den Niederschlag (wesentlich dreibasisch-phosphorsaurer Kalk) in einem Filter, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt. Der Phosphorsäuregehalt ist nahezu gleich der Hälfte des Gewichts.

Bestimmung
des Gehalts
an Phosphor-
säure.

II. Knochenmehl.

Das unter dem Namen Knochenmehl im Handel vorkommende Fabrikat wird durch Dämpfen unter höherem Drucke, Dörren und Mahlen von Thierknochen gewonnen. Es ist ein weissgraues, fast geruchloses, mehr oder weniger feines Pulver und enthält, wenn von guter Beschaffenheit, durchschnittlich in 100 Th. 30—32 Th. verbrennliche Substanz, worin durchschnittlich $3\frac{1}{2}$ Th. Stickstoff, 60 Th. Knochenerde, worin

Knochen-
mehl.

25 Th. Phosphorsäure, und zwischen 8—10 Th. Sand und Feuchtigkeit. Doch kommt auch Handelswaare vor, deren Gehalt an letztern werthlosen Bestandtheilen auf Unkosten der ersteren nicht unerheblich mehr beträgt, und worüber nur die chemische Prüfung einen sichern Aufschluss gewährt.

Chemische
Prüfung
des Knochen-
mehls.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit geschieht in derselben Weise wie bei der Prüfung von Guano nach derselben Richtung hin unter Anwendung von 5 Grmm. des Pulvers. — Behufs der Bestimmung der verbrennlichen Substanz wird der bei der vorhergehenden Bestimmung verbliebene trockene Rückstand in einen kleinen weiten Tiegel aus Platin, Eisenblech oder Porzellan gegeben und dieser in schräger Lage über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge oder über der Gaslampe zuerst schwach, dann allmählig stärker, endlich bis zum Glühen erhitzt, und dabei erhalten, bis die Asche völlig weiss erscheint. Man lässt dann erkalten und wägt. Der abermalige Gewichtsverlust ergibt den Gehalt an verbrennlicher organischer Substanz, das Gewicht des Rückstandes den Gehalt an unverbrennlichen mineralischen Theilen.

Um den Stickstoffgehalt der verbrennlichen Substanz zu bestimmen, wird eine neue Portion (2—2½ Grmm.) des fraglichen Knochenmehls abgewogen und genau in der S. 364 beschriebenen Weise mit Kalkhydrat behandelt. — Zur Bestimmung des Gehalts an Phosphorsäure wird der Glührückstand (die Asche) benutzt. Derselbe wird in einem Kochfläschchen zunächst mit Wasser übergossen, dann allmählig Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction hinzugegeben, wobei jedenfalls schwaches Aufbrausen eintritt, die Mischung längere Zeit in der Wärme digerirt, darauf bis zum Sieden erhitzt und schliesslich das Ganze auf ein doppeltes Filter von je gleicher Schwere gegeben. Flasche und Filter werden wiederholt mit Wasser ausgewaschen, bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt, das Filter hierauf scharf getrocknet und gewogen, das äussere Filter als Tara benutzend. Das Gewicht ergibt den Gehalt von 5 Grmm. des fraglichen Knochenmehls an werthlosen mineralischen Einmengungen (Sand, Thon u. s. w.). Das in einem Setzkolben abgeflossene salpetersaure Filtrat wird heiss mit Aetzammoniak übersättigt, das Gefäss hierauf fest verkorkt zum Absetzen des Niederschlages bei Seite gestellt. Nach längerer Zeit wird die überstehende klare Flüssigkeit zunächst in das zur Aufnahme des Filtrats (α) bestimmte Gefäss klar abgegossen, der Niederschlag (wesentlich dreibasisch-phosphorsaurer Kalk nebst etwas phosphorsaurer Ammon-Magnesia) wird auf das vorher genässte Filter gegeben, Gefäss und Filter durch wiederholtes Uebergiessen mit heissem Wasser gut ausgesüsst, letzteres nebst Inhalt getrocknet, letzterer dann geglüht und schliesslich gewogen. Dem Gewichte entspricht nahehin die Hälfte Phosphorsäure. Behufs der Controle kann übrigens der geglühte Niederschlag oder ein aliquoter Theil desselben von Neuem in der geringsten Menge Salpetersäure gelöst und in der Lösung nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser und Zugabe von essigsaurer Ammonflüssigkeit auf maassanalytischem Wege mittelst titrirter essigsaurer Uranoxydlösung die Phosphorsäure bestimmt werden. — Das Filtrat α wird mit einer warmen Orte durch längere Zeit bei Seite gestellt. Der entstandene Niederschlag ist kohlenaurer Kalk, welcher als solcher in der Knochenasche enthalten war und nicht 10% übersteigen darf, gegenfalls dem Verdacht einer absichtlichen Beimischung Raum gegeben ist. Wird ein Theil der von kohlenaurer Kalke abfiltrirten Flüssigkeit mit Salpeter- oder Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryumlösung geprüft, so darf nur eine geringe Reaction eintreten.

Knochen-
kohle und

amerika-
nische
Knochen-
asche.

In derselben Weise wie die Knochenmehlasche kann auch die Knochenkohle, welche in den Zuckerfabriken als Abfall gewonnen wird, jedoch sehr vielen Verfälschungen durch andere nutzlose Abfälle (gemahlene Schieferkohle, kohlenaurer Kalk, Sand, Kehrlicht u. dgl.) unterliegt, nach vorgängigem Glühen im offenen Tiegel in Betreff des Gehalts an Phosphorsäure, dem Hauptträger der Wirksamkeit als Düngmittel, näher geprüft werden; ebenso auch die gegenwärtig aus Südamerika in grossen Massen exportirte Knochenasche. Uebrigens ist im Handel unter dem Namen Knochenkohle auch ein Produkt vorgekommen, welches keine Spur von phosphorsaurer Kalk enthält, sondern aus den Rückständen von der Destillation von bituminösen Schiefen aus den Photogenfabriken angefertigt

war. Es ist daher jedenfalls gut, derartige zweifelhafte Produkte zunächst im Allgemeinen auf Phosphorsäuregehalt überhaupt zu prüfen. Dies geschieht am kürzesten folgendermaassen: man zerreibt etwas ($\frac{1}{2}$ —1 Grmm.) von dem fraglichen Körper möglichst fein, zerrührt es dann in einem Porzellanschälchen mit gleichviel oder etwas mehr dreifach-gewässerter Schwefelsäure (Schwefelsäure welche mit dem dritten Theile ihres Gewichtes Wasser verdünnt ist), giebt dann noch gleichviel Wasser hinzu, digerirt eine Zeit lang in der Wärme, lässt erkalten, nimmt das Gemisch mit höchst rectificirtem Weingeiste auf, giesst auf ein Filter, versetzt das Filtrat zunächst mit Wasser, dann mit einer wässerigen Lösung von kohlen-saurem Natron bis zur alkalischen Reaction, erwärmt, bis aller Weingeist ausgetrieben ist, und filtrirt. Das Filtrat wird zunächst mit stark verdünnter Salpetersäure neutralisirt oder vielmehr bis zur sehr schwachsauren Reaction versetzt und hierauf in einzelnen Portionen mit nachstehenden Reagentien geprüft.

Allgemeine
Prüfung
auf Phos-
phorsäure.

Höllensteinlösung: man giebt ein wenig von der Flüssigkeit auf ein Uhr-glas und fügt dazu mittelst eines Glasstabes einen Tropfen von dem Reagens — bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht eine gelbe Trübung.

Ammoniakalische Bittersalzlösung: man giebt etwas von der Flüssigkeit in einen Reagircylinder, fügt zunächst etwas Aetzammoniak, darauf von dem Reagens hinzu — bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht eine weisse Trübung.

Essigsäure Uranoxydlösung: man versetzt in einem Reagircylinder etwas von der Flüssigkeit zunächst mit essigsaurer Ammonlösung, darauf mit einer Lösung von essigsäurem Uranoxyd und erwärmt — bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht ein blaugelblichweisser Niederschlag.

Molybdänsaures Ammon: man giebt etwas aufgelöstes molybdänsaures Ammon in einen Reagircylinder, tröpfelt dann Salpetersäure hinzu, bis die zunächst entstehende Trübung wieder verschwunden, und hierauf von der auf Phosphorsäure zu prüfenden Flüssigkeit — bei Anwesenheit dieser letzteren entsteht sofort ein feinpulvriger hellgelber Niederschlag, welcher sich bald absetzt.

(Dasselbe Verfahren kann auch zur Erkennung der Phosphorsäure im Allgemeinen in den nachbenannten Mineralien (III) befolgt werden.)

Nachdem nun durch das Zusammentreffen aller dieser Reactionen das Vorhandensein von Phosphorsäure ausser allem Zweifel gesetzt worden ist, so schreitet man zur quantitativen Feststellung derselben in der oben beschriebenen Weise vor.

III. Superphosphat.

Dreibasisch-phosphorsaurer Kalk ($3\text{CaO}, \text{ePO}^3$) ist auch ein wesentlicher Bestandtheil mehrerer Mineralsubstanzen, so der Koprolithen (versteinerte Exeremente urweltlicher Thiere, daher der Name, von *κόπρος*, Koth, und *λίθος*, Stein), das Apatits (d. h. Trügling, von *ἀπατάω*, ich täusche, weil sich die Mineralogen lange Zeit in der Bestimmung getäuscht), des Osteoliths (Knochenstein, wegen der gleichen Zusammensetzung mit der Knochenerde), des Phosphorits (wegen der Phosphorescenz beim Reiben und beim Erhitzen) u. s. w. Diese Mineralien kommen an gewissen Lagerstätten (so in der spanischen Provinz Estremadura, in Norwegen, in Bayern, auf der Insel Sombro u. a.) sehr massig vor und werden behufs der Verwendung in der Landwirthschaft ausgebeutet; sie sind aber in Folge ihrer grossen Dichte auch im fein zertheilten Zustande in Wasser, selbst in kohlen-säurehaltigem, so gut wie unlöslich, können daher nicht unmittelbar, sondern nur nach vorgenommener Aufschliessung durch Schwefelsäure (ohne oder mit Zuziehung von Salzsäure) Verwendung finden. Das Produkt führt dann im Handel den Namen Kalksuperphosphat oder auch Superphosphat kurzweg. Es ist ein Gemeng a) aus in Wasser löslichen Gemengtheilen, darunter wesentlich saurer phosphorsaurer Kalk ($\text{CaO } 2\text{HO}, \text{ePO}^3$) mit geringen Mengen phosphorsaurer Magnesia und

phosphorsaurem Eisenoxyd, dann schwefelsaurem Kalk (und Chlorcalcium), möglicher Weise Chloralkalimetallen und Alkalisalzen, welche in geringer Menge dem Mineral angehören oder in grösserer Menge dem Fabrikate zugesetzt wurden, und b) aus in Wasser unlöslichen Gemengtheilen, nämlich Basisch-Phosphorsäuresalzen, schwefelsaurem Kalk, Sand und Thon. — Die chemisch-analytische Prüfung geschieht folgendermaassen.

Chemische
Prüfung des
Superphos-
phats.

1. Man wägt in einem tarirten dünnen Schälchen $2\frac{1}{2}$ —5 Grmm. von dem Fabrikate ab, setzt es durch mehrere Stunden in einem Luftbade (vgl. S. 355, Fig. 29) einer Temperatur von 100° C. bis 130° C. aus und wägt dann wieder — der Gewichtsverlust ergibt den Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit. — Man setzt nun dasselbe Schälchen nebst Inhalt durch einen gleichen Zeitraum einer Temperatur von 170 — 180° C. aus, lässt erkalten und wägt von Neuem — der abermalige Gewichtsverlust ergibt den Gehalt an chemisch gebundenem Wasser, wesentlich im vorhandenen Gyps enthalten.

2. Man wägt 20 Grmm. von dem vorgängig bei der Temperatur des kochenden Wassers ausgetrockneten fraglichen Fabrikats ab, giebt diese in einen Porzellannörser mit Ausguss und zerreibt zunächst mit wenigem von $\frac{1}{2}$ Liter entnommenen reinen Wasser möglichst fein, schweift darauf mit dem übrigen Wasser in einen Kolben ein und lässt das Gemisch durch mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln stehen. Nach Verlauf dieser Zeit wird das Ganze allmählig in ein tarirtes Filter gegeben, nach Ablauf der Flüssigkeit, welche man in eine Literflasche abfliessen lässt, Kolben, Filter und Inhalt wiederholt mit frischem Wasser nachgespült, bis das gesammte Volum des Filtrats genau 1 Liter (1000 C. C.) beträgt. Das Filter mit Inhalt wird bei 100° C. getrocknet, darauf gewogen. Das Gewicht ergibt, nach Abzug des Gewichts des Filters, den Gehalt des Fabrikats an in Wasser unlöslichen Gemengtheilen, einen Theil des Gypses eingerechnet. Von der Flüssigkeit selbst werden nun einzelne abgemessene Antheile zur Ermittlung und quantitativen Bestimmung der Bestandtheile entnommen, nämlich:

a. Quantitative Bestimmung der Phosphorsäure, und zwar α) gewichtsanalytisch: man giebt 100 C. C. von der Flüssigkeit (2 Grmm. von dem Fabrikate entsprechend) in einen Setzkolben, erwärmt, fügt dann zunächst Aetzammoniak bis zum bleibenden Niederschlage und darauf Essigsäure bis zur stark sauren Reaction — ein bleibender weisser Niederschlag ist phosphorsaures Eisenoxyd und wird abfiltrirt. Das Filtrat wird aus dem Becherglase, worin es abgeflossen, in den Kolben zurückgegeben, das Filter mittelst der Spritzflasche ausgesüsst, die Aussüßflüssigkeit in dasselbe Becherglas abfliessen gelassen und daraus dem übrigen Filtrate zugefügt. Der essigsäure Inhalt des Kolbens wird erwärmt und heiss mit einer Lösung von oxalsaurem Ammon versetzt, wodurch der Kalk als oxalsaurer Kalk ausfällt. Die hiervon nach einiger Zeit abgeschiedene Flüssigkeit wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und ammoniakalische Bittersalzlösung hinzugegeben, wodurch alle Phosphorsäure als phosphorsaure Ammon-Magnesia sich abscheidet. Diese wird nach längerer Zeit in einem Filter gesammelt, mit verdünntem Salmiakgeist (1 : 3) ausgesüsst, getrocknet und gegläht. Aus dem Gewichte der in letzter Instanz gewonnenen pyrophosphorsuren Magnesia ($2MgO$, $bPO^{\circ} = 111$) wird durch Division mit $1,563$ die Phosphorsäure (mit Ausschluss der im Eisenniederschlag enthaltenen) berechnet, welche in dem in Wasser löslichen Antheile von 2 Grmm. des Fabrikats enthalten war. — β) maassanalytisch: man misst 100 C. C. von der Flüssigkeit ab, giebt $\frac{1}{4}$ soviel offic. essigsäure Ammonlösung hinzu, darauf Aetzammoniak bis zur dauernden Trübung und schliesslich Essigsäure bis zur stark sauren Reaction — eine dauernde weisse Trübung rührt, wie im Vorhergehenden, von ausgeschiedenem phosphorsaurer Eisenoxyd her und wird durch Filtriren beseitigt. Das eisenfreie essigsäure Filtrat wird in zwei gleiche Portionen getheilt, dann die eine erwärmt und nun von der titrirten essigsäuren Uranoxydlösung bis zur vollständigen Ausfällung aller Phosphorsäure (vgl. S. 363) hinzugegeben und aus der hierzu verbrauchten Menge der Phosphorsäuregehalt berechnet (vgl. a. a. O.). Mit der zweiten Portion wird dieselbe Prüfung wiederholt und so die Richtigkeit des ersten Resultates controlirt.

Beträgt die Menge des oben erwähnten Eisenoxydniederschlages nicht ganz wenig, so wird derselbe getrocknet, von dem Filter abgenommen, was sich hier

ohne Schwierigkeit ausführen lässt, dann geglüht und gewogen. Derselbe hat nun die Zusammensetzung $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{PO}^5 = 151$; der Phosphorsäuregehalt beträgt daher nahehin die Hälfte, besonders, wenn man in Betracht zieht, dass dem phosphorsauren Eisenoxyd mehrentheils etwas phosphorsaure Thonerde beigesellt ist. — Beim Erhitzen mit Salzsäure wird der Niederschlag mit gelber Farbe gelöst; ein Tropfen von dieser Lösung mit Wasser verdünnt und darauf mit einigen Tropfen Rhodankaliumlösung versetzt, giebt eine blutrothe Mischung. Wird der übrige Theil von der Lösung zunächst mit Weinsäurelösung, darauf mit Aetzammoniak in Ueberschuss und schliesslich mit Schwefelammonium versetzt, so wird alles Eisen als schwarzes Schwefeleisen abgeschieden. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit giebt nun mit ammoniakalischer Bittersalzlösung einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia. Wird dieser letztere Niederschlag nach längerer Zeit in einem kleinen Filter gesammelt, ausgesüsst und hierauf mit einer Lösung von essigsäurem Silberoxyd übergossen, so färbt es sich gelb. Durch alle diese Verhältnisse ist die Identität des phosphorsauren Eisenoxyds erwiesen.

Chemische
Prüfung der
Superphos-
phate.

b. Ermittlung und Bestimmung des Ammoniaks: man giebt etwas von der Flüssigkeit in einen kleinen Setzkolben oder weiten Reagirzylinder, fügt Aetzatronlauge mit der Vorsicht hinzu, dass die Wandungen des Gefässes nicht davon benetzt werden, klemmt mittelst eines lose passenden Stöpsels einen Streifen Curcumapapiers innerhalb der Mündung des Gefässes und erwärmt den Inhalt behutsam — bei Anwesenheit von Ammon wird das Papier gebräunt und nach Hinwegnahme des Stöpsels ersteres auch durch den Geruch wahrgenommen. Ist beides nun der Fall, so giebt man 200 C. C. von der Flüssigkeit (4 Grmm. von dem Fabrikate entsprechend) in ein Becherglas, lässt bis auf etwa 30–40 C. C. verdunsten, giebt den Rest in einen kleinen Destillirkolben (vgl. S. 357, Fig. 30), schweift das Becherglas mit etwas Wasser nach, verschliesst den Kolben in der a. a. O. beschriebenen Weise, lässt Aetzatronlauge durch die Trichterröhre einfließen, destillirt in der a. a. O. beschriebenen Weise ab u. s. w.

c. Ermittlung der Alkalisalze (Kali und Natron). Man giebt 200 C. C. von der Flüssigkeit in einen Setzkolben, erwärmt bis zum Sieden, fällt zunächst mit Chlorbaryumlösung, dann mit kohlen-säurem Ammon. Nach längerer Zeit wird die Flüssigkeit abfiltrirt, das Filter nebst Inhalt ausgesüsst, das gesammte Filtrat zur Trockene verdunstet und der trockene Rückstand schliesslich bis zum schwachen Glühen erhitzt, bis aller Salmiak ausgetrieben ist. Der nunmehrige Rückstand enthält die Alkalimetalle (Kalium und Natrium) im Zustande von Chlorverbindungen. Eine specielle Prüfung dieses Rückstandes, wovon man etwas auf dem Oehre des Platindraths in die Weingeistflamme bringt, lässt erkennen, ob derselbe ausschliesslich aus Chlorkalium (was ein Vorzug sein würde) besteht, oder ob auch Chlornatrium darin enthalten ist (vgl. S. 355). In letzterem Falle kann noch eine weitere Prüfung auf Chlorkalium mittelst Platinchlorids stattfinden (vgl. a. a. O.).

d. Bestimmung der Schwefelsäure. Abermals 100 C. C. von der Flüssigkeit (2 Grmm. von dem Fabrikate entsprechend) werden in einem Becherglase mit einem Zusatze von Salzsäure bis zum Sieden erwärmt und mit Chlorbaryumlösung ausgefällt. Der Niederschlag wird absetzen gelassen, zunächst die klare Flüssigkeit, darauf der Bodensatz auf ein doppeltes Filter, von je gleicher Schwere, gegeben, Becherglas, Filter und Inhalt ausgesüsst bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt, Filter und Inhalt darauf scharf getrocknet und gewogen, wobei man das äussere Filter als Tara benutzt. Das Gewicht des also gewonnenen schwefelsauren Baryts durch 2,91 getheilt giebt die entsprechende Menge Schwefelsäure, welche in der wässrigen Lösung an Alkalien und Kalk gebunden war.

e. Ermittlung und Bestimmung der Salzsäure: man giebt ein wenig von der Flüssigkeit in einen Reagirzylinder, fügt einige Tropfen reiner Salpetersäure hinzu, darauf Höllesteinlösung und schüttelt — eine käsige weisse Trübung beweist die Anwesenheit von Salzsäure. Ist die Reaction nur gering, so rührt dieselbe nur von einem geringen, zufälligen oder natürlichen, Gehalte der angewandten Materialien an Chlorverbindungen her; ist dieselbe aber beträchtlich, so kann sie nun entweder von der Mitwirkung von Salzsäure bei der Aufschliessung des Minerals, oder von der Zuzusammensetzung irgend eines Chloralkalimetalls (z. B. Kochsalz, Abraum-salz) zu dem Fabrikate herrühren. — Die quantitative Bestimmung kann in solchem Falle geschehen entweder durch Wägung der bei

Chemische
Prüfung der
Superphos-
phate.

der Fällung einer bestimmten Menge (etwa 50 C. C. einem Gramme von dem Fabrikate entsprechend) von der Flüssigkeit durch Höllesteinlösung gewonnenen Chlorsilbers, oder durch Wägung oder Messung der zu solcher Fällung verbrauchten Quantität von einer titrirten Höllesteinlösung.

143,5 Gewth. Chlorsilber, ebenso 170 Gewth. Höllesteins entsprechen 36,5 Gewichtstheile Chlorwasserstoffsäure; folglich ergibt jedwede Menge gewonnenen ausgesüßten und scharf getrockneten Chlorsilbers durch Division mit 3,931 (denn: $\frac{143,5}{36,5} = 3,931$) die entsprechende Menge Chlorwasserstoffsäure, und ebenso jedwede Menge zur Ausfällung verbrauchten Höllesteins durch Division mit 4,638 (denn: $\frac{170}{36,5} = 4,638$). Benutzt man daher zu letzterem Versuche eine Höllesteinlösung, welche in 100 Grmm. oder in 100 C. C. 6,3 Grmm. Höllestein enthält (vgl. S. 218), so entsprechen je 1 Grmm. oder 1 C. C. von dieser Lösung je 13,527 Milligramm. Chlorwasserstoff.

Chemische
Prüfung der
in Wasser
nicht lös-
lichen Ge-
mengtheile
des Super-
phosphats.

3. Es erübrigt nun noch den vom Wasser nicht aufgenommenen Antheil (vgl. S. 368 unter 2) des Fabrikats einer näheren Prüfung, wesentlich in Betreff der darin enthaltenen Phosphorsäure zu unterwerfen. Man nimmt zu diesem Behufe den trockenen Rückstand aus dem Filter heraus, welches letztere man in den Trichter zurückbringt, giebt denselben in einen Setzkolben, gießt 25 Grmm. offic. Salpetersäure auf, digerirt einige Stunden lang unter öfterem Umschütteln in der Wärme, erhitzt zuletzt bis zum Kochen, verdünnt dann mit 50 C. C. reinem Wasser, läßt absetzen und giebt die überstehende Flüssigkeit auf dasselbe Filter, wobei man das Filtrat in eine Literflasche abfließen läßt. Auf den ungelösten Rückstand werden abermals $12\frac{1}{2}$ Grmm. Salpetersäure gegeben, die beschriebenen Operationen wiederholt und endlich das Ganze in das Filter gebracht, den Setzkolben zuletzt noch mit etwas Wasser nachspülend. Nach Abfluss der Flüssigkeit wird diese in eine Schale gegeben und darin, um das Uebermaass der Salpetersäure zu entfernen, verdunsten gelassen. Der syrupige Rückstand wird mit Wasser verdünnt, in die Literflasche zurückgegeben, die Schale mittelst der Spritzflasche sorgfältig aus- und in die Flasche geschweift und endlich der ungelöst verbliebene Inhalt (α) des Filters durch wiederholtes Aufgießen von Wasser ausgesüßt, bis die Flasche bis zur Marke gefüllt ist. Die Flüssigkeit wird durch wiederholtes Ausgießen in eine andere Flasche und Wiederzurückgießen vermischt, und mit abgemessenen einzelnen Antheilen derselben werden die Prüfungen auf Phosphorsäure und Schwefelsäure ganz in derselben Weise, wie im Vorhergehenden (2. a und d) angegeben, ausgeführt. Die Schwefelsäure war in der salpetersauren Flüssigkeit als schwefelsaurer Kalk (Gyps) enthalten und kann daher aus dem schwefelsauren Baryt als solchen unmittelbar berechnet werden (vgl. unten).

Der im Filter zurückgebliebene Rückstand (α) wird aus dem zuvor durchstochenen Filter mittelst der Spritzflasche in den Kolben zurückgespült, das Gemisch dann erwärmt und reines kohlen-saures Natron bis zur dauernden alkalischen Reaction hinzugegeben. Nach mehrstündiger Digestion in der Wärme verdünnt man mit Wasser, läßt absetzen, gießt die überstehende klare Flüssigkeit auf ein Filter, giebt von Neuem Wasser auf den Bodensatz, schüttelt, läßt absetzen, gießt ab und wiederholt dieselben Operationen noch ein bis zwei Mal. Das gesammte Filtrat wird mit Salzsäure behutsam übersättigt, dann bis zum Sieden erhitzt und mit Chlorbaryumlösung ausgefällt. Der schwefelsaure Baryt wird schliesslich in einem Filter gesammelt, ausgesüßt, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt, dann scharf getrocknet und gewogen. Dessen Gewicht ergibt durch Multiplication mit 0,738 die entsprechende Menge Gypses ($\text{CaOSO}^2 \cdot 2\text{HO} = 86$), denn als solcher war die Schwefelsäure in dem ungelösten Rückstande enthalten. Der berechnete Gyps wird zu dem in der salpetersauren Flüssigkeit enthaltenen summirt. Die Summe ergibt jedoch noch nicht die vorhanden gewesene ganze Menge desselben, denn ein Theil ist auch in den wässerigen Auszug übergegangen.

Der in dem Kolben ungelöst zurückgebliebene Rückstand von der Behandlung mit einer Auflösung von kohlen-saurem Natron, worin aller Kalk des vorhanden gewesenen Gypses als kohlen-saurer Kalk enthalten ist, wird behutsam mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, die Mischung hierauf bis zum Sieden erhitzt, dann mit Wasser verdünnt und das Ganze auf ein Filter gegeben. Kolben, Filter und dessen Inhalt werden mit Wasser ausgesüßt, bis das Abfließende nicht

mehr sauer reagirt, der letztere dann scharf getrocknet und gewogen. Er besteht aus den in 20 Grmm. von dem Fabrikate enthaltenen ganz werthlosen mineralischen Gemengtheilen (wesentlich Sand) des letztern.

IV. Abraumsalz (Düngsalz).

Unter obigem Namen kommt wesentlich von Stassfurt ($2\frac{1}{4}$ Meilen von Magdeburg unweit der Mündung der Bode in die Saale) aus ein kalireiches unreines Salz in den Handel, das wegen des sehr niedrigen Preises, um welchen es verkauft wird, als Düngsalz grosse Verwendung findet. Dieses Salz lagert auf den eigentlichen Steinsalzlageren von Stassfurt und muss erst abgeräumt werden, um zu denselben zu gelangen (daher der Name Abraumsalz). Diese Schichten des unreinen Salzes sind 100 Fuss und darüber mächtig und bieten in ihrer Zusammensetzung grosse Verschiedenheit dar, indem das Salz dieser Schichten mit verschiedenen, namentlich Kali, Magnesia, Kalk, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Borsäure enthaltenden Mineralien (Sylvin = KCl , Carnallit = $KCl \cdot 2MgCl \cdot 12HO$, Kieserit = $MgOSO^3 HO$, Kainit = $KOSO^3 MgOSO^3 MgCl6HO$, Stassfurtit = $6MgO8BO^3MgCl$, Anhydrit = $CaOSO^3$) gemengt ist, ferner variirende Mengen von Thon und Sand enthält. Es zeigt daher das rohe Abraumsalz, so wie es in den Handel gebracht wird, eine grosse Verschiedenheit in der Mischung, welche durch nachträgliche Beimengung von Asche und anderen beim Versieden der Soole abfallenden Substanzen (Pfannenstein u. dgl.) noch weiter vergrössert wird. Die Wirksamkeit dieses Salzgemenges als Düngmittel beruht hauptsächlich und wesentlich auf dessen Gehalte an Kaliumverbindungen (Chlorkalium und schwefelsaures Kali), daher auch dessen Werth in geradem Verhältnisse zu diesem Gehalte steht. — Die chemische Prüfung geschieht folgendermaassen.

Chemische
Prüfung der
Kali-
düngsalze.

A. Bestimmung der hygroskopischen Feuchtigkeit. Man wägt von einer zerriebenen und wohlgemengten Probe des fraglichen Salzes in einem tarirten Schälchen 10 Grmm. ab, lässt die Schaal durch mehrere Stunden innerhalb eines zwischen 100 und $130^{\circ} C.$ erwärmten Raumes verweilen, dann erkalten und wägt von Neuem. Die Gewichtsabnahme ergibt den Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit.

B. Bestimmung der unlöslichen Gemengtheile. Man wägt von Neuem 25 Grmm. von derselben gemengten ungetrockneten Probe ab, giebt diese in einen Setzkolben von passender Grösse, übergiesst mit der 10fachen Wassermenge und lässt unter öfterem Umschütteln durch mehrere Stunden an einem warmen Orte digeriren. Man lässt dann absetzen, giesst die klare Flüssigkeit so weit wie thunlich in eine Halbliterflasche ab und sammelt schliesslich den Bodensatz in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere. Nachdem alle Flüssigkeit abgeflossen, werden Kolben, Filter und Inhalt durch wiederholtes Aufgeben von Wasser ausgeschweift und ausgesüsst bis die Flasche bis zur Marke (also bis zu $500 C. C.$) angefüllt ist. Das Filter wird bei $100^{\circ} C.$ und darüber ausgetrocknet, dann gewogen, wobei das äussere Filter als Tara dient, und hierdurch der Gehalt von 25 Grmm. des fraglichen Salzes an in Wasser unlöslichen Theilen ermittelt. Die wässrige Flüssigkeit wird durch Ausgiessen in einen grössern Kolben, Schütteln und Zurückgiessen wohl gemischt, und mit einzelnen abgemessenen Antheilen davon werden nachstehende einzelne Prüfungen und Bestimmungen vorgenommen.

C. Bestimmung der Schwefelsäure. Man giebt 50 C. C. von der Lösung ($2\frac{1}{2}$ Grmm. von dem Salze entsprechend) in ein Becherglas, erwärmt bis zum Sieden und tröpfelt Chlorbaryumlösung behutsam (um einen erheblichen Ueberschuss zu vermeiden) hinzu, so lange als noch dadurch die Trübung sich vermehrt. Man lässt die trübe Mischung noch eine kurze Weile sieden, dann

Chemische
Prüfung der
Kali-
düngsalze.

absetzen, giesst die überstehende klare Flüssigkeit auf ein tarirtes Filter und darauf den Bodensatz. Becherglas, Filter und Inhalt werden wiederholt mit heissem Wasser ausgeschweift und ausgesüsst, das Filter nebst Inhalt dann scharf getrocknet und schliesslich gewogen. Das Gewicht ergibt durch 2,91 getheilt die entsprechende Menge Schwefelsäure.

D. Bestimmung der Magnesia. Das im Vorhergehenden gewonnene schwefelsäurefreie Filtrat wird bis zum Sieden erhitzt und von einer Auflösung von kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction hinzugegeben. Man lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit klar ab, sammelt schliesslich den Bodensatz in einem Filter und süsst mit heissem Wasser aus bis das Gesamtvolum des Filtrats (α) 250 Cub. C. beträgt. Der Rückstand im Filter wird, nachdem letzteres mit einem Glasstabe durchstochen, mittelst der Spritzflasche in ein Becherglas gebracht, die Mischung bis zum Sieden erhitzt, sodann verdünnte Schwefelsäure unter Umrühren bis zur schwach sauren Reaction hinzugetropft. Man filtrirt, lässt das Filtrat in einem tarirten Platinschälchen eintrocknen, erhitzt letzteres bis zum Glühen, bestimmt nach dem Erkalten die Gewichtszunahme, setzt diese als wasserleere schwefelsaure Magnesia in Rechnung und berechnet $\frac{1}{2}$, davon als reine Magnesia. — Oder man versetzt die filtrirte schwefelsaure Flüssigkeit zunächst mit einem gleichen Volum offic. essigsaurer Ammonlösung, fällt dann durch oxalsaures Ammon die geringe Menge vorhandenen Kalks, und darauf, nach vorgängigem Zusatze von etwas Aetzammoniak, durch phosphorsaures Ammon die Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia. Diese wird nach längerer Zeit in einem kleinen Filter gesammelt, mit verdünntem (1:3) Salmiakgeist ausgesüsst, dann getrocknet und geglüht. Der Glührückstand ist pyrophosphorsaure Magnesia ($2\text{MgO}, \text{bPO}^3 = 111$), deren Gewicht durch 2,775 getheilt die entsprechende Menge reiner Magnesia ergibt.

E. Bestimmung des Kaliums. 100 C. C. von dem im Vorhergehenden (D) gewonnenen Filtrate α (1 Grmm. von dem Salze entsprechend) werden in einem Becherglase zunächst mit Salzsäure schwach angesäuert, darauf mit einer Lösung von Platinchlorid, 2 Grmm. Platin enthaltend, vermischt und die Mischung im Wasserbade zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird mit höchstrectificirtem Weingeist übergossen, mit dem Glasstabe möglichst vertheilt, dann absetzen gelassen, die klare Flüssigkeit auf ein doppeltes Filter von je gleicher Schwere gegeben, auf den Bodensatz abermals Weingeist aufgegossen, wiederum absetzen gelassen, abgegossen, dieselben Operationen noch einmal wiederholt, schliesslich das Ungelöste (Kalium-Platinchlorid) mittelst gleichen Weingeistes vollständig in das Filter eingeschweift und mit dem Aufgeben von Weingeist fortgefahren bis dieser farblos abfließt. Filter und Inhalt werden hierauf bei 100°C . anhaltend getrocknet, darauf gewogen, das äussere Filter als Tara benutzend, und aus dem Gewichte des Kalium-Platinchlorids ($\text{KCl}, \text{PtCl}^2 = 244,4$) durch Division mit 6,234 die entsprechende Menge an Kalium, mit 5,177 an Kali und mit 3,27 an Chlorkalium berechnet (vgl. F. Stohmann in Zeitschr. f. analyt. Chemie. V. S. 306).

Aus dem in die weingeistige Flüssigkeit übergegangenen Natrium-Platinchlorid und überschüssigem Platinchlorid wird durch einen Zusatz von Chlorammonium das Platin als Platinsalmiak ausgefällt. Dieser hinterlässt bei behutsamem Glühen alles Platin metallisch in Form einer porösen Masse (Platinschwamm). Aus dem Kalium-Platinchlorid wird durch Glühen desselben mit einem kleinen Zusatze von Oxalsäure das Platin ebenfalls reducirt (vgl. S. 246).

Mit Umgehung der Anwendung von Platinchlorid kann die Bestimmung des Kalis zu dem vorliegenden Zwecke hinreichend genau auch folgendermaassen geschehen. Man giebt 150 C. C. von dem Filtrate α ($\frac{1}{2}$ Grmm. von dem Salze entsprechend) in ein Becherglas, macht durch einige Tropfen Weinsäurelösung schwach sauer, löst dann darin 4 Grmm. saures weinsaures Natron auf, lässt in dem Becherglase eintrocknen und digerirt den Rückstand unter Umrühren mit dem Glasstabe kalt mit $50-60^\circ \text{C}$. Wasser, welches längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit reinem sauren weinsauren Kali in Berührung gestanden und noch steht, daher damit gesättigt ist. Man giebt nach längerer kalter Digestion das Ganze auf ein tarirtes Filter, schweift Glas, Filter und Inhalt noch einige Male mit demselben Wasser, darauf mit wenigem reinen Wasser aus, lässt dann bei

100° C. trocken werden und wägt. Der Inhalt des Filters ist saures weinsaures Kali (KOH O T = 188,2), dessen Gewicht durch 2,519 getheilt als Quotienten die entsprechende Menge Chlorkalium und durch Division mit 3,987 die entsprechende Menge Kali ergibt.

Chemische
Prüfung der
Kali-
düngsalze.

F. Bestimmung des Chlors. Man verfährt unter Anwendung von 10 C. C. (0,5 Grmm. von dem Salze entsprechend) von der ursprünglichen Lösung (B), nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser und Ansäuerung mit reiner Salpetersäure, genau wie S. 369 angegeben. 143,5 Gewth. Chlorsilber, ebenso 170 Gewichtstheile Höllestein entsprechen 35,5 Gewichtsth. Chlor;

$$\text{somit: } \frac{143,5}{35,5} = 4,0422, \text{ und: } \frac{170}{35,5} = 4,7887$$

$$\text{folglich: } \frac{x \text{Ag Cl}}{4,0422} = x \text{Cl, ebenso: } \frac{x \text{Ag ONO}^s}{4,7887} = x \text{Cl.}$$

V. Ammoniakalische Düngsalze.

Unter den Namen Ammonsulfat, Ammon-Kalisuperphosphat, Gassalz (auch ammoniakalisches Gassalz genannt, weil aus den ammoniakalischen Waschwässern der Gasfabriken durch Behandlung mit Gyps, rohem Chlorcalcium u. s. w. gewonnen) kommen behufs der Verwendung in der Landwirthschaft ammoniakalische Düngsalze in dem Handel vor, deren grösserer oder geringerer Werth in dieser Beziehung durch die Art und die Quantität der Bestand- und Gemengtheile (Ammon-, Kalium- und Natriumverbindungen, Phosphorsäure-, Schwefelsäure- und Chlorverbindungen) bedingt wird, in keiner Weise aber durch das äussere Ansehen auch nur annähernd sich kundgibt, und nur eine chemische Prüfung kann darüber Auskunft geben. Behufs dieser letztern kann man im Allgemeinen und im Speciellen wie bei der Prüfung der Kalksuperphosphate (vgl. S. 367 und ff.) verfahren.

II.

Uebersicht der wichtigeren bei chemischen Prüfungen angewandten Reagentien.

A. Neutrale Lösungsmittel.

- Reagentien.*
1. Reines oder destillirtes Wasser (S. 81 und Chem. Apothekerb. 1867. S. 733).
 2. Weingeist oder Aethylalkohol und zwar
 - a. absoluter oder wasserfreier Weingeist (mehrentheils genügt der absolute Weingeist des Handels, welcher noch 2—3 % Wasser enthält und bei 15° C. ein spec. Gew. = 0,795 zeigt);
 - b. höchstrectificirter Weingeist (S. 306);
 - c. rectificirter Weingeist (ibid.).

Diese nur im Wassergehalte von einander verschiedenen Arten von Weingeist werden mehrentheils als Lösungsmittel benutzt, um darin lösliche Körper von unlöslichen zu trennen (vgl. S. 260, 308, 310, 320 etc.), ebenso auch um erstere auf einen Gehalt an letzteren zu prüfen (vergl. S. 125, 173, 194, 212, 251 etc.). Der starke Weingeist wird aber auch unter Zuziehung von conc. Schwefelsäure benutzt zur Unterscheidung der Essigsäure von der Ameisensäure und umgekehrt (vgl. S. 8 u. 20), ebenso zur Prüfung des Glycerins auf einen Gehalt an flüchtigen fetten Säuren (vgl. S. 173), ferner um mit gewissen anorganischen Körpern theils allein, theils unter Zuziehung von Schwefelsäure, in Berührung gebracht und entzündet durch die eigenthümliche Flammenfärbung die Art der ersteren nachzuweisen (vgl. S. 16, 111, 228 u. 262), endlich zur Erkennung der Chromsäure in sauren Lösungen durch Ueberführung derselben in Chromoxyd (vgl. S. 18, 206, 292).

3. Aether oder Aethyläther (S. 55) wird ebenfalls als Lösungsmittel und zur Prüfung darin löslicher Substanzen auf einen Gehalt an solchen, welche davon nicht gelöst werden (vgl. S. 32, 42, 126 u. 298), benutzt.

4. Chloroform (S. 158) und 5. Schwefelkohlenstoff (S. 121), welche beide in Wasser nicht löslich sind, demselben aber die geringste Menge darin enthaltenen freien oder freigemachten Jods entziehen und hierdurch eine höchst charakteristische Färbung erlangen, kommen daher auch nach dieser Richtung hin als Reagentien (vgl. S. 30, 33, 192, 222 etc.) in Anwendung.

B. Säuren und Halogene.

6. Schwefelsäure und zwar

a. reine concentrirte Schwefelsäure, deren specif. Gew. mindestens = 1,840 ist (S. 44), wird benutzt als Reagens für Alkaloide, deren Erkennung und Unterscheidung, theils für sich allein (vgl. S. 109 und 338), theils unter Zuziehung von Salpetersäure (vgl. S. 241) oder von chromsaurem Kali (vgl. S. 78 u. 330), ebenso für Glycoside (vgl. S. 96 u. 299), gewisse flüchtige Oele (vgl. S. 273, 276 u. 278) und gewisse nicht flüchtige organische Säuren (vgl. S. 35), ferner zur Prüfung des Chloroforms (vgl. S. 129) und Glycerins (vgl. S. 172) und, unter Zuziehung von Weingeist, als ätherificirendes Mittel zur Erkennung und Unterscheidung flüchtiger organischer Säuren (vgl. S. 8, 20 u. 173), endlich um gewisse Metalle (Antimon, Wismuth, Zinn) behufs weiterer Prüfung zu oxydiren und in schwefelsaure Oxyde überzuführen (vgl. S. 318 u. 396). — Die concentrirte Schwefelsäure dient ausserdem auch als Austrocknungsmittel für durchströmende Gase (vgl. S. 104) und begränzte luftgefüllte Räume (vgl. S. 354), zu welchem letzteren Zwecke rohe englische Schwefelsäure vollkommen genügt.

Reagentien.

b. dreifach-gewässerte Schwefelsäure (durch behutsames Eintragen von 3 Gewth. reiner conc. Schwefelsäure in 1 Gewth. Wasser bereitet), deren spec. Gew. bei 15° C. = 1,65. Solche wird wesentlich in Fällen angewandt, wo eine Erwärmung, wie sie beim Zusammenbringen von höchstconcentrirter Säure mit wässerigen Flüssigkeiten stets eintritt, vermieden werden soll (vgl. S. 330).

c. officinelle verdünnte reine Schwefelsäure (S. 46). Diese verdünnte Säure dient wesentlich zur Erkennung von Baryt, Strontian und Bleioxyd (letzteres, wenn die fragliche Flüssigkeit durch viel Schwefelwasserstoffwasser schwarz getrübt und gefällt wird) und Ausfällung derselben in Form von schwefelsauren Verbindungen.

Erfolgt beim Zutropfen des Reagens zu der fraglichen sauren oder neutralen oder alkalischen (in welchem letzteren Falle vorgängig Salzsäure bis zum Eintritte einer sauren Reaction zugegeben werden muss) Flüssigkeit bald oder nach kurzer Weile keine weisse Fällung, so ist weder die eine noch die zweite und dritte von den genannten Basen vorhanden (bei stark vorwaltender Säure in der fraglichen sauren Flüssigkeit, besonders Salzsäure, und nur vorhandener geringer Menge Bleioxyds kann die Reaction auf letzteres wohl ausbleiben). Hat aber eine Reaction stattgefunden, so fällt man die saure oder, wenn nöthig, zuvor mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit oder einen Theil davon zunächst durch Schwefelwasserstoff aus, filtrirt von dem Niederschlag ab und tröpfelt von dem sauren Filtrate in klare Gypslösung (Nr. 57) ein — entsteht hierbei sogleich eine weisse Trübung, so deutet diese auf Baryt; entsteht die weisse Trübung aber erst nach kurzer Weile und allmählig, so deutet es auf Strontian (wie im ersten Falle neben Baryt auch Strontian erkannt werden kann vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 757). Ist aber weder bald noch nach längerer Weile eine weisse Trübung entstanden, so wurde die ursprüngliche Reaction der Schwefelsäure durch das Vorhandensein von Bleioxyd veranlasst, was noch speciell durch eine weitere Prüfung sowohl des weissen Niederschlags (Behandlung mit verdünnter Kalilösung u. s. w. vgl. S. 105), als auch des durch Schwefelwasserstoff erzeugten schwarzen Niederschlags (Behandlung mit Salpetersäure u. s. w. vgl. S. 5 u. 26) constatirt werden kann.

Erkennung von Baryt, Strontian und Bleioxyd durch verdünnte Schwefelsäure.

Verdünnte Schwefelsäure als alkalimetrische Flüssigkeit.

Die offic. verdünnte Schwefelsäure kann auch zu alkalimetrischen Prüfungen auf volumetrischem Wege benutzt werden. Zu diesem Zwecke werden 264 C. C.

Reagentien. davon mit Wasser auf 1000 C. C. weiter verdünnt. 100 C. C. von dieser letzteren verdünnten Säure müssen, wenn richtig beschaffen, daher zu dem genannten Zwecke verwendbar, nach allmählichem Zusatze eines gleichen Volums von einer Lösung von wasserleerem reinem kohlen-sauren Natron, in 1000 C. C. 53 Grmm. des Salzes enthaltend, nach Austreibung der Kohlensäure durch Erwärmen eine neutrale Flüssigkeit liefern. Anstatt der genannten alkalischen Flüssigkeit kann selbstverständlich zu gleichem Zwecke auch eine titrirte Lösung von Aetznatron von gleichem Gehalt an Alkali (vgl. Nr. 37) benutzt werden, in welchem Falle eine nachträgliche Erwärmung nicht nöthig ist.

7. Schwefelige Säure (S. 49) in wässriger Lösung dient wesentlich als reducirendes Mittel, namentlich zur Ueberführung von Eisenoxyd und Eisenchlorid in Eisenoxydul und Eisenchlorür, von Chromsäure in Chromoxyd (vgl. S. 18), von Arsensäure in arsenige Säure (vgl. S. 38, 47, 103 etc.), wozu übrigens in den meisten Fällen mit Vortheil und grösserer Bequemlichkeit schwefeligsaurer Natron (vgl. Nr. 40) angewendet werden kann. Die wässrige schwefelige Säure dient ferner zur Erkennung und Untercheidung der Chlor-, Brom- und Jodsäure (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 739), zur Prüfung des Jods auf Jodecyan (vgl. S. 193), von Schwefelantimon in alkalischer Lösung auf Schwefelarsen (vgl. S. 287). Endlich ist auch eine titrirte, verdünnte, wässrige Lösung von schwefeliger Säure die Grundlage der von Bunsen 1853 publicirten maass-analytischen Methode (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 86. S. 265 u. ff.)

Bereitung von schwefeliger Säure als Reagens.

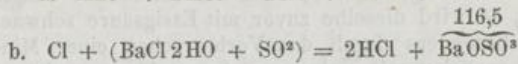
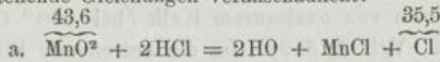
Zu analytischen Zwecken stellt man sich wässrige schwefelige Säure am kürzesten und einfachsten dar durch Zersetzung von im Handel vorkommenden krystallisirtem schwefeligsaurer Natron (vgl. Nr. 40) mit mässig verdünnter Schwefelsäure in der Wärme und benutzt hierzu einen, dem durch Fig. 30 S. 357 dargestellten ähnlichen Apparat. Man giebt in den Kolben 50 Grmm. von dem krystallisirten Salze, darauf doppelt soviel Wasser, erwärmt bis zur Auflösung, befestigt den Kolben mit untergelegtem Drahtnetze auf das Lampengestelle, passt den beschickten Stöpsel ein und lässt den äussern vertikalen Schenkel des Dampf-führungsrohrs bis auf den Boden einer mit kaltem Wasser umgebenen kleinen Vorlage, worin 100 Grmm. reines Wasser enthalten sind, herabreichen. Man lässt nun 30 Grmm. concentrirte Schwefelsäure, welche zuvor mit gleichviel Wasser verdünnt worden sind, durch die Trichterröhre langsam einfließen, schiebt dann die entzündete Lampe unter, erwärmt den Inhalt des Kolbens allmähig bis zum schwachen Sieden und führt damit fort, solange das Gas noch absorbiert wird. Findet dieses nicht mehr statt, so nimmt man die Vorlage hinweg, schiebt die Lampe bei Seite, vertheilt den Inhalt der Vorlage in drei Gläser von solchem räumlichen Inhalt, dass dieselben davon ziemlich ganz angefüllt werden, und verschliesst sie dicht mit paraffingetränkten Korkstöpseln.

Eine schwefeligsäurehaltige, wässrige Lösung von Chlorbaryum (10 Grmm. krystallisirtes Chlorbaryum, 250 Grmm. Wasser und 40 Grmm. von der vorbeschriebenen schwefeligen Säure) dient zur Erkennung und Bestimmung freien Chlors, daher auch mittelbar zur Prüfung des Braunsteins auf verwendbaren Sauerstoffgehalt und dem entsprechenden Manganhyperoxyd (vgl. Chem. Apothekerb. 1857. S. 507.)

Prüfung des Braunsteins mit schwefeliger Säure und Chlorbaryum.

Man bedient sich zu letzterem Behufe eines dem vorerwähnten ähnlichen Apparats. In dem Kölbchen werden zunächst 40—50 Grmm. offic. reine Salzsäure, darauf 1 Grmm. von dem vorher feingepulverten und bei 100° C. getrockneten fraglichen Braunsteine gegeben; nach kurzem Schütteln wird der Kolben mit einem vorher abgepassten, doppelt durchbohrten paraffingetränkten Kork beschickt, worin eine lange Trichterröhre, welche bis in die Flüssigkeit taucht, und das Dampf-abführungsrohr eingelassen sind; der äussere vertikale Schenkel des letzteren mündet in eine kleine Vorlage aus, worin nahehin 100 Grmm. von dem genannten Reagens klar abgossen worden. Man erwärmt den Inhalt des Kolbens allmähig bis zum Sieden und führt damit fort, bis alles schwarze Pulver ver-

schwunden und zu einer fast farblosen Flüssigkeit gelöst ist. Man entfernt hierauf den Apparat vom Feuer, setzt an dessen Stelle die Vorlage mit der getriebenen Probedrathnetz, erwärmt letztere bis zum Sieden und unterhält solches, bis alle überschüssige schwefelige Säure ausgetrieben ist. Der erzeugte schwefelsaure Baryt wird schliesslich in einem, vorher genässten, tarirten Filter gesammelt, ausgesüsst, bis das Abfliessende nicht mehr sauer reagirt, darauf im Luftbade bei 110° getrocknet und gewogen. Das Gewicht, nach Abzug des Filters, ergibt durch 2,672 getheilt die entsprechende Menge reinen Manganhyperoxyds. — Der chemische Vorgang, worauf die eben beschriebene Operation beruht, wird durch nachstehende Gleichungen veranschaulicht:



$$\text{somit: } \frac{\text{BaOSO}^3}{\text{MnO}^2} = \frac{116,5}{43,6} = 2,672, \text{ folglich: } \frac{x \text{ BaOSO}^3}{2,672} = x \text{ MnO}^2$$

Wenn die Prüfung eines Braunsteins auf seinen technischen Werth auch zur Aufgabe hat, die Menge der Salzsäure, welche zu dessen Aufschliessung erforderlich ist, und deren Verhältniss zur Ausbeute an Chlor zu ermitteln, so kann dies folgendermaassen geschehen. Man übergiesst in einem Porzellanschälchen 1 Grmm. von dem höchstfein zerriebenen fraglichen Braunstein mit 10 Grmm. offic. reiner Salzsäure und lässt in freier Luft über der einfachen Weingeistlampe allmählich bis zur Trockene verdunsten. Man übergiesst den Rückstand mit nahehin 10 C. C. heissen Wassers und lässt abermals eintrocknen. Auf den nunmehrigen Rückstand werden 50–60 C. C. Wasser und 4 Grmm. reines kohlen-saures Natron gegeben, das Ganze gekocht, darauf filtrirt und Schaale und Filter wiederholt mit heissem Wasser ausgesüsst. Das in einem Becherglase gesammelte alkalische Filtrat wird mit reiner Salpetersäure angesäuert, darauf ganz oder zur Hälfte mit Höllesteinlösung ausgefällt, das Chlorsilber möglichst bei Ausschluss des Lichtes in einem doppelten Filter, von je gleicher Schwere, gesammelt, vollständig ausgesüsst, scharf getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 4 getheilt, ergibt nahehin die Quantität wasserleerer Salzsäure, welche vom Braunstein absorbiert worden. Diese würde bei reinem Hyperoxyd zum entwickelten Chlor sich verhalten wie 73 : 35,5, erstere Zahl aber um desto höher ausfallen, je ärmer an verwendbarem Sauerstoff der fragliche Braunstein ist.

8. Salpetersäure. Als Reagens für Anilin (vgl. S. 77), Brucin (vgl. S. 109), Morphin (vgl. S. 237), Narkotin (vgl. S. 241), Harnsäure (vgl. S. 52, 359 und 361), ebenso in den meisten Fällen als Lösungsmittel für Metalle genügt die offic. reine Salpetersäure (S. 33); nur in wenigen Fällen kommt eine concentrirtere Säure (spec. Gew. 1,36–1,50) zur Anwendung, so bei der Prüfung des Amygdalins (vgl. S. 76), des ätherischen Mandelöls (vgl. S. 274) und bei der Untersuchung zinnhaltiger Legirungen (vgl. S. 307).

Behufs alkalimetrischer Prüfungen eignet sich am besten offic. reine Salpetersäure, welche vorgängig mit dem dreifachen Gewichte reinen Wassers verdünnt worden, somit 6 $\frac{1}{2}$ % wasserleere Säure enthält (spec. Gew. bei 15° C. = 1,042, Aequiv. = 864). 86,4 Grmm. oder 83 C. C. (bei 15° C. gemessen) von dieser Säure erfordern, wenn richtig gemischt, 100 C. C. von den oben (Nr. 6. c.) erwähnten titrirten alkalischen Flüssigkeiten zur Neutralisation; hat man 830 C. C. davon mit Wasser weiter auf 1000 C. C. verdünnt, so sind in letzterer genau 54 Grmm. (1 Aequiv. in Grammen ausgedrückt) wasserleere Säure enthalten, und es ist solche Säure somit der in Nr. 6. c. erwähnten titrirten verdünnten Schwefelsäure an neutralisirender Wirksamkeit, Alkalien gegenüber, gleichwerthig.

9. Chlorwasserstoffsäure. Für die Anwendung als Lösungs-, Zersetzungs- und Fällungsmittel reicht, auch in den meisten Fällen der ersten Art, die offic. reine Säure (S. 23) aus, und nur in wenigen Fällen ist die Benutzung einer stärkern reinen Säure (spec. Gew. = 1,15–1,16) geboten, so beim Auflösen von Zinn (vgl. unter Nr. 73) und von Schwefel-

Reagentien.

Ermittelung der zur Aufschliessung des Braunsteins nöthigen Salzsäure.

Verdünnte Salpetersäure als alkalimetrisches Mittel.

Reagentien. antimon behufs dessen Prüfung auf Arsen (vgl. S. 326). Ausserdem ist offic. Chlorwasserstoffsäure auch ein Erkennungsmittel für Salicin (vgl. S. 299) und für Veratrin (vgl. S. 338).

10. Oxalsäure (S. 35) dient in wässriger Lösung (1:12) zur Prüfung des rothen und des braunen Bleihyperoxyds (vgl. S. 294, 296 u. 297), des Braunsteins (vgl. S. 235), wesentlich aber zur Erkennung des Kalks in Flüssigkeiten, gegen welche Schwefelwasserstoff und sehr verdünnte Schwefelsäure indifferent sich verhalten, und als Ausfällungsmittel desselben in der Form von oxalsaurem Kalk (bei 100° C. getrocknet = $\text{CaO } \bar{\text{O}}\text{x HO} = 73$. Vgl. S. 359). Ist die betreffende Flüssigkeit neutral oder alkalisch, so wird dieselbe zuvor mit Essigsäure schwach angesäuert; ist sie sauer, besonders durch das Vorherrschen einer Mineralsäure, so wird dieselbe zunächst mit essigsaurer Ammonlösung (oder auch mit einer Lösung von essigsauerm Natron) versetzt, wodurch die Mineralsäure gebunden wird und an deren Stelle freie Essigsäure, welche den oxalsauren Kalk nicht löst, auftritt. — Anstatt der Oxalsäurelösung kann zu gleichem Zwecke auch eine Lösung von oxalsaurem Ammon benutzt werden, besonders in dem Falle, wo die zu prüfende Flüssigkeit neutral ist, daher vor oder nach durch Essigsäure angesäuert wird (vgl. S. 84), oder eine Ansäuerung wegen Gegenwart von Schwefelammonium nicht zulässig ist (vgl. S. 230).

Die Lösung von oxalsaurem Ammon wird bereitet durch Auflösen von 1 Th. krystallisirten Salzes ($\text{AmO } \bar{\text{O}}\text{x HO} = 71$) in 20 Th. Wasser, oder auch *ex tempore* indem man zu einer beliebigen Menge der obigen Oxalsäurelösung Aetzammoniakflüssigkeit bis zur schwachen alkalischen Reaction zugeibt.

Die krystallisirte Oxalsäure ist ausserdem auch, weil leicht rein darzustellen und leicht zu wägen, zur Herstellung einer alkalimetrischen Flüssigkeit besonders geeignet, und wurde zu solchem Zwecke zuerst von Fr. Mohr empfohlen und nach dieser Richtung hin in seinem classischen Lehrbuche d. chem. analyt. Titirmethode ausführlich behandelt.

Oxalsäure-
lösung als
alkalimetri-
sches Mittel.

Man wägt genau 63 Grmm. (= 1 Aequiv. in Grammen ausgedrückt) von der krystallisirten Säure ab, schüttet diese in einen Literkolben, giebt die 10fache Menge lauen Wassers hinzu, befördert durch Umschütteln die Lösung, verdünnt dann die bis zur mittleren Temperatur erkaltete Flüssigkeit durch weiteren Zusatz von Wasser bis zur Marke, giesst in das Aufnahmegefäss über und wieder zurück, um eine vollständige Mischung zu bewerkstelligen, und bewahrt endlich die Lösung gegen directes Sonnenlicht und gegen zu starke Abkühlung (Winterszeit) geschützt zum Gebrauche auf. Die Wirksamkeit ist genau gleich der der vorbeschriebenen titrirten Schwefelsäure und Salpetersäure und kann in gleicher Weise geprüft werden. — Dieselbe titrirte Kleesäurelösung kann auch mit Zuziehung von Schwefelsäure zur Prüfung der titrirten Lösung von übermangansaurem Kali (vgl. unter Nr. 26) benutzt werden, und umgekehrt; ebenso auch zur Werthbestimmung des rohen essigsauern Natrons (Rothsalz), vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 466.

11. Weinsäure (S. 51). Die wässrige Lösung (1:8) dient wesentlich zur Erkennung des Kalis in nicht allzuverdünnten neutralen oder zuvor mittelst derselben Säure neutralisirten alkalischen Flüssigkeiten (vgl. S. 200 und 202) und zur Unterscheidung desselben von Natron. Bei Prüfung von neutralen Flüssigkeiten, ebenso auch von sauren, welche vorher mittelst kohlen-sauren Natrons neutralisirt werden müssen (ein dabei entstehender Niederschlag wird abfiltrirt), benutzt man, anstatt der Säure, besser eine kalt gesättigte Lösung von saurem weinsaurem Natron (S. 254), besonders wenn ein natronhaltiges Salz von einem gleichnamigen

kalihaltigen unterschieden werden soll und umgekehrt (vgl. S. 251 u. 372). Ist die Flüssigkeit, worin die etwaige Mitwesenheit von Kali ermittelt werden soll, ammonhaltig, so muss letzteres vorher entfernt werden, indem man zu diesem Behufe die Flüssigkeit zunächst erhitzt, dann kohlensaures Natron hinzugeibt, mit beiden fortfährt, bis der Geruch nach Ammoniak nicht mehr wahrzunehmen, darauf die alkalische Mischung mit Weinsäure neutralisirt, erkalten lässt und nun von der Auflösung des sauren weinsauren Natrons hinzumischt — bei Anwesenheit von Kali entsteht nach kurzer Weile ein Niederschlag von saurem weinsauren Kali (Weinstein). Umrühren der Mischung mit dem Glasstabe befördert die Reaction. (Man vgl. übrigens S. 246.)

Weinsäurelösung wird auch angewandt, um in gewissen Fällen die Fällung von Eisenoxyd durch Ammoniak zu verhindern, wenn das Eisen nachträglich durch Schwefelammonium abgeschieden werden soll (vgl. S. 369). Auch die Fällung der Thonerde, des Kupferoxyds u. a. durch Alkalien, des Chlorantimons durch Wasser wird durch Weinsäure verhindert (vgl. S. 311, 319 u. 321).

Die Lösung sowohl der Weinsäure, als auch des sauren weinsauren Natrons darf nicht in zu grosser Menge vorrätzig gehalten werden, da sie leicht dem Schimmeln unterworfen ist. Durch einen kleinen Zusatz von Benzin oder auch Petroleumäther wird übrigens solche Zersetzung sehr verzögert. — Eine Lösung von Weinsäure in stärkstem Weingeist wird bei der Stickstoffbestimmung (vgl. S. 364) benutzt und zu diesem Zwecke ex tempore bereitet.

12. Essigsäure wird bei chemischen Prüfungen mehrentheils in der Form von sogenanntem concentrirten Essig (S. 49) benutzt, so als Lösungsmittel (vgl. S. 296, 347 u. 359) und zum Ansäuern von Flüssigkeiten, wenn Mineralsäuren vermieden werden sollen, so bei Abscheidung des phosphorsauren Eisenoxyds (vgl. S. 368), bei Fällung des Kalks durch oxalsaures Ammon (vgl. S. 368), des Zinks durch Schwefelwasserstoff, bei Bestimmung der Phosphorsäure durch Uranoxydlösung (vgl. S. 361 u. 363). Zum Auflösen von in Wasser unlöslichen öligen Substanzen ist jedoch eine stärkere Säure erforderlich (vgl. S. 274 u. 275).

13. Ameisensäure (S. 19) dient zur Abscheidung des Goldes aus chlornatriumhaltigem Goldchlorid und Bestimmung beider (vgl. S. 95). Oxalsäure ist hierbei nicht anwendbar, weil dadurch auch das Chlornatrium theilweis zerlegt wird, was durch Ameisensäure nicht stattfindet.

14. Pikrinsäure (S. 41). Eine kaltgesättigte wässrige Lösung von Pikrinsäure wird benutzt, um Wolle- und Seidenfaser von Lein- und Baumwollefaser zu unterscheiden, ist auch von H. Hager als Reagens für Alkaloide und deren Unterscheidung von neutralen Bitterstoffen und Glycosiden empfohlen worden (vgl. Pharm. Centralh. 1869. S. 131), ebenso zur quantitativen Prüfung der Chinarinden auf Alkaloidgehalt (a. a. O. S. 137 u. 145). Die Lösung der meisten Alkaloide wird, auch bei erheblichem Vorwalten von verdünnter Schwefelsäure, durch einen grossen Ueberschuss des Reagens gefällt; neutrale Bitterstoffe und Glycoside (z. B. Coffein, Theobromin, Pikrotoxin, Salicin) werden unter solchen Verhältnissen nicht gefällt. — Ferner bringt eine kalt gesättigte wässrige Lösung von pikrinsaurem Natron in Lösungen von Kaliumsalzen bald oder nach einiger Weile (bei grosser Verdünnung) einen krystallinischen gelben Niederschlag von pikrinsaurem Kali, welches bei 15° C. nahe an 300 Th. Wasser zur Lösung bedarf, hervor, daher Pikrinsäure unter solchen Ver-

Reagentien. hällnissen auch zur Unterscheidung der Kaliumsalze von Natriumsalzen und Erkennung der erstern bei Gegenwart der letztern benutzt werden kann. Endlich giebt pikrinsaures Natron auch ein Reagens für Blausäure ab (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 227).

15. Gerbsäure (S. 51), in der 10fachen Menge einer Mischung aus gleichviel Wasser und rectificirtem Weingeiste gelöst, wird zur Erkennung der Gegenwart solcher Substanzen benutzt, welche dadurch aus ihren Lösungen in Wasser gefällt werden, so Leim- und Proteinsubstanzen, Amyloide, Alkaloidsalze, gewisse Metallsalze (Eisen-, Blei-, Wismuth-, Uranoxyd- und Antimonoxydsalze, Zinn- und Quecksilberoxydsalze), während andere solche Fällung nicht erleiden, so die Saccharoide, Glycoside, organischen Säuren, die Mangan-, Kobalt- und Nickeloxydsalze, ferner die Zink-, Cadmium-, Kupfer- und Chromoxydsalze, Quecksilber- und Zinnchlorid. Wesentlich ist aber die Gerbsäure als Reagens wichtig für die Prüfung des Morphins, welches aus mineralaurer Lösung dadurch nicht gefällt wird (vgl. S. 238), und für die Erkennung auch sehr geringer Spuren von Eisen in Salzlösungen bei nicht vorwaltender Mineralsäure (vgl. S. 344 u. 350).

16. Cyanwasserstoff- oder Blausäure wird in wässriger Lösung bei Trennung des Nickels vom Zink (vgl. S. 272), und bei der Prüfung einer ammoniakalischen Lösung von Kupfer- und Zinkoxyd auf Cadmiumgehalt (vgl. S. 342) benutzt, kann aber hierbei auch durch eine Lösung von Cyankalium (Nr. 32) vertreten werden.

17. Kieselfluorwasserstoffsäure (S. 19 u. Chem. Apothekerbuch. 1867. S. 757) wird als Reagens wohl ausschliesslich zur Unterscheidung und Trennung des Baryts vom Strontian benutzt. Der erstere wird dadurch aus saurer Lösung in Form eines krystallinischen Niederschlages (Kieselfluorbaryum = $BaFl$, $SiFl^2 = 139,5$) abgeschieden, welcher in Salzsäure und Salpetersäure unlöslich ist, während in strontianhaltigen Flüssigkeiten dadurch eine Fällung nicht entsteht, da die entsprechende Strontiumverbindung sehr löslich ist.

18. Schwefelwasserstoff gehört zu den wichtigsten Hilfsmitteln der analytischen Chemie und wird zu chemischen Prüfungen sowohl in wässriger Lösung (Schwefelwasserstoffwasser), als auch gasförmig vielfältig benutzt (vgl. a. a. O. S. 743).

Zur Erzeugung Schwefelwasserstoffs bedient man sich mehrentheils des auf trockenem Wege künstlich gewonnenen Einfach-Schwefeleisens, welches im Handel in Form von blasigen, dichten, oft stahlblau angelaufenen Massen von metallischem Ansehen und grauschwarzer Farbe vorkommt, und worauf man in geeigneten Apparaten englische Schwefelsäure, welche mit der 4–5fachen Menge Wasser verdünnt ist, einwirken lässt. Bei Benutzung des a. a. O. S. 114 dargestellten grösseren Apparates (Fig. 58) kann von einer vorgängigen Waschung des Gases Umgang genommen werden, nicht aber, wenn dasselbe ex tempore entwickelt oder wenn man zur Entwicklung schwarzes Schwefelantimon und starke Salzsäure, bei gleichzeitiger Erwärmung (vgl. a. a. O. Fig. 59), anwendet. — Die wässrige Lösung des Gases (Schwefelwasserstoffwasser) bewahrt man in Gläsern, welche mit paraffinetränkten Korkstöpseln verschlossen sind. Es sei klar (in nicht vollkommen angefüllten Gläsern sammelt sich allmählig ein geringer weisser Absatz von Schwefel am Boden, von der Einwirkung der Luft herrührend) und erleide beim Zusatze von wenigem reinen Salmiakgeiste keinerlei Trübung und Fällung.

19. Chlor. Es wird mehrentheils in Form einer möglichst gesättigten wässrigen Lösung (Chlorwasser S. 131) als oxydierendes

Mittel benutzt (vgl. S. 24, 269, 343 u. 344), ebenso auch um Brom und Jod aus der Verbindung mit Wasserstoff (vgl. S. 21 u. 30) und mit Metallen (vgl. S. 217, 222 u. 248) frei zu machen und deren Erkennung hierdurch herbeizuführen, ferner mit Zuziehung von Ammoniak zur speciellen Erkennung des Chinins (vgl. S. 123) und Coffeins (vgl. S. 137). Man bewahrt das zu chemischen Prüfungen mit Anwendung reinen Wassers und ohne Benutzung von aus geschwefeltem (vulkanisirtem) Kautschuck bestehenden Apparaththeilen bereitete Chlorwasser in Gläsern von höchstens 50 C. C. räumlichem Inhalte, welche mit gut schliessenden paraffingetränkten Korkstöpseln verschlossen und vor dem Zutritte des Lichts geschützt sind. — In der Form trockenen Gases wird Chlor benutzt, um Bromsilber in Chlorsilber (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 137) zu überführen, und um gewisse Schwefelmetalle von andern zu trennen (vgl. a. a. O. S. 749).

20. Jod. Es wird als wässerige Lösung (Jodwasser S. 192) zur Erkennung von Spuren von Chloroform und Schwefelkohlenstoff (vgl. S. 274 u. 276), in der Form von weingeistiger Lösung (Jodtinktur) zur Unterscheidung von Palladiumblech von Platinblech (vgl. S. 277 u. 286), in der Form von verdünnter, jodkaliumhaltiger, wässriger Lösung zur Erkennung von Stärkemehl (vgl. S. 190 u. 301) und unter Zuziehung von Stärkeschleim zur Erkennung von schwefeliger und unterschwefeliger Säure in mit Essigsäure angesäuerten Salzlösungen (vgl. S. 203, 252 u. 258), ferner als alkalische Jodlösung, um gewisse organische Verbindungen, welche damit in Wechselwirkung Jodoform liefern (z. B. Weingeist, Essigäther, Aceton, Aldehyd) von solchen, wo dieses nicht der Fall ist (z. B. Aether, Chloroform, Chloralhydrat, Methylalkohol, vgl. S. 275 u. 305), zu unterscheiden und darin die Anwesenheit der erstern wahrzunehmen (vgl. A. Lieben in Ann. d. Ch. u. Pharm. Supplementb. VII. S. 218 u. 377).*)

*) In dem einfachsten Falle, wenn es sich darum handelt, Weingeist in wässriger Lösung, z. B. in einem Destillate nachzuweisen, erwärmt man die fragliche Flüssigkeit in einem Probirrohr und trägt einige Körnchen Jod und wenige Tropfen Kalilauge (soviel als zur Herstellung einer farblosen Lösung erforderlich ist) in die warme Flüssigkeit ein. Wenn die Menge des Weingeistes nicht gar zu gering ist, erfolgt sogleich eine Trübung, und es bildet sich ein citrongelber, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag von Jodoform. — Bei Wiederholung der Versuche von Lieben habe ich es bequemer gefunden, anstatt Jods in Substanz, eine Auflösung desselben in Jodkaliumlösung anzuwenden, wovon man einige Tropfen der fraglichen Probe zufügt, darauf verdünnte Aetzkalklösung zutröpfelt, bis die Jodfarbe fast verschwunden, und den Cylinder nun in heisses Wasser zu senken.

Noch häufiger wird eine titrirte jodkaliumhaltige Jodlösung benutzt (vgl. S. 193 u. 311). Joddampf endlich dient um auf Platin abgelagertes Quecksilber wahrnehmbar zu machen (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 681).

C. Kaliumverbindungen.

21. Aetzkali oder Kalihydrat. Es wird bei chemischen Prüfungen in der Form von wässriger Lösung (Kalilauge, Aetzkalkilauge, Kalihydratlösung) von verschiedenem Gehalt und verschiedener Reinheit (S. 208 u. ff.) benutzt, je nach dem speciellen Zwecke der Anwendung. Die Aufbewahrungsgefäße müssen mit gut schliessenden Glasstöpseln, welche mit Paraffin überstrichen sind, oder auch mit paraffingetränkten Korkstöpseln verschlossen sein. — Man gebraucht die Aetzkalkilösung, um Ammoniak-

Reagentien. verbindungen zu zersetzen und das Ammonium in der Form von Ammoniak wahrnehmbar zu machen (vgl. S. 67 etc.), um in Lösungen Thonerde, Zink-, Blei- und Antimonoxyd, ferner die Oxyde des Zinnes, welche darin löslich sind, für sich und neben andern nicht löslichen (Talkerde, die basischen Oxyde des Mangans, Eisens, Cadmiums, Wismuths, Kupfers, Nickels, Kobalts, Quecksilbers, Silbers) zu erkennen (vgl. S. 288, 291, 293, 312, 323, 340, 349 etc.), ebenso um Manganverbindungen überhaupt als solche wahrzunehmen (vgl. S. 234, 235 etc.), endlich zur Prüfung des Morphins (vgl. S. 238) u. s. w.

22. Kohlensaures Kali. Die offic. Lösung von kohlensaurem Kali (S. 204) reicht, wenn richtig beschaffen, in Ermangelung vorräthiger volumetrisch titrirter Natronlösung (Nr. 37 und 39) in vielen Fällen zur Feststellung des Säuregehalts wässriger Säuren (vgl. S. 1, 20, 21, 25, 31, 34 u. 268) aus. Zur Controle der richtigen Beschaffenheit kann, neben dem specif. Gew., die oben unter Nr. 10 erwähnte titrirte Lösung von Oxalsäure benutzt werden. Man giebt in ein Becherglas 50 C. C. von dieser Lösung, erwärmt und tröpfelt dann aus einer tarirten Bürette (Fig. 1) von der alkalischen Flüssigkeit hinzu, bis Lackmuspapier beim Betupfen mit dem Rührstabe nicht mehr geröthet wird. Die verbrauchte Menge darf nicht über 10,4 und nicht unter 10,3 Grmm. betragen.

23. Chlorsaures Kali (S. 205) wird, an Stelle von Chlorwasser, unter Zuziehung von Chlorwasserstoffsäure als Oxydationsmittel (vgl. S. 272) benutzt, so auch um Eisenoxydul in Eisenoxyd, Eisenchlorür in Eisenchlorid überzuführen, namentlich aber um bei der Prüfung organischer Gemenge auf Metallgifte die organische Substanz zu zerstören (vgl. Handb. der pharmac. chem. Praxis. 1835. S. 582).

24. Salpetrigsaures Kali (S. 213) in Form conc. wässriger Lösung (1 : 2) dient wesentlich zur Prüfung von Nickelpräparaten auf Kobaltgehalt (vgl. S. 272), ferner zur Erkennung geringer Spuren von Jodalkalimetallen (vgl. S. 262).

25. Jodsaures Kali. Eine gesättigte wässrige Lösung dieses Salzes (etwa $\frac{1}{30}$ davon enthaltend) dient zur Erkennung geringer Spuren von schwefeliger Säure (vgl. S. 49), ebenso von Morphin (vgl. S. 238) und, worauf v. Liebig zuerst aufmerksam gemacht (vgl. Chem. Centralblatt. 1856. S. 464), zur Verschärfung der Reaction auf Jodalkalimetalle und umgekehrt (vgl. S. 223).

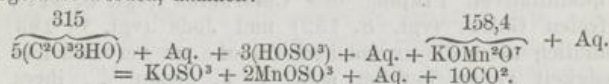
Jodsaures Kali wird gleichzeitig mit Jodkalium erzeugt beim Eintragen von Jod in reine Aetzkalklauge bis Färbung einzutreten beginnt (der Vorgang ist: $6\text{KO} + \text{Aq.} + 6\text{J} = 5\text{KJ} + \text{KOJO}^{\circ} + \text{Aq.}$). Die Flüssigkeit wird bis auf einen geringen Rückstand verdunsten gelassen und letzterer dann mit Weingeist aufgenommen, wodurch das Jodkalium gelöst, das jodsaure Kali aber ungelöst zurückbleibt. Man sammelt es in einem Filter, süsst zunächst mit Weingeist, dann mit etwas destillirtem Wasser aus (diese letztere wässrige Aussüßflüssigkeit wird für sich aufgefangen und weg gethan) und läßt dann trocken werden. Auf $\frac{3}{4}$ Gewichtstheile aufgewandten Jods wird nahehin 1 Gewth. jodsauren Kalis gewonnen. Die weingeistige Flüssigkeit hinterläßt beim Verdunsten reines Jodkalium.

Gewinnung
von jodsaurem
Kali.

26. Uebermangansaures Kali (S. 210). Eine wässrige Lösung, $\frac{1}{1000}$ Salz enthaltend, wird zur raschen Erkennung vorhandener geringer Mengen leicht oxydirbarer Substanzen (vgl. S. 6, 11, 20, 24 und 82) benutzt, ebenso auch, wenn genau bereitet und nachträglich geprüft, zur maassanalytischen Bestimmung des Indigblaues (vgl. S. 191), des Eisens

(vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 526 und 530) und des Kobalts *Reagentien*, (vgl. a. a. O. S. 569).

Zur Feststellung des wahren Gehalts solcher Lösung, welcher allerdings, wenn nicht absolut reines Salz zur Herstellung der letztern verwandt wurde, bei längerer Aufbewahrung allmählig eine Verminderung erleidet, kann die unter Nr. 10 beschriebene titrirte Lösung von Oxalsäure benutzt werden, durch welche letztere bei vorhandener Schwefelsäure das übermangansaure Kali in schwefelsaures Kali und schwefelsaures Manganoxydul, die Oxalsäure selbst aber in Kohlensäure übergeführt werden, nämlich:



Man verdünnt 10 C. C. von der Oxalsäurelösung mit Wasser auf 100 C. C., giebt hiervon 25 C. C. (0,1575 Grmm. krystallisirter Oxalsäure entsprechend) in ein Becherglas, fügt 3 Grmm. offic. verdünnte reine Schwefelsäure, hierauf nahehin noch 50 C. C. Wasser hinzu, erwärmt, stellt das Glas auf ein Blatt weissen Papiers und lässt aus einer graduirten Bürette (Fig. 11. S. 50), unter Umrühren mit einem Glasstabe, von dem Reagens zufließen, anfangs schneller, später langsam, bis eine dauernde schwache Färbung eintritt. Der zur Erreichung dieses Punktes verbrauchten Menge von der Lösung des übermangansauren Kalis entspricht 0,0792 Gramme von diesem letzteren, und diesem würden nahehin 80 C. C. von einer Lösung entsprechen, worin auf 1000 C. C. 1 Grmm. Salz enthalten ist. — Da aber, wie bereits erwähnt, der Titer des Reagens im Verlaufe der Aufbewahrung leicht eine Verminderung erfährt, durch Ausscheidung von Manganoxyd, so ist es zweckmässig, die Lösung in doppelter Stärke ($\frac{1}{500}$) vorrätbig zu halten, dieselbe bei der Anwendung als maass-analytisches Reagens vorgängig zu prüfen und eine beliebige Menge davon dem Ergebnisse entsprechend auf $\frac{1}{1000}$ zu verdünnen. Hätte man z. B. von solcher event. doppelt starker Lösung bei der vorbeschriebenen Prüfung nicht 40, sondern 45 C. C. verbraucht, so würde sich hieraus ergeben, dass dieselbe nicht in dem Verhältnisse von 40 : 40, sondern von 45 : 35 verdünnt werden müsse, um eine Lösung von $\frac{1}{1000}$ Salzgehalt zu gewinnen.

Eine Lösung von übermangansaurem Kali ist auf Brom- und Chlorkalium ohne Wirkung, Jodkalium dagegen wird, wie bereits vor längerer Zeit von C. Weltzien (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 120. S. 349) nachgewiesen, dadurch in jodsaures Kali übergeführt, unter Freiwerden von Kali und Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat (nämlich: $\text{KJ} + 2\text{KOMn}^2\text{O}^7 + 6\text{HO} = \text{KOJO}^5 + 2\text{KHO} + 4\text{HOMnO}^2$). W. Reinige hat auf diesen Vorgang eine sehr einfache Methode gegründet, das Jod sowohl für sich allein, als auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Brom und Chlor zu bestimmen. Man bereitet sich eine Lösung, die das Jod, resp. Brom und Chlor, an Kalium gebunden enthält; einen etwa vorhandenen übergrossen Gehalt an freiem Alkali stumpft man durch verdünnte Schwefelsäure fast ab, andererseits macht man durch kohlen-saures Kali schwach alkalisch. Dann erhitzt man in einem Becherglase bis zum gelinden Kochen, setzt nach und nach von einer Lösung von $2\frac{1}{2}$ Grammen übermangansauren Kalis in $497\frac{1}{2}$ Grammen destillirten Wassers zu und lässt nach jedesmaligen Zugeben erst wieder zum Sieden sich erhitzen. Wenn die über dem sich schnell zu Boden setzenden Niederschlage stehende Flüssigkeit, auch nach wiederholtem Aufkochen, entschieden rötlich gefärbt erscheint, ist alles Jodkalium oxydirt. Nachdem man darauf durch unterschwefeligsäures Natron (in titrirter Lösung) den geringen Ueberschuss an gelöstem übermangansauren Kali bestimmt und in Abzug gebracht hat, giebt die verbrauchte Menge des letztern die Menge des Jods an, denn jedes Gramm der Lösung entspricht genau 2 Milligramm. Jod. Reinige hat durch controlirende Versuche die Genauigkeit der Methode geprüft und nachgewiesen (vgl. Zeitschr. f. anal. Chem. IX. S. 39).

27. Rothes chromsaures Kali (S. 206), in 12—15 Th. Wasser gelöst, dient in gewissen Fällen zur Erkennung des Bleies (vgl. S. 152), des Baryts und dessen Unterscheidung von Strontian (Baryumsalzlösungen werden dadurch gefällt, Strontiumsalzlösungen nicht), mit Zuziehung von

Verfahren zur Bereitung einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali.

Maassanalytische Bestimmung des Jods nach Reinige.

Reagentien. verdünnter Schwefelsäure als Reagens auf Salicin (vgl. S. 299) und mit Zuziehung von concentrirter Schwefelsäure als Reagens für Anilin (vgl. S. 78) und Strychnin (vgl. S. 330). In salpetersaurer Lösung wird es zur Erkennung echter Silberfläche (vgl. S. 86) benutzt. — In fester Form wird es bei Prüfung von Bromkalimetall auf einen Gehalt an Chloralkalimetall angewandt (vgl. S. 108).

28. Arsenigsaurer Kali, in Form der officinellen Solution (S. 196), wird zur quantitativen Prüfung des Chlorkalks (vgl. S. 117), zur Bestimmung freien Chlors (vgl. S. 132) und Jods (vgl. S. 193) benutzt. Selbstverständlich muss die zu solchem Zwecke zu verwendende arsenikalische Flüssigkeit genau bereitet sein, d. h. genau $\frac{1}{90}$ ihres Gewichts arsenige Säure enthalten, was am unzweifelhaftesten entweder auf gewichtsanalytischem Wege durch Ueberführung in arseniges Sulfid oder in arsenisaure Ammon-Magnesia (vorausgesetzt in beiden Fällen die Abwesenheit von Arsensäure), oder auf maass-analytischem Wege mittelst einer anderweitig titrirten Jodlösung (vgl. S. 196) geprüft werden kann.

29. Metantimonsaurer Kali (S. 215).

30. Kaliumsulfhydrat (S. 227), wird ausserdem auch benutzt zur Trennung des Zinks vom Nickel aus alkalischen Cyanverbindungen (vgl. S. 272) und um Schwefelquecksilber in alkalische Lösung überzuführen und hierdurch neben gewissen anderen Metallen zu erkennen und von denselben zu trennen (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 682 und 748).

31. Jodkalium (durchaus frei von jodsaurem Kali, S. 222) dient als Lösungsmittel des Jods bei Herstellung titrirter Jodlösungen (vgl. S. 193), zur Bestimmung freien Chlors (vgl. S. 131), mittelbar zur Prüfung des Braunsteins (vgl. S. 235), des Eisenoxydoxydul (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 535) und des Zinnsalzes (vgl. S. 311), mit Zuziehung von angesäuertem Stärkeschleim zur Erkennung geringer Spuren von salpetriger Säure (vgl. S. 82 und 213), von Salpetersäure (S. 82) und von metallischem Blei (vgl. S. 296), ferner zur Prüfung des Cyanquecksilbers (vgl. S. 179), zur Erkennung von Thallium (vgl. S. 27 und 48), zur Unterscheidung des antimonigen Chlorids vom Antimonchlorid und Erkennung des letztern (vgl. S. 321) etc.

32. Cyankalium (S. 219). Bei Prüfungen auf nassem Wege kann es mehrentheils durch eine wässrige Blausäurelösung (Nr. 16) vertreten werden (vgl. ausserdem S. 332 und Chem. Apothekerb. 1867. S. 573); bei Prüfungen auf trockenem Wege dient es wesentlich als kräftiges Reductionsmittel von Schwefelmetallen (vgl. S. 90 und 327) und von Sauerstoffmetallen (vgl. S. 13, 312 und 320), jedenfalls aber mit Ausschluss von salpetersäurehaltigen Körpern, welche zu gefährlichen Verpuffungen Veranlassung geben würden (vgl. a. a. O. S. 718). — Das Cyankalium ist ein sehr starkes Gift, muss daher mit grosser Vorsicht aufbewahrt und gehandhabt werden.

33. Kaliumeisencyanür oder gelbes Blutlaugensalz (S. 220), in 12 oder 24 Th. (verdünnte Lösung) Wasser gelöst, wird zur Erkennung des Eisens und der Eisenpräparate im Allgemeinen (vgl. S. 151, 153 etc.), überhaupt zur Prüfung schwach sauer reagirender Flüssigkeiten auf Eisengehalt und auf Kupfergehalt benutzt. Die sauerstoff- oder chloreisenhaltigen Flüssigkeiten werden blass- oder tiefblau, die kupferhaltigen (bei Abwesen-

heit von Eisen) rothbraun gefärbt und gefällt. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit viel freie Mineralsäure, so muss diese zuvor entweder durch theilweise Abstumpfung mit Aetzammoniak, oder durch Zusatz einer Lösung von essigsäurem Natron beseitigt werden. Eine Lösung von gelbem Blutlaugensalze dient ausserdem auch als Indicator bei Prüfungen mit titrirter Uranoxydlösung (vgl. S. 337 und 361).

34. Kaliumeisencyanid oder rothes Blutlaugensalz (S. 221) wird in verdünnter wässriger Lösung (1 : 25), welche man nur in geringer Menge und vor dem Lichte geschützt vorrätzig hält, wesentlich zur Erkennung von Eisenoxydul (Eisenchlorür, Eisenbromür u. s. w.) in sauer reagirenden Lösungen und Nachweis desselben bei vorhandenem Eisenoxyd (Eisenchlorid u. s. w.) benutzt. Eisenoxydulhaltige Flüssigkeiten werden auch bei grosser Verdünnung durch das Reagens tiefblau gefärbt und gefällt; mit eisenoxydhaltigen ist dies nicht der Fall, die Flüssigkeit färbt sich nur etwas tiefer braun, aber die kleinste Spur von Eisenoxydul oder Eisenchlorür in der fraglichen Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung, oder von Kaliumeisencyanür in dem Reagens (was leicht eintritt, wenn die Lösung längere Zeit bereitet und der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt war) ruft eine grünliche Nüancirung hervor.

Eine ungebläuet gebliebene Mischung aus sehr verdünnter Eisenoxydlösung und sehr verdünnter Kaliumeisencyanidlösung ist daher auch ein sehr empfindliches Reagens auf reducirende Substanzen, z. B. Morphin (vgl. S. 238), schwefelige Säure, Schwefelwasserstoff u. s. w.

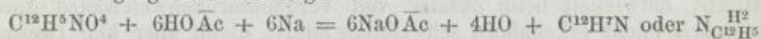
Das rothe Blutlaugensalz dient ferner als Indicator bei der quantitativen Prüfung des Chlorwassers und des Chlorkalks mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls (vgl. S. 116 und 131), und mit Zuziehung von Chlorwasser und Ammoniak zur Erkennung von Chinin (vgl. S. 123).

35. Rhodankalium (S. 225) dient in wässriger Lösung (1 : 12) als höchst empfindliches Reagens auf Eisenoxydsalze oder Eisenchlorid und s. w., deren Lösung auch bei sehr grosser Verdünnung dadurch mehr oder weniger tiefblutroth gefärbt wird (vgl. S. 369). Nachträglicher Zusatz von Salzsäure hebt die Färbung nicht auf.

D. Natriumverbindungen.

36. Natriumamalgam (S. 244), kann ausserdem auch zur Erkennung von Nitrophenyl durch Ueberführung in Anilin benutzt werden (vgl. S. 275).

Der Vorgang hierbei ist folgender:



37. Aetznatron oder Natronhydrat (S. 259). Man gebraucht festes und in Wasser gelöstes Aetznatron (Aetznatronlauge) zu ähnlichen Zwecken wie Aetzkali und Aetzkalklauge, und zwar ebenfalls bald mehr bald weniger rein, je nach dem vorliegenden Zwecke. Zur Trennung von Antimonsäure von Zinnsäure (vgl. S. 320) und von Arsensäure wird aber ausschliesslich Aetznatron benutzt, dessen Anwendung in diesem speciellen Falle eben auf der geringen Löslichkeit des antimonsauren Natrons beruht, während zinn- und arsensaures Natron sehr löslich sind. — Eine titrirte Aetznatronlösung behufs acidimetrischer Prüfung auf maass-analytischem

Reagentien. Wege, welche in manchen Fällen vor der kohlen-sauren Natronlösung den Vorzug hat, und auch von der österreichischen Pharmakopöe unter den Reagentien aufgenommen ist, wird folgendermaassen bereitet.

*Aetznatron-
lösung als
acidimetri-
sches Mittel.*

Man giebt 150 Grmm. Aetznatronlauge von der S. 261 beschriebenen Beschaffenheit (spec. Gew. 1,330 bis 1,334) in eine Literflasche, füllt diese bis zur Marke mit reinem Wasser an und giesst dann das Ganze in eine Flasche über, welche etwas mehr als 1 Liter zu fassen vermag und mit einem mit Paraffin bestrichenen Glasstöpsel verschlossen wird. Man mischt durch Schütteln wohl unter einander und giesst von der Flüssigkeit 20 C. C. in eine in Zehntel-C. C. getheilte Bürette ab. Andererseits werden 20 C. C. von der unter Nr. 10 beschriebenen titrirten Oxalsäurelösung in ein Becherglas gegeben und nun hierzu unter Umrühren mit einem Glasstabe von der alkalischen Flüssigkeit einfließen gelassen, bis Lackmuspapier beim Betupfen mit dem Rührstabe kaum noch wahrnehmbar geröthet wird. Ist dieses erreicht, so liest man ab, wieviel von der alkalischen Lösung verbraucht worden und erfährt nun hieraus, wieviel Wasser den in der Flasche noch befindlichen 980 C. C. von der alkalischen Flüssigkeit zugefügt werden muss, damit dieselbe der Normalsäure genau äquivalent werde. Hätte man, beispielsweise, von ersterer zur Neutralisation von 20 C. C. Normalsäure nur 18,8 C. C. gebraucht, so ist die Rechnung $\frac{(20-18,8) \times 980}{18,8} = 62,5$ und es müssen dem-

nach zu den 980 C. C. von der alkalischen Lösung nach 62,5 C. C. Wasser zugegeben werden um eine Flüssigkeit zu haben, welche dem Volum nach der Normalsäure gleichwerthig ist.

38. Natronkalk (s. Chem. Apothekerb. 1867. S. 453, 718 und 759) dient zur Prüfung auf Stickstoff und Ammoniak (vgl. S. 285, 364 und Chem. Apothekerb. S. 759) und auf Quecksilber (a. a. O. S. 681 und 743).

39. Kohlen-saures Natron (S. 255) ist als neutralisirendes Agens, Fällungs- und Zersetzungsmittel (vgl. S. 363) dem kohlen-sauren Kali vorzuziehen, da es leichter chemisch rein zu erhalten. Die vorrätzig gehaltene Auflösung wird im dem Verhältnisse von 1 : 3 bereitet. Bei Untersuchungen auf trockenem Wege wird das wasserleere chemisch reine Salz benutzt oder an dessen Stelle, wenn der Anschluss von Kali nicht geboten, das wasserleere kohlen-saure Kali-Natron (S. 250).

*Kohlen-saure
Natron-
lösung als
acidimetri-
sches Mittel.*

Eine titrirte Lösung behufs maassanalytischer Prüfung wird bereitet, indem man 53 Grmm. des frisch gegliihten und wieder erkalteten reinen Salzes in einer Literflasche zunächst mit der 6—8fachen Menge Wasser übergiesst, schüttelt, nach geschehener Lösung die Flasche vollends bis zur Marke anfüllt und das Ganze endlich in das zur Aufnahme bestimmte Gefäss abgiesst. Letzteres wird mit einem mit flüssigem Paraffin überstrichenem Glasstöpsel verschlossen.

*Charakteri-
stische Kenn-
zeichen des
schwefeligs.
Natrons.*

40. Schwefeligsaurer Natron ($\text{NaOSO}^2 \text{7HO} = 126$) kommt im Handel in farblosen wasserklaren prismatischen Krystallen vor, ist in Wasser reichlich löslich, nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch, entwickelt beim Zusatze von verdünnter Schwefelsäure durch den Geruch leicht erkennbare schwefelige Säure, bleibt aber klar (wesentlicher Unterschied von der Lösung des unterschwefeligsaurer Natrons vgl. S. 265), giebt mit Chlorbaryumlösung einen weissen Niederschlag (schwefeligsaurer Baryt), welcher durch Salzsäure aufgenommen wird unter Entwicklung von schwefeliger Säure, mehrentheils aber unter Zurücklassung eines geringen Rückstandes von schwefelsaurem Baryt, von unter Einwirkung der Luft entstandenen schwefelsaurem Natron herrührend (daher es auch nöthig ist, das Salz in einem mit paraffinetränktem Korke gut verschlossenen Gefässe aufzubewahren und eine Lösung nicht vorrätzig zu halten). — Behufs weiterer Prüfung übergiesst man in einer Porzellan-

schaale etwa 10 Grmm. von dem zerriebenen Salze mit der doppelten Menge offic. verdünnter reiner Schwefelsäure, erwärmt bis aller Geruch nach schwefeliger Säure verschwunden, verdünnt dann mit reinem Wasser und prüft die saure Flüssigkeit in einzelnen Antheilen mit *Reagentien.*

Höllensteinlösung: man giebt etwas von der sauren Flüssigkeit in einen Reagireylinder und tröpfelt von dem Reagens hinzu — es darf keinerlei Trübung sich zeigen. Eine käsige weisse Trübung, welche beim Hinzugeben von wenig reiner Salpetersäure nicht verschwindet, weist auf die Gegenwart von Chlornatrium hin, welches die Anwendung des betreffenden Präparats bei Prüfung auf Arsen (vgl. S. 38, 288 u. s. w.) ausschliessen würde. Die klar gebliebene silberhaltige Mischung muss auch beim Hinzutropfen von Aetzammoniakflüssigkeit noch fernerhin klar bleiben — eine erfolgende gelbe Trübung würde die Gegenwart von arseniger Säure oder von Phosphorsäure zu erkennen geben.

ammoniakalischer Bittersalzlösung: man versetzt etwas von der sauren Flüssigkeit mit Aetzammoniak bis zum Vorherrschenden des Geruchs und giebt dann zu der klaren Mischung von dem Reagens — eine bald oder nach längerer Zeit sich einstellende weisse Trübung würde auf Phosphorsäure hinweisen.

Schwefelwasserstoff: man vermischt den übrigen grössern Antheil von der sauren Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf auch nach längerer Zeit keinerlei farbige Trübung und noch weniger ein farbiger Niederschlag eintreten.

Eine concentrirte Lösung von zweifach-schwefeligsaurem Natron (spec. Gew. 1,24 bis 1,26), durch Einleiten von Schwefeligsäuregas in eine kalt gesättigte Lösung des vorhergehenden Salzes bis zur Sättigung gewonnen, wird bei der Prüfung des ätherischen Mandelöls (vgl. S. 275) und anderer ähnlicher aldehydartiger Verbindungen (vgl. S. 305), ebenso, an Stelle des gleichnamigen Kalisalzes, zur Trennung von Schwefelarsen von Schwefelantimon und Schwefelzinn nach dem Verfahren von Bunsen (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 642) benutzt. Das Reagens muss in einem dicht verschlossenen Gefässe mit paraffingetränktem Stöpsel aufbewahrt werden.

41. **Unterschwefeligsaures Natron** (S. 265). Dieses Reagens findet in mittelst reinen Jods genau titrirter wässeriger Lösung, hauptsächlich bei quantitativen Prüfungen auf maassanalytischem Wege vielfache Anwendung, so besonders bei chlorimetrischen (vgl. S. 131) und jodometrischen (vgl. S. 193) Untersuchungen, ferner zur Bestimmung des Eisenoxyds (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 535) und des Eisens überhaupt auf gleichem Wege (vgl. a. a. O. S. 530). Die letztere Art der Anwendung hat in neuerer Zeit durch A. C. Oudemans eine wesentliche Vervollkommnung erfahren, wodurch diese Bestimmungsweise des Eisens bei grosser Einfachheit einen sehr hohen Grad von Genauigkeit erlangt hat, wie aus den mitgetheilten Controlversuchen hervorgeht (vgl. Zeitschr. f. anal. Chemie von *Fresenius*. VI. S. 129 und IX. S. 99).

Das Oudemans'sche Verfahren besteht in Folgendem: man fügt zu der Lösung des Eisenoxyds in Chlorwasserstoffsäure, welche in ziemlichem Ueberschusse vorhanden sein kann, ein paar Tropfen einer mittelmässig starken Kupferoxydsalzlösung, darauf soviel von einer Lösung von Rhodankalium, dass die Flüssigkeit dunkelroth gefärbt erscheint, und lässt dann aus der Birette unterschwefeligsaures Natron zufließen. Man bemerkt sogleich, dass die bekannte vorübergehende violette Färbung, welche beim Zusammenbringen von reinen Eisenoxydlösungen und unterschwefeligsaurem Natron wahrgenommen wird, ausbleibt, und dass die rothe Lösung unter dem Zufließen des Reagens regelmässig verblasst. Sehr stark nimmt man diese Erscheinung local wahr, wo die Titirflüssigkeit die Oxydlösung trifft. Anfangs kann man (unter Umrühren der Flüssig-

Quantitative
Eisen-
bestimmung
nach
Oudemans.

Reagentien.

keit) das Reagens in einem Strahle zufließen lassen, aber später ist es nothwendig, dass man behutsam sei und nach dem Zugliessen einzelner Tropfen jedesmal einige Secunden warte. Zuletzt wird die Flüssigkeit wasserhell, vorausgesetzt, dass man (was auch nicht nöthig ist) nicht zuviel von der Kupferlösung zugesetzt habe. Ohne Gefahr kann die Flüssigkeit lauwarm (etwa 40° C.) gemacht werden, wodurch die Reaction, besonders zuletzt, schneller von statten geht. Jedenfalls bedarf man, selbst wenn man die Flüssigkeit nicht erwärmt, nur einige Minuten zu einer Analyse. Durch die Anwesenheit von Alkali- und Erdsalzen, ebenso von Manganoxydsalzen, wird die Bestimmung nicht beeinträchtigt; auch Kobalt- und Nickelsalze, wenn sie nicht in zu grosser Menge zugegen sind, üben keinen störenden Einfluss aus. — Das Kupferoxydsalz vermittelt die rasche Reduction des Eisenoxyds, und man kann sich die Sache so vorstellen, als ob das Kupferoxyd durch das unterschwefeligsaurer Natron zuerst reducirt werde, aber sogleich darauf dem Eisenoxyde Sauerstoff entziehe. Dieselbe Menge Kupferoxyd wird, nach dieser Vorstellungsweise, bis ins Unendliche reducirt und oxydirt und spielt gleichsam die Rolle einer Contactsubstanz.

Die Reaction findet bei diesem Verfahren nach folgender Gleichung statt:

56

248

$$\text{Fe}^2 \text{Cl}^3 + (x\text{HCl} + \text{Aq.}) + 2(\text{NaOS}^2\text{O}^25\text{HO}) = 2\text{FeCl} + 2\text{NaCl} + \text{S}^4\text{O}^5, \text{HO} + (x-1 \text{HCl}) + \text{Aq.};$$

es entsprechen somit 248 Gewichtstheilen krystallisirtes unterschwefeligsaurer Natron 56 Gewichtstheile Eisen oder 80 Theile Eisenoxyd. Die von Oudemans benutzte Lösung des Natronsalzes enthält im Liter (1000 C. C.) 24,8 Gramme (entsprechend $\frac{1}{5}$ Aeq. in Grammen ausgedrückt) des Salzes und wird, wie erwähnt, mittelst einer titrirten Lösung reinen Jods festgestellt. — Man verfährt zu diesem Behufe folgendermaassen: man giebt 26 Gramme von dem krystallisirten Salze in eine Literflasche, löst zuerst mit wenig Wasser (etwa 200 C. C.) auf, füllt dann die Flasche bis zur Marke vollends mit Wasser, giesst die Flüssigkeit in eine andere Flasche, welche etwas grösser ist, über, schweift die Literflasche mit 40 C. C. Wasser in die grössere Flasche aus und schüttelt. Von dieser Lösung werden 20 C. C. abgemessen, in ein Becherglas gegeben, etwas dünnen nicht angesäuerten Stärkeschleim zugefügt und hierauf, unter Umrühren mit einem Glasstabe, von der titrirten Jodlösung (im Liter 6,35 Grmm., = $\frac{1}{20}$ Aeq. Jod enthaltend, vgl. S. 193) aus einer in Zehntel-C. C. titrirten Bürette bis zum Eintritte einer dauernden bläulichen Färbung zugetropft und die verbrauchte Menge notirt. Zur Controle wird der Versuch noch einmal wiederholt. Betrage nun die verbrauchte Menge der Jodlösung in dem ersten wie in dem zweiten Versuche 20,5 C. C., so ist die Rechnung $\frac{20,5 \times 1000}{20} = 1025$, und es müssen folglich zu dem verbliebenen 1000 C. C.

von der Lösung noch weiter 25 C. C. zugemischt werden, um eine Lösung von unterschwefeligsaurer Natron zu erhalten, welche im Liter genau 24,8 Grmm. des genannten Satzes enthält und wovon somit jedes C. C. 0,0056 Grmm. Eisen entspricht.

Unterschwefeligsaurer Natron als Lösungsmittel.

Das unterschwefeligsaurer Natron hat grosse Neigung Doppelsalze zu bilden welche in Wasser löslich sind, und hierdurch wird dessen Lösungsvermögen für viele an und für sich in Wasser unlösliche Verbindungen, so schwefelsaurer Kalk, schwefelsaurer Bleioxyd, Kupferchlorür, Chlor-, Brom- und Jodsilber, Quecksilberjodid, Jodblei u. s. w., bedingt. Es findet ein partieller Wechseltausch der Bestandtheile statt und als Folge dessen entsteht ein unterschwefeligsaurer Doppelsalz. So entsteht, beispielsweise, bei der Einwirkung von unterschwefeligsaurer Natron auf schwefelsaurer Bleioxyd, schwefelsaurer Natron und unterschwefeligsaurer Bleioxyd-Natron ($\text{PbOS}^2\text{O}^2 2\text{NaOS}^2\text{O}^2$), welches in Wasser löslich ist; Chlorsilber giebt Chlornatrium und unterschwefeligsaurer Silberoxyd-Natron, Quecksilberjodid giebt Jodnatrium und unterschwefeligsaurer Quecksilberoxyd-Natron und s. w. (ein derartiges unterschwefeligsaurer Doppelsalz ist z. B. auch das in der Photographie benutzte Goldsalz von Fordos und Gelis, vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 662). In höherer Temperatur werden diese Doppelsalze (in wässriger Lösung) zersetzt, unter Abscheidung von Schwefelmetall (vgl. S. 141 und 180). — Die Lösung des schwefelsaurer Kalks in einer Lösung von unterschwefeligsaurer Natron, unterschwefeligsaurer Kalk enthaltend, giebt beim

Kochen einen Niederschlag von Schwefel und schwefeligsaurer Kalk. Auf schwefelsauren Strontian und schwefelsauren Baryt ist eine Lösung von unterschwefeligsaurer Natron ohne Einwirkung, daher das Reagens zur Trennung des schwefelsauren Kalks von jenem Salze benutzt werden kann.

Unterschwefeligsaurer Natron in Lösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt, giebt Chlornatrium, schwefelige Säure und Schwefel ($\text{NaOS}^2\text{O}^2 + x\text{HCl} = \text{NaCl} + \text{HO} + \text{S} + \text{SO}^2$) — bei gleichzeitiger Anwesenheit von arseniger Säure entsteht auch Schwefelsäure und gleichzeitig wird Schwefelarsen, besonders in der Wärme, abgeschieden ($\text{AsO}^3 + x\text{HCl} + 6\text{NaOS}^2\text{O}^2 = 3\text{NaCl} + 3\text{NaOSO}^3 + 3\text{HO} + 3\text{SO}^2 + 3\text{S} + \text{AsS}^3$), ebenso auch bei Anwesenheit von Arsensäure, nur geht hier die Reaction scheinbar langsamer von statten, weil zunächst eine Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure durch die schwefelige Säure eintritt. Cadmiumsalze werden in salzsaurer Lösung durch unterschwefeligsaurer Natron weder in der Kälte noch in der Wärme gefällt, daher das unterschwefeligsaurer Natron auch unter solchen Verhältnissen zur Unterscheidung des Arsens vom Cadmium dienen kann. — Zinnchlorür- und Zinnchloridlösung geben bei überschüssig vorhandener Salzsäure mit unterschwefeligsaurer Natron in der Wärme kein Schwefelzinn, und der gelbe Niederschlag ist nur Schwefel. — Salzsaurer Antimonlösung giebt mit unterschwefeligsaurer Natron in mässiger Wärme einen rothen Niederschlag (Antimonoxychlorür oder Spiessglanzzinnober, vgl. S. 189). Vgl. *Vohl* in *Ann. d. Ch. u. Pharm.* B. 96. S. 241 u. ff. — Aus der Lösung der in Wasser unlöslichen Jodmetalle (Quecksilber-, Blei- und Silberjodid, Kupferjodür) in einer Lösung von unterschwefeligsaurer Natron wird durch Schwefelammonium das betreffende Metall als Schwefelmetall abgeschieden. Hierauf beruht ein von Ed. Meusel angegebenes Verfahren zur quantitativen Analyse der unlöslichen Jodide (vgl. *Zeitschrift f. anal. Chemie.* IX. S. 208).

42. Chlornatron (S. 147 u. 258), dient ausserdem um Antimonflecken von Arsenikflecken zu unterscheiden (vgl. *Chem. Apothekerb.* 1867. S. 610).

43. Saures weinsaures Natron (S. 254), vgl. unter Nr. 11, ferner S. 325 und 328.

44. Essigsaurer Natron (S. 251). Dieses Salz wird bei analytischen Prüfungen benutzt um mineralische Lösungen mit überschüssiger Säure in essigsäure mit freier Essigsäure überzuführen, wodurch gewisse in letzterer unlösliche Metallverbindungen, so phosphorsaures Eisenoxyd (vgl. S. 361), oxalsaurer Kalk (vgl. S. 359), abgeschieden, und auch gewisse aus der sauren mineralischen Lösung vorgängig durch Schwefelwasserstoff nicht fällbare Metalle nun fällbar werden, z. B. Zinkoxyd, Nickeloxydul (vgl. S. 270), und hierdurch von andern Metallen, welche auch unter diesen Verhältnissen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, z. B. Manganoxydul, getrennt werden können. Aehnliche Dienste leistet das essigsäure Natron auch bei der Prüfung mineralischer Lösungen mit überschüssiger Säure auf Kalk mit Oxalsäure (vgl. S. 292) auf Phosphorsäure mit Uranoxydlösung (vgl. S. 360).

45. Chlornatrium. Chemischreines Chlornatrium, wie es im farblosen und durchsichtigen Steinsalz (S. 245) enthalten ist, oder wie man es auch nach der Methode von Margueritte durch Fällung einer gesättigten Kochsalzlösung durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas u. s. w. (vgl. *Chem. Apothekerb.* 1867. S. 468) erhält, wird zur Herstellung einer titrirten Chlornatriumlösung (im Liter 5,416 Grmm. reines Chlornatrium enthaltend) behufs quantitativer Bestimmung des Silbers auf maassanalytischem Wege benutzt.

1000 C. solcher Lösung (empirische Normalchlornatriumlösung) entsprechen 1 Grmm. reinen Silbers. Eine Lösung, welche im Liter 5,85 Grmm. (= $\frac{1}{10}$ Aeq. in Grammen ausgedrückt) Chlornatrium enthält, wird als Zehntel-

Reagentien.

Unterschwefeligs.
Natron als
Fällungs-
und
Scheidungs-
mittel.

Reagentien.

Normalchlornatriumlösung bezeichnet. 100 C. C. von dieser letztern Lösung entsprechen 1,08 Grmm. (= $\frac{1}{100}$ Aeq.) Silber. Die Prüfung und Feststellung des richtigen Gehalts der einen und der andern Flüssigkeit geschieht mittelst einer eigends zu diesem Zwecke bereiteten Auflösung einer genau abgewogenen Menge chemischen reinen Silbers in Salpetersäure (vgl. Nr. 85).

46. Natriumsulfhydrat (S. 249) wird als Lösung zu gleichem Zwecke wie die gleichnamige Kaliumverbindung (Nr. 30) benutzt.

47. Nitroprussidnatrium (S. 273). Aehnlich wie Kalkwasser gegenüber Schwefelwasserstoffwasser, welchem sehr wenig von dem aufgelösten Reagens zugesetzt worden, sich verhält, verhalten sich auch verdünnte Lösungen jedweder anderer Salze, welche rothes Lackmuspapier bläuen, so einfach- und zweifach-kohlensaures Alkali, Borax, offic. phosphorsaures Natron, pyrophosphorsaures Natron u. s. w. (L. Filhol).

E. Ammoniumverbindungen.

48. Ammoniakflüssigkeit oder Salmiakgeist (S. 72) wird bei analytischen Arbeiten sehr häufig benutzt, so besonders zum Abstumpfen saurer Flüssigkeiten, zur Fällung vieler Basen und Trennung der im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslichen (z. B. Thonerde, vgl. S. 350, Eisenoxyd, vgl. S. 342) von löslichen (so Zink-, Cadmium-, Kupfer- und Silberoxyd) und namentlich zur Erkennung des Kupfers in solcher Lösung, indem diese auch bei sehr geringem Kupfergehalte blau oder bläulich gefärbt erscheint (wenn die Flüssigkeit durch das Reagens eine Trübung erleidet, so wird dieselbe nachträglich klar filtrirt, wo dann die von der Gegenwart von Kupfer herrührende Färbung besonders deutlich hervortritt). Nickeloxydhaltige Flüssigkeiten geben mit Aetzammoniak in Ueberschuss zwar auch eine blaue Lösung, doch ist die Färbung bei gleichem Gehalte bei weitem nicht so intensiv und erscheint im durchfallenden Lichte mehr violett, auch wird die ammoniakalische Mischung durch Aetzkalklösung apfelgrün gefällt (vgl. S. 270), was mit der blauen ammoniakalischen Kupferlösung nicht der Fall ist. Wird diese letztere nachträglich mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, so verschwindet die blaue Farbe bei grosser Verdünnung fast ganz und die Flüssigkeit wird nun durch gelbes Blutlaugensalz braunroth getrübt und gefällt (vgl. S. 144 und 267). In Nickeloxydulösung entsteht unter solchen Verhältnissen in letzter Instanz eine grünlichweisse Trübung.

49. Einfach-kohlensaures Ammon in wässriger Lösung (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 756) dient ausserdem zur Ueberführung des schwefelsauren Kalks und des schwefelsauren Bleioxyds in kohlensaure Verbindungen und hierdurch zur Trennung von schwefelsaurem Baryt (vgl. S. 291), zur Prüfung der Bleiglätte und des Zinns auf Kupfergehalt (vgl. S. 295 u. 307) und ebenso zur Erkennung von Zink in rohen zinkischen Materialien (vgl. S. 348). — Die offic. wässrige Lösung des andert-halb-kohlensauren Ammons wird zur Prüfung des Schwefelantimons auf Schwefelarsen benutzt (vgl. S. 325).

50. Phosphorsaures Ammon (S. 74 und Chem. Apothekerb. S. 758) dient in wässriger Lösung wesentlich als Reagens (Erkennungs- und Fällungsmittel behufs quantitativer Bestimmung) für Magnesia (vgl. S. 229), kann aber bei Anwesenheit anderweitiger Ammonsalze mehren-

theils durch eine wässrige Lösung (1 : 8) von offic. phosphorsauren Natron *Reagentien.* (S. 263) ersetzt werden (vgl. S. 237).

51. Molybdänsaures Ammon (S. 74). In Betreff der Anwendung dieses Reagens zur Prüfung von arabischem Gummi, ebenso von Glycerin auf Dextringehalt, vgl. *Hager* in *Pharm. Centralhalle.* 1868. S. 93 und 94.

52. Essigsäures Ammon in der Form von essigsaurer Ammonflüssigkeit (S. 69) kann an Stelle der essigsäuren Natronlösung (Nr. 44) zu gleichen Zwecken benutzt werden, wesentlich aber, um aus mineral-säuren Eisenoxydlösungen in der Siedehitze das Eisenoxyd als basisches essigsäures Eisenoxyd auszufallen (vgl. S. 165).

53. Chlorammonium (S. 67) als wässrige Lösung (1 : 6) wird angewandt, um gewisse Basen, so besonders Magnesia und Manganoxydul, durch Aetzammoniak unfällbar zu machen und so von solchen zu trennen, welche auch unter diesen Verhältnissen gefällt werden, so auch um den in Salmiaklösung unlöslichen phosphorsauren Ammon-Magnesianiederschlag von andern darin löslichen Magnesianiederschlägen zu scheiden, ferner um gewisse in Aetzkalkflüssigkeit lösliche Oxyde (Aluminiumoxyd, Chromoxyd) aus solcher Lösung zu fällen. Endlich wird es auch speciell zur Fällung des Platins (vgl. S. 286 u. 372) benutzt.

54. Schwefelammonium (vgl. *Chem. Apothekerbuch.* 1867. S. 750 u. ff.)

(Eine andere analytische Methode zur Trennung der Oxyde, welche aus einer freie Salzsäure enthaltenden Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, wobei von der Anwendung von Schwefelammonium Umgang genommen ist, hat J. Thomsen angegeben und findet sich beschrieben in *Zeitschr. für anal. Chemie.* VI. S. 183 u. ff.)

F. Calciumverbindungen.

55. Aetzkalk (S. 112) wird bei analytischen Prüfungen angewandt a) in der Form von zu Staub gelösehtem gebranntem Marmor (vgl. S. 364) zur Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen auf trockenem Wege und zwar sowohl allein (vgl. a. a. O.) als auch in Verbindung mit Natronhydrat als sogenannten Natronkalk (Nr. 38); b) in der Form eines wässrigeren dünnen Breies (Kalkmilch) zur Zersetzung von Ammoniumsalzen und Austreibung des hierbei auftretenden Ammoniaks behufs quantitativer Bestimmung (vgl. S. 357) und ebenso zur Zersetzung gewisser citronsaurer Salze behufs Erkennung der Citronensäure (vgl. S. 122 u. 127); c) in der Form wässriger Lösung (Kalkwasser, S. 113) zur Prüfung auf Kohlensäure (vgl. S. 72), zur Erkennung und Unterscheidung der Fruchtsäuren (vgl. S. 18, 33, 51, 52).

56. Chlorkalk (S. 115) wird in wässriger Lösung als Reagens auf Anilin (vgl. S. 77) und zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks (vgl. S. 358) benutzt.

57. Schwefelsaurer Kalk (S. 118) in gesättigter wässriger Lösung (Gypswasser), worin nahehin $\frac{1}{400}$ des Salzes enthalten ist, dient es durch seinen Kalkgehalt als Reagens auf Kleesäure und Traubensäure (vgl. S. 35, 52 und 277) und durch den Gehalt an Schwefelsäure als

Reagentien. Reagens auf Baryt und Strontian und zur Unterscheidung beider vom Kalk (vgl. S. 113) und unter sich selbst (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 757). Endlich wird dieselbe Lösung auch bei der Analyse des gemeinen Kalksteins benutzt (vgl. S. 114).

58. Chlorcalcium (S. 119) wird im geschmolzenen Zustande als Austrocknungsmittel, besonders für Gase; im wasserhaltigen Zustande, wie es durch Austrocknen bei einer Temperatur von nahehin 200° C. erhalten wird, bei der organischen Elementaranalyse zur Absorption und Bestimmung des aus dem Wasserstoff entstandenen Wassers (vgl. Chem. Apothekerb. S. 165 u. ff.) benutzt. In concentrirter wässriger Lösung zur Unterscheidung des Acetons vom Holzgeiste (vgl. S. 305), in verdünnter wässriger Lösung (1 : 10) dient es in manchen Fällen zur Erkennung und Fällung der Phosphorsäure, der Säuren des Arsens, der Weinsäure (vgl. S. 351) und Citronensäure aus ammoniakalischen und neutralen, der Oxalsäure aus durch Essigsäure angesäuerten Lösungen. — Eine mehr oder weniger concentrirte wässrige Lösung von Chlorcalcium, welches zu diesem Zwecke nicht chemisch rein zu sein braucht, wird als Bad bei Destillationen innerhalb von den Siedpunkt des Wassers übersteigenden Temperaturen benutzt.

G. Baryumverbindungen.

59. Aetzbaryt (S. 96) dient in der Form von krystallwasserleerem Barythydrat zur Aufschliessung von alkalihaltigen Silicaten auf trockenem Wege (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 772); in der Form kalt gesättigter wässriger Lösung (Barytwasser) wird es zur Ausfällung der Magnesia aus schwefelsäurefreien Flüssigkeiten und Trennung von den Alkalien angewandt.

60. Kohlensaurer Baryt (S. 97) wird zur Prüfung von Kalialaun auf Ammongehalt (vgl. S. 61), von schwefelsaurer Magnesia (vgl. S. 232), schwefelsaurem Zinkoxyd, Eisen- und Manganoxydul (vgl. S. 351) auf schwefelsaure Alkalien, ferner bei der Prüfung von Nickel auf Kobaltgehalt (vgl. Chem. Apothekerb. S. 570), zur Trennung von Eisenoxyd und Thonerde von Manganoxydul, Zinkoxyd, Kalk, Magnesia u. s. w. aus schwefelsäurefreier Lösung benutzt.

61. Salpetersaurer Baryt (S. 98) dient in wässriger Lösung (1 : 16) zur Prüfung auf Schwefelsäure, besonders in Fällen, wo Chlorbaryum wegen Chlorgehalts nicht anwendbar ist. Bei Ausfällung der Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt behufs quantitativer Bestimmung vermeidet man jedoch die Anwendung salpetersauren Baryts, weil der Niederschlag immer einen Theil desselben mit niederreisst, welcher dann durch Aussüssen sich nur sehr schwierig entfernen lässt.

62. Essigsaurer Baryt (S. 96) wird in einigen seltenen Fällen an Stelle von salpetersaurem Baryt und von Chlorbaryum angewandt, wenn man weder Salpetersäure noch Chlor in die Lösung bringen will; ferner zur Ueberführung schwefelsaurer Alkalien in essigsäure und demnächst in kohlensäure Verbindungen behufs weiterer Trennung von andern Basen (vgl. S. 360).

63. Chlorbaryum (S. 99) dient in wässriger Lösung (1 : 16) zu ähnlichen analytischen Zwecken wie der unter Nr. 61 erwähnte salpetersaure Baryt (vgl. S. 363 und Chem. Apothekerb. 1867. S. 761).

H. Magnesium und Magnesiumverbindungen.

64. Magnesium (S. 234) ist in neuerer Zeit auch im metallischen Zustande zur Anwendung bei analytischen Prüfungen vorgeschlagen worden, so von Roussin, in Blatt- oder Bandform als Reductionsmittel von Metallen, besonders bei Aufsuchung von Metallgiften bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen*) (vgl. Zeitschr. f. anal. Chemie. VI. S. 100), und von Schön in Form von Pulver (als welches es gegenwärtig auch im Handel vorkommt) zum Nachweisen auch sehr kleiner Spuren von Phosphorsäure in anorganischen und organischen Substanzen (vgl. a. a. O. VIII. S. 53 u. ff.).**)

*) Soll bei Prüfung auf Arsen und Antimon im Marsh'schen Apparate Magnesium an Stelle von Zink benutzt werden, so ist darauf zu sehen, dass dasselbe frei von Silicium sei, gegenfalls wird Siliciumwasserstoffgas erzeugt, welches beim Durchströmen durch das an einer Stelle glühend gemachte Rohr zersetzt wird und einen dunkelbraunen Siliciumspiegel giebt, auch entzündet auf einer gegen die Wasserstoffgasflamme gehaltenen Porzellanplatte einen ähnlichen Absatz veranlasst, welcher jedoch weder durch offic. Salpetersäure noch durch Chlornatronlösung aufgenommen wird.

**) Von der zuvor gegliihten oder verkohlten (wenn organischen Ursprungs) Substanz wird eine kleine Probe mit nahehin dem halben Gewichte Magnesiumpulver gemengt und die Mischung in den untern Theil einer an dem einen Ende verschlossenen Glasröhre gebracht und dieses Ende schräge in die Flamme einer Gaslampe oder einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge gehalten, indem man dabei die Röhre am offenen Ende mit einer kleinen Tiegelzange hält. Sobald die Probe vollständig durchgeglüht ist, lässt man erkalten und giebt nun mittelst der Spritzflasche ein wenig Wasser in die Röhre. Es entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas, welches durch den Geruch erkennbar, sich wohl auch entzündet und einen Anflug von rothem Phosphor giebt.

65. Gebrannte Magnesia (S. 229) wird bei der Prüfung des Essigs (vgl. S. 1) und der Ameisensäure (vgl. S. 20) benutzt.

66. Schwefelsaure Magnesia (S. 231) dient in wässriger Lösung (1 : 8) zur Prüfung der Schwefelammoniumflüssigkeit (vgl. S. 68) und des zweifach-kohlensauren Natrons (vgl. S. 254), in letzterem Falle, wenn es sich nicht um den Nachweis gänzlicher Abwesenheit, sondern nur eines nicht vorhandenen Uebermaasses von einfach-kohlensaurem Natron handelt.

Bessere Dienste leistet in dieser Beziehung allerdings das von H. Hager (Pharmac. Centralh. 1870. S. 42) empfohlene Quecksilberchlorür, namentlich, wenn es in der Form ungetrockneten frischen Niederschlages*) angewandt wird. Man giebt ein wenig von diesem Niederschlage in einen Reagireylinder, hierauf etwa 10 C. C. von der abfiltrirten Lösung (vgl. S. 254) des fraglichen Bicarbonats, schüttelt und lässt dann ruhig stehen. Der Niederschlag bietet auch nach längerer Zeit die ursprüngliche weisse Farbe unverändert dar, wenn der Gehalt des Präparats an einfach-kohlensaurem Salze $\frac{1}{2}$ % nicht übersteigt, gegenfalls niancirt dessen Farbe allmähig mehr oder weniger deutlich in das graue, was besonders deutlich wahrgenommen wird, wenn man eine Probe des breiigen Niederschlags daneben hält.

*) 30–50 Grmm. offic. salpetersaure Quecksilberoxydullösung (S. 184) werden in einem Setzkolben von 3–400 C. C. räumlichem Inhalt mit reinem Wasser verdünnt, darauf von einer filtrirten Kochsalzlösung bis zur vollständigen Ausfällung hinzugegeben. Man füllt den Kolben mit reinem Wasser nahehin voll, schüttelt, lässt absetzen (was sehr schnell von statten geht), giesst ab, giebt frisches Wasser auf u. s. w. und wiederholt diese Operationen bis das abfließende Wasser Lackmuspapier nicht mehr röthet. Man giesst nun das letzte Wasser so weit wie thunlich ab, giebt den breiigen Niederschlag in ein Glas, welches man mit einem Glasstöpsel verschliesst und vor dem Lichte geschützt aufbewahrt.

Reagentien. 67. Ammoniakalische Bittersalzlösung oder Magnesia-mixtur (S. 232). Vgl. S. 368.

J. Eisen- und Eisenverbindungen.

68. Metallisches Eisen wird in der Form einer blanken Fläche (Messerklinge, Spatel, Stricknadel u. s. w.) zur Wahrnehmung sehr geringer Spuren von Eisen in schwachsaure reagirenden Mischungen benutzt durch Fällung des letztern auf sich selbst (vgl. S. 138 u. 144) oder auf Platin (vgl. S. 79 u. 147).

69. Schwefelsaures Eisenoxydul (S. 171) wird behufs der Verwendung als Reagens am zweckmässigsten in der Form eines groben Krystallpulvers, wie solches durch Fällung einer, ex tempore durch Einwirkung offic. verdünnter Schwefelsäure auf Eisenspäne bereiteten, filtrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Weingeist (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 538) gewonnen wird, vorrätzig gehalten. Die wässrige Lösung (1 : 3) wird nur in geringer Menge bereitet, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und in einem Glase mit paraffin-getränktem Korkstöpsel aufbewahrt. Die längere Zeit vorrätzig gehaltene Lösung ist nichtsdestoweniger doch mehr oder weniger oxydhaltig, was bei qualitativen Prüfungen (wobei übrigens die offic. Eisenchlorürlösung, S. 155, dieselben Dienste leistet) ohne Belang, in gewissen Fällen sogar vortheilhaft ist, so bei der Prüfung auf Blausäure (vgl. S. 28, 80 u. 273) und bei der Prüfung auf Chloroform, welche eben auf Blausäurebildung beruht.

Prüfung auf
Chloroform.

Giebt man nämlich ein wenig von der Eisenlösung (gleichviel schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenchlorür) in einen Reagircylinder, darauf Aetzkalklösung in einem Ueberschuss, sodann Salmiakgeist und einige Tropfen Chloroform, erhitzt das Gemisch bis zum Kochen, fährt damit einige Minuten fort und fügt dann behutsam reine Salzsäure bis zum starken Vorwalten hinzu, so erscheint die Flüssigkeit blaugrün und allmähig sammelt sich Berlinerblau am Boden (A. W. Hofmann).

Das Reagens dient ferner zur Erkennung des gelben und rothen Blutlaugensalzes (vgl. S. 220 u. 221), zur Ausfällung des Goldes (vgl. S. 94), zur Erkennung der Salpetersäure (vgl. S. 111, 247, 262 u. Chem. Apothekerb. S. 765), der salpetrigen Säure (vgl. S. 213 und 303), mit Zuziehung von Ammoniak zur Erkennung des Alloxans (vgl. S. 60), endlich in Form unmittelbar bereiteter Lösung des oben erwähnten krystallinischen Salzes zur Bestimmung freien Chlors im Chlorwasser (vgl. S. 131) und wirksamen Chlors im Chlorkalk (vgl. S. 116).

70. Schwefelsaures Eisenoxyd in wässriger Lösung (S. 163), oder auch Eisenchloridlösung (S. 153), wird benutzt als allgemeines Reagens zur Erkennung und Unterscheidung einiger Gruppen organischer Säuren (vgl. Chem. Apothekerb. S. 765), speciell zur Erkennung der Essigsäure (vgl. S. 8, 10, 69, 194 etc.), der Carbolsäure (vgl. S. 36 u. 227), der salicyligen Säure (vgl. S. 125 u. 299) der Mekonsäure (vgl. S. 240 u. 242), des Morphins (vgl. S. 238), des Rhodankaliums (vgl. S. 187), zur Prüfung auf Berlinerblau (vgl. S. 293), ferner bei quantitativen Analysen um Schwefelwasserstoff aus Flüssigkeiten, deren Chlorgehalt als Chlorsilber bestimmt werden soll (daher auch in solchem Falle die Anwendung von Eisenchloridlösung selbstverständlich ausgeschlossen ist), zu entfernen.

K. Uranverbindungen.

71. Essigsäures Uranoxyd oder essigsäures Uranoxyd-*Reagentien.*
Natron (S. 336).

L. Zinn und Zinnverbindungen.

72. Metallisches Zinn (S. 306) wird in der Form eines blanken Stabes oder Blechstreifens zur Ausfällung von Antimon aus salzsaurer Lösung benutzt, wobei man sich eines Reagireylinders bedient, welchen man, um die Reduction zu beschleunigen, in heisses Wasser senkt. Das Antimon wird in Gestalt eines schwarzen Pulvers abgeschieden, welches man in einem gewogenen Filter sammelt, zunächst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser, endlich mit Weingeist abwäscht, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt, dann trocknet und wägt.

73. Zinnchlorür wird in der Form einer concentrirten, überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung vorrätzig gehalten.

Man bereitet solche Lösung folgendermaassen: eine Stange reinen Zinns, etwa von der doppelten Dicke eines Gänsekiels, wird mit einem langen Platindraht spiralförmig umwunden, so dass noch ein langes Stück freien Drahtes übrig bleibt, dann in einen weiten Reagireylinder gesenkt und reine Chlorwasserstoffsäure von nahezu 30 bis 32 % Säuregehalt (spec. Gew. 1,15 bis 1,16) aufgegossen, so dass diese die Zinnstange etwas überragt. Man stellt durch 24 Stunden bei Seite, giesst dann vorsichtig in das Aufnahmegefäss aus, welches mit einem paraffingetränkten Korkstöpsel verschlossen wird. Man wiederholt nach Bedürfniss dieselbe Operation noch ein bis zweimal, nimmt schliesslich den Ueberrest des Zinns heraus, spült mit Wasser ab, entfernt den Platindraht^{*)} und bewahrt beide zu späterer gleicher Anwendung auf. — Die gute Beschaffenheit des Reagens ergibt sich daraus, dass es in Quecksilberchloridlösung getrüpfelt alsbald eine reichliche weisse Fällung (Quecksilberchlorür), in Schwefelwasserstoffwasser einen reichlichen dunkelkaffeebraunen Niederschlag (Zinnsulfür) veranlasst. Wenn diese Reactionen nur in beschränktem Grade eintreten, so ist das Zinnchlorür im Verlaufe der Aufbewahrung bereits zum grossen Theile in Zinnchlorid übergegangen, daher als Reagens nicht gut mehr anwendbar, kann aber leicht wieder hergestellt werden, indem man dasselbe in einem weiten Reagireylinder mit einem gleichen Volum der oben erwähnten starken Salzsäure versetzt und die Mischung in der beschriebenen Weise von Neuem durch 24 Stunden mit dem beschickten Zinnstabe in Berührung lässt.

Bereitung
der ein-
fachen Zinn-
chlorür-
lösung.

^{*)} Zeigt sich der Platindraht braunschwarz angelauten und haben sich schwarze Flocken innerhalb der Flüssigkeit abgesondert, so deutet solche Erscheinung auf die Anwesenheit eines fremden Metalls (Kupfer, Blei, Antimon) in dem angewandten Zinne hin, was übrigens ohne Einfluss auf die Güte des Reagens ist. Die angelautene Platinspirale digerirt man in einem schmalen Reagireylinder eine kurze Weile mit offic. reiner Salpetersäure, wodurch das Platin sein ursprüngliches Ansehen wieder erlangt.

Das Zinnchlorür wirkt als Reagens wesentlich als kräftiges reducirendes Mittel, wobei es selbst in Zinnchlorid übergeht (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 603); auf gleicher Wirksamkeit beruht auch die Anwendung des Reagens zur Prüfung auf schwefelige und unterschwefelige Säure, bei deren Anwesenheit neben Zinnchlorid in der Kälte auch Schwefelzinn, welches als gelber oder gelbbrauner Niederschlag abgeschieden wird, entsteht (vgl. a. a. O. u. S. 267), ferner auf selenige Säure, welche dadurch zu Selen reducirt wird (vgl. S. 48 und 49), endlich zur Prüfung von Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Antimon- und Wismuthpräparaten, Eisen- und Kupferpräparaten auf einen Gehalt an Arsen (arsenige und Arsensäure).

Auf diese letztere Reaction hat zuerst in neuerer Zeit A. Bettendorf aufmerksam gemacht und dieselbe als eine höchst empfindliche nachgewiesen (vgl.

Reagentien.

Schwefel-
saure Zinn-
chlorür-
lösung als
Reagens auf
Arsen.

Zeitschr. f. anal. Chemie. IX. S. 105), was nachträglich von H. Hager bestätigt worden (vgl. Pharm. Centralhalle. 1870. S. 201). Eigene Versuche haben mir ebenfalls gleiche Resultate ergeben. Die Form, welche ich im Verfolg dieser Versuche als für die Anwendung des Reagens bequemste erkannt habe, ist folgende. Man bereitet sich zuerst in der oben beschriebenen Weise eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür in überschüssiger Salzsäure, giebt dieselbe in ein passendes Glas, welches nur wenig über die Hälfte davon angefüllt wird, umgiebt es in einer Schaaale mit kaltem Wasser und lässt nun durch eine lange, bis auf den Boden reichende Trichterröhre behutsam dem Volum nach naehin halbsoviel reine conc. Schwefelsäure einfließen. Man nimmt die Trichterröhre langsam heraus, bedeckt das Glas mit einem umgekehrten kleinen Porzellantiegel oder Becherglase und bewirkt durch zuweiliges behutsames Umschwenken allmählig die Vermischung beider Flüssigkeiten, jede starke Erwärmung durch sofortiges Eintauchen des Glases in das kalte Wasser vermeidend. Nachdem die Vermischung vollendet, wird das Gefäß mit dem gut schliessenden Glasstöpsel verschlossen. — Behufs der Ausführung der speciellen Prüfungen verfährt man wie nachstehend.

Prüfung der Salzsäure: man giebt naehin 5 C. C. von der fraglichen Säure in einen Reagircylinder, fügt darauf ein gleiches Volum oder darüber von dem Reagens hinzu und senkt den Cylinder eine kurze Weile in heisses Wasser — bei Anwesenheit von Arsen färbt sich das Gemisch allmählig gelblich, bräunlich und nach einiger Zeit scheiden sich braune Flocken (metallisches Arsen mit geringem Zinngehalte, A. Bettendorf) ab, gegenfalls bleibt die Mischung farblos und klar.

Prüfung der Schwefelsäure: man giebt in ein tarirtes kleines Becherglas zunächst 5 Grmm. reines Wasser, darauf behutsam 15 Grmm. von der fraglichen conc. Säure, giesst die noch heisse Mischung in einen Reagircylinder, worin bereits naehin ein gleiches Volum von dem Reagens enthalten ist, und schüttelt. Der Erfolg ist derselbe. — Phosphorsäure wird vorgängig bis zur Dicke eines Syrups verdunstet, letzterer mit etwas offic. reiner Salzsäure aufgenommen, die Mischung in einen Reagircylinder mit dem gleichen Volum von dem Reagens versetzt und der Cylinder in heisses Wasser gesenkt.

Prüfung des metallischen Antimons: man verfährt zunächst wie S. 318 a. angegeben, giebt einen Theil von der salzsauren Lösung des schwefelsauren Antimonoxyds in einen Reagircylinder, darauf dem Volum nach gleichviel von dem Reagens, schüttelt und senkt den Cylinder eine kurze Weile in heisses Wasser. — Mit dem grössern Ueberreste von der salzsauren Lösung kann zur Controle die Destillationsprobe noch vorgenommen werden.

Prüfung des Brechweinsteins u. a.: man giebt naehin $\frac{1}{2}$ Grmm. von dem gepulverten Präparate in einen Reagircylinder, fügt zunächst 3—4 C. C. offic. reine Salzsäure hinzu, schüttelt bis alles gelöst ist, darauf ein gleiches Volum von dem Reagens u. s. w. wie im Vorhergehenden. — Ganz in derselben Weise wird auch bei der Prüfung des Antimonoxyds (antimonige Säure) und des festen antimonigen Chlorids nach derselben Richtung hin verfahren. Das flüssige antimonige Chlorid (S. 321) wird unmittelbar mit dem gleichen Volum von dem Reagens vermischt.

Prüfung des salpetersauren Wismuthniederschlags: man giebt naehin 1 Grmm. von dem Präparate in eine kleine Porzellanschaaale, darauf so viel dreifach-gewässerte Schwefelsäure (Nr. 6. b.) als erforderlich, um unter Umrühren mit einem kleinen Porzellanpistill, einen dünnen Brei zu bilden, und erwärmt bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist. Man giebt den Rückstand in einen Reagircylinder, darauf 4—5 Grmm. offic. reine Salzsäure, schüttelt, unter zuweiligem Erwärmen durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, bis alles gelöst ist (was bei völliger Abwesenheit von Blei rasch und vollständig geschieht), giesst schliesslich ein gleiches Volum von dem Reagens hinzu und senkt den Cylinder abermals in heisses Wasser. Bei Abwesenheit von Arsen bleibt die Mischung farblos und klar, gegenfalls tritt die oben erwähnte Färbung und Fällung ein. Verschwindet eine eingetretene Bräunung bald wieder, so ist dies ein Beweis, dass die Salpetersäure nicht vollständig ausgetrieben war. — Die Prüfung des metallischen Wismuths (auch Zinns) nach gleicher Richtung hin kann ganz in derselben Weise wie die Prüfung des metallischen Antimons geschehen.

Auch Eisenoxyd (ebenso ochrige Absätze aus Mineralwässern), nach vorgängiger Lösung in starker Salzsäure durch längere Digestion ohne Anwendung von Wärme, und offic. Eisenchlorid- und schwefelsaure Eisenoxydlösung können in gleicher Weise auf etwaigen Arsengehalt geprüft werden. Man giebt zu dem Behufe 1–2 C. C. von der fraglichen Flüssigkeit in einen Reagireylinder und darauf ein mehrfaches Volum von dem Reagens — bei Abwesenheit von Arsen erscheint die Mischung bald und auch nach längerer Zeit farblos und klar (möglicherweise findet allmählig eine Abscheidung von nadelförmigen Krystallen wasserleeren schwefelsauren Eisenoxyduls statt). Bei Anwesenheit auch nur sehr kleiner Spuren von Arsen tritt allmählig eine gelbliche, dann bräunliche Färbung ein. — Ganz in derselben Weise können käufliche Kobaltpräparate (S. 134) auf Arsengehalt geprüft werden.

Reagentien.

Ist es die Aufgabe zu entscheiden, ob eine arsenikalische Kupferfarbe vorliegt, so genügt es, eine Federmesserspitze voll davon (etwa 1 Centigramm.) in einem schmalen Reagireylinder in einigen Tropfen reiner starker Salzsäure zu lösen, dazu einige C. C. von der oben erwähnten nicht schwefelsäurehaltigen Zinnchloridlösung zu geben und den Cylinder in heisses Wasser zu senken — die grüne Farbe verschwindet sofort und bei Anwesenheit von Arsen tritt sehr bald Bräunung und allmählig Abscheidung ähnlicher Flocken ein. Die Anwendung des schwefelsäurehaltigen Reagens muss man hier vermeiden, einerseits weil es sich nicht um Erkennung von ausserordentlich kleinen Spuren von Arsen handelt, andererseits weil unter Umständen durch letzteres Reagens auch in durchaus arsenfreien Kupferlösungen eine dunkle Färbung und ein ähnlicher Niederschlag veranlasst wird, welcher sich bei näherer Untersuchung als Schwefelkupfer mit geringem Zinngehalt ergibt.

M. Blei und Bleiverbindungen.

74. Metallisches Blei. Reines Blei in der Form eines blanken Streifens dicken Blechs wird bei der Analyse von bleiischen Wismuthlegirungen, nach vorgängiger Lösung in officin. reiner Salpetersäure, zur Ausfällung des Wismuths in metallischem Zustande behufs quantitativer Bestimmung benutzt (vgl. S. 103 und Zeitschr. für analyt. Chemie, V. S. 226).

75. Salpetersaures Bleioxyd (S. 297). Eine wässrige Lösung (1:6) desselben kann zur Erkennung geringer Spuren metallischen Bleies in der gemahlene Bleiglätte dienen (vgl. S. 296).

76. Essigsäures Bleioxyd oder Bleizucker (S. 289) in 10 Th. Wasser gelöst oder, an Stelle dieser Lösung, sogenannter Bleiessig (S. 290), wird angewandt zur Erkennung der Aepfelsäure (vgl. S. 33), zur Ausfällung gewisser Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Citronensäure u. s. w.) behufs weiterer Prüfung sowohl des Niederschlags als auch der hiervon getrennten Flüssigkeit (vgl. S. 41, 239 u. 350), ebenso um aus gewissen farbigen Flüssigkeiten die färbenden organischen Substanzen zu entfernen, theils unmittelbar, theils durch nachherige Behandlung mit Schwefelwasserstoff (vgl. S. 239 u. 399), endlich zur Erkennung geringer Spuren von Schwefelwasserstoff innerhalb eines begränzten luffterfüllten Raumes durch Hineinbringen eines in sehr verdünnte Bleizuckerlösung getauchten Streifens weissen ungeleimten Papiers.

N. Zink und Zinkverbindungen.

77. Metallisches Zink (S. 340), welches von verdünnter Schwefelsäure und ebenso von verdünnter Salzsäure ohne Rückstand aufgenommen wird, dabei auch von Arsen und Antimon durchaus freies Wasserstoffgas

Reagentien. entwickelt (vgl. S. 341), wird in Form von Stäben (*Zincum purum in bacillis*) zum Füllen gewisser Metalle, so Kupfer (vgl. S. 148), Antimon und Zinn (vgl. S. 319) aus ihren sauren Lösungen benutzt; ferner zur Entwicklung von Wasserstoffgas, behufs innerhalb desselben vorzunehmender Sublimationen (vgl. S. 104) oder Reductionen (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 640 u. ff.), und bei Aufsuchung kleiner Spuren von Arsen oder Antimon nach der Methode von J. Marsh (vgl. S. 282), endlich zur Erkennung geringer Mengen von schwefeliger und unterschwefeliger Säure durch secundäre Erzeugung von Schwefelwasserstoff (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 611). — Zinkoxyd (S. 347) wird bei der Prüfung der Milchsäure auf beigemengtes Glycerin angewandt (vgl. S. 32), ferner zur Erkennung des gerbsauren Chinins (vgl. S. 128). — Eine Auflösung von Chlorzink dient als Indicator bei der Ueberführung des rothen Blutlaugensalzes in gelbes (vgl. S. 222).

O. Kupfer und Kupferverbindungen.

78. Metallisches Kupfer dient in der Form von Kupferspänen oder -Abschnitzeln zur Erkennung der Salpetersäure (vgl. S. 33), in Form einer blanken Fläche zur Erkennung des Quecksilbers in sauren Lösungen (vgl. S. 177 u. 184), in der Form eines blanken Streifens Kupferblechs und unter Zuziehung von reiner Salzsäure zur Erkennung geringer Spuren von schwefeliger Säure, Antimon und Arsen, besonders aber des letzteren, so in Salzsäure (vgl. S. 23), Phosphorsäure (vgl. S. 39), Schwefelsäure und deren Salzen (vgl. S. 264 u. 266), in Farbmaterialien (vgl. S. 79 u. 144), im zinn-sauren Natron (vgl. S. 313). Anstatt des Kupferblechstreifens kann auch mit grossem Vortheile ein überkupfertes Platinblech (vgl. S. 79) benutzt werden.

79. Schwefelsaures Kupferoxyd (S. 147) dient in wässriger Lösung (1 : 8) bei gleichzeitiger Anwesenheit von schwefeliger Säure zur Ausfällung und quantitativen Bestimmung des Jods, besonders bei Anwesenheit von Brom und Chlor (vgl. S. 224), bei gleichzeitiger Anwesenheit von Weinsäure und überschüssigem Alkali (Trommer'sche Probe) zur Erkenntniss des Krümelzuckers (Invertzucker, Milhzucker, Harnzucker) und dessen Unterscheidung von Rohrzucker (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 183 u. ff.), zur Erkennung der Glycoside im Allgemeinen (vgl. S. 285 u. 299), ebenso auch um holländische Flüssigkeit (S. 227) auf einen Gehalt an Chloroform zu prüfen (vgl. Zeitschr. für anal. Chemie. IX. S. 269).

Giebt man etwas von der alkalischen Kupferlösung (Fehling'sche Mischung, vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 183) in einen Reagireylinder, darauf die 4fache Menge Wasser, senkt den Cylinder in heisses Wasser und lässt eine Zeit lang darin verharren, so darf, wenn das Reagens noch gut beschaffen, keinerlei Veränderung eintreten. Giebt man nun einen Tropfen Chloroform hinzu und erwärmt weiter, so tritt sehr bald Trübung und Abscheidung von rothem Kupferoxydul ein. Holländische Flüssigkeit zeigt solche Erscheinung nicht, wohl aber, wenn derselben Chloroform beigemischt war. — Ist das Reagens nicht zur Hand oder ist dasselbe bereits unbrauchbar geworden, so kann man auch folgendermassen zu Werke gehen: man giebt 1—2 Tropfen von der Kupfersalzlösung in einen Reagireylinder, darauf ebensoviel Weinsäurelösung, verdünnt mit etwas Wasser, tröpfelt Aetznatronflüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction ein, giebt darauf von der zu prüfenden Flüssigkeit hinzu, schüttelt und senkt den Cylinder in heisses Wasser.

Prüfung der holländischen Flüssigkeit auf Chloroform.

Ist die fragliche Flüssigkeit Harn oder ein Pflanzensaft u. dgl., so fülle man einen Reagircylinder von mittlerer Weite zur Hälfte damit an, versetze dann mit Aetznatronlösung bis zur stark alkalischen Reaction, schüttele, filtrire, wenn, wie mehrentheils, ein Niederschlag entstanden, gebe tropfenweise von der Kupfersalzlösung hinzu so lange, als der nach jedem Tropfen entstehende Niederschlag bei heftigem Schütteln sich löst, und senke hierauf den Cylinder in siedendes Wasser. Bei Anwesenheit von Glycose (Traubenzucker, Harnzucker, Invertzucker) entsteht zunächst ein wolkiger, dann ein braunrother Niederschlag von Kupferoxydul unter starker Bräunung der Flüssigkeit. — Ist die zu prüfende Flüssigkeit sehr gefärbt, so fülle man dieselbe zunächst mit Bleizuckerlösung, filtrire, entferne das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrire abermals, treibe den übrigen Schwefelwasserstoff durch Erwärmen aus und prüfe die nun farblose Flüssigkeit in vorstehender Weise. (In Betreff der Lehmann'schen Probe vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 184).

Reagentien.

Prüfung auf Zucker.

P. Quecksilberverbindungen.

80. Salpetersaures Quecksilberoxydul. Man benutzt die S. 185 beschriebene Lösung, welche behufs der Verwendung als Reagens in einer Flasche aufbewahrt wird, auf deren Boden sich etwas laufendes Quecksilber befindet, um die Entstehung von Oxyd zu verhindern. Es wird zur Erkennung von Ammoniak (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 759), ebenso zur Erkennung von Blausäure (vgl. S. 28 u. 80) angewandt.

81. Quecksilberchlorid (S. 177) in wässriger Lösung (1:20) dient zur Erkennung von phosphoriger Säure (vgl. S. 39) und von Zinnchlorür (vgl. S. 177 u. 319), ferner in Verbindung mit kohlen-saurem Kali (Bohlig'sches Reagens) zur Erkennung von Ammoniak und Ammonsalzen im Wasser (vgl. S. 81). Vgl. die folgende Nummer.

82. Quecksilberjodid. Kalium-Quecksilberjodidlösung (S. 180) wird zur Erkennung und auch, nach dem Vorschlage von F. Mayer, zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide (vgl. Zeitschr. f. anal. Chem. II. S. 225) und namentlich zur quantitativen Bestimmung des Morphins auf maass-analytischem Wege (vgl. S. 239) benutzt. — Eine alkalische Kalium-Quecksilberjodidlösung (Nessler'sches Reagens) dient zur Erkennung geringer Spuren von Ammoniak und Ammonsalzen (vgl. S. 180).

Wenn die mit dem Bohlig'schen oder dem Nessler'schen Reagens zu prüfende Flüssigkeit von der Art ist, dass durch das Reagens anderweitige Niederschläge darin veranlasst werden könnten, so z. B. ein an Kalksalzen reiches Quellwasser, oder wenn die Flüssigkeit trüb und farbig ist, so ist es gerathen, um jeder Täuschung zu entgehen, etwas davon entweder für sich oder mit einem Zusatz von kohlen-saurem Baryt der Destillation zu unterwerfen, dabei etwas reines Wasser, welchem man einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugefügt, in die Vorlage zu geben, das Dampf-abführungsrohr darin eintauchen zu lassen (vgl. S. 357 Fig. 30) und das Destillat schliesslich mit dem einen oder dem andern Reagens zu prüfen.

Prüfung auf Ammoniak.

83. Quecksilbercyanid (S. 179) wird als Reagens auf Palladium und als Fällungsmittel desselben (vgl. S. 278), ausserdem auch zur Titrirung der Jodlösung (S. 194) benutzt. — Neuerdings ist von K. Knapp auch eine titrirte alkalische Cyanquecksilberlösung zur Bestimmung des Traubenzuckers empfohlen worden, was darauf beruht, dass aus solcher heissen Lösung durch Traubenzucker das Cyanquecksilber vollständig zu metallischem Quecksilber reducirt wird, während Rohrzucker unter gleichen Verhältnissen eine Reduction nicht veranlasst (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. B. 154. S. 252 u. ff.).

Reagentien.

Cyanquecksilber als Reagens auf Krümelzucker.

Vor dem Fehling'schen Reagens (vgl. Nr. 79) hat das vorstehende den Vorzug, dass die Herstellung äusserst einfach, und es auch keiner Veränderung im Verlaufe der Aufbewahrung unterworfen ist. Man löst 10 Grmm. trockenes reines Cyanquecksilber in Wasser auf, giebt 100 C. C. Natronlauge von 1,145 spec. Gew. (folglich 10 % Natron enthaltend) hinzu und verdünnt zu 1000 C. C. 4 C. C. von dieser Lösung entsprechen (wie aus wiederholten Versuchen hervorgegangen) 10 Milligrmm. Traubenzucker. Bei Ausführung des Versuchs bringt man 40 C. C. von dem Reagens in einer kleinen Porzellanschale zum Sieden und lässt von der fraglichen Zuckerlösung, deren Gehalt nahelin etwa 0,5 % beträgt, zufließen, bis alles Quecksilber ausgefällt ist. In der verbrauchten Menge hat man einen Gehalt von 100 Milligrmm. Traubenzucker zu berechnen. — Beim Zugiessen der Zuckerlösung zur kochenden alkalischen Cyanquecksilberlösung wird die Mischung sogleich trüb, klärt sich aber gegen das Ende der Operation auf und wird etwas gelblich. Zur Beurtheilung des Verlaufs dieser letztern bringt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Mischung auf ein Stück feinstes schwedisches Filtrirpapier, welches ein flaches Gläschen verschliesst, worin sich etwas stärkstes Schwefelammonium befindet. So lange als noch Cyanquecksilber in Lösung ist, entsteht auf dem Papier ein brauner Fleck, und das Ende der Operation wird angezeigt, wenn ein solcher Fleck sich nicht mehr zeigt. Noch viel schärfer zeigt sich dieser Punkt, wenn man einen Tropfen auf einen Streifen des genannten Papiers bringt und dann mit einem Glasstabe einen Tropfen von der Schwefelammoniumflüssigkeit dicht über den Flecken etwa $\frac{1}{2}$ Minute hält. Zu Anfang wird der ganze Fleck braun, aber gegen das Ende bildet sich an seinem Rande nur ein hellbrauner Ring, der zuletzt nur deutlich erkannt werden kann, wenn man den transparenten Flecken gegen ein helles Fenster betrachtet.

Bei Bestimmung von Rohrzucker muss dieser, wie bei Anwendung der alkalischen Kupferlösung zu gleichem Zwecke, zunächst ebenfalls in Traubenzucker übergeführt werden durch Kochen der rohrzuckerhaltigen Flüssigkeit mit einem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 184). — Zur Prüfung des Harns auf Zucker ist übrigens die alkalische Cyanquecksilberlösung nicht anwendbar, denn auch durch zuckerfreien Harn wird daraus unter den oben angegebenen Verhältnissen sehr bald metallisches Quecksilber abgetrennt.

Q. Silber und Silberverbindungen.

84. Metallisches Silber (S. 85) in der Form einer blanken Fläche (Silberblech) wird zur Erkennung von Schwefelalkalimetallen (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 720) und ebenso zur Erkennung von in Wasser gelöstem freien Chlor, wodurch das blanke Silber geschwärzt wird (in Folge Bildung eines dünnen Ueberzugs von Silberchlorür, welcher durch Salmiakgeist sich leicht entfernen lässt), benutzt.

85. Salpetersaures Silberoxyd oder Höllenstein (S. 87) wird in wässriger Lösung (1:20) oder auch in titrirter verdünnter Lösung (vgl. S. 29) zur Erkennung, Unterscheidung und Ausfällung (behufs quantitativer Bestimmung) von mit Wasserstoff oder Metallen verbundenem Chlor, Brom, Jod und Cyan vielfach angewendet (vgl. S. 22, 29, 31, 218, 219, 223, 269, 370, 373 u. Chem. Apotherb. 1867. S. 763), ferner zur Erkennung von antimoniger Säure (vgl. S. 323 und 325), arseniger Säure (vgl. S. 15, 195 und 264), Arsensäure (vgl. S. 12, 195 und 252), Phosphorsäure (vgl. S. 37, 263 u. 357), Pyrophosphorsäure (vgl. S. 264), unterschwefeliger Säure (vgl. S. 254, 265 u. 284), Chromsäure und Ameisensäure (vgl. S. 19), zur Erkennung des antimonigen Chlorids und dessen Unterscheidung vom Antimonchlorid (vgl. S. 231), des ätherischen Senföls (vgl. S. 276), ferner zur Erkennung echter Versilberung (vgl. S. 87) und Vergoldung (vgl. S. 93). — In sehr verdünnter Lösung (1:100) dient es

zur Wahrnehmung und Absorbirung von Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoffgas (vgl. S. 282, 341 u. Chem. Apothekerb. 1867. S. 611); in ammoniakalischer Lösung wird es zur Prüfung des Bittermandelwassers (vgl. S. 80) und zur Erkennung der antimonigen Säure (vgl. S. 323) benutzt. — In einigen seltenen Fällen wendet man anstatt des salpetersauren Salzes das schwefelsaure an (vgl. S. 223, 248 u. a. a. O. S. 675).

Reagentien.

R. Gold-, Platin- und Palladiumverbindungen.

86. Goldchlorid (S. 94) in wässriger Lösung (1:30) dient wesentlich zur Erkennung des Zinnchlorürs (vgl. S. 310 u. Chem. Apothekerb. S. 603 u. 747), ferner zur Erkennung des antimonigen Chlorids und dessen Unterscheidung vom Antimonchlorid (vgl. a. a. O. S. 622).

87. Platinchlorid (S. 286) in wässriger Lösung, nahehin $\frac{1}{12}$ reines Platin enthaltend, dient zur Erkennung von Kalium- und Ammoniumsalzen in Lösungen und zur Ausfällung des Kaliums (vgl. S. 201, 246, 672 u. Chem. Apothekerb. 1867. S. 412 u. 759) und Ammoniums (vgl. S. 61, 357 u. a. a. O. S. 326) im Zustande von Kalium- und Ammoniumplatinchlorid, behufs quantitativer Bestimmung.

88. Salpetersaures Palladiumoxydul (S. 278) wird in wässriger Lösung (nahehin $\frac{1}{12}$ Palladium enthaltend) zur Ausfällung des Jods aus alkalimetallhaltigen Flüssigkeiten behufs quantitativer Bestimmung benutzt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Bromalkalimetallen muss vorgängig etwas Chlornatriumlösung zugesetzt werden, um die Ausfällung von Palladiumbromür zu hindern (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 143).

S. Reagenspapiere etc.

89. a. Blaues Lackmuspapier: man digerirt einen Theil zerriebenen käuflichen Lackmus unter öfterem Umschütteln durch 24 Stunden mit 6 Th. Wasser, giebt dann alles auf ein Filter und giesst, nach Abfluss der Flüssigkeit, noch 2 Th. Wasser auf das Filter. Man theilt das gesammte Filtrat in 2 Portionen, fügt zu der einen in einer flachen Porzellanschale unter Umrühren mit einem Glasstabe tropfenweise stark verdünnte offic. Phosphorsäure (1 Grmm. Säure auf 150 Grmm. Wasser) bis die Farbe eben roth erscheint, mischt dann die zweite blau gebliebene Portion hinzu und zieht Streifen feinen ungeleimten Papiers (schwedisches Filtrirpapier) durch die blaue Flüssigkeit. Die farbigen Papierstreifen werden dann an ausgespannten Fäden zum Trocknen aufgehängt, darauf innerhalb paraffinetränkter Papiers aufbewahrt und zum Gebrauche in Querstreifen von $\frac{1}{4}$ Zoll Breite getheilt, welche letzteren in einer länglichen Pappistel verwahrt werden. (Vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 735 u. ff.).

b. Rothes Lackmuspapier: man giebt von der oben erwähnten verdünnten Phosphorsäure in eine flache Porzellanschale, zieht von den getrockneten, aber noch ungetheilten blauen Papierstreifen eine beliebige Anzahl schnell hindurch und verfährt damit weiter wie im Vorhergehenden (vgl. a. a. O.).

c. Curcumapapier. Ein Theil zerstoßene Curcumawurzel wird mit einer Mischung aus 6 Th. rectificirtem Weingeiste und 2 Th. Wasser

Reagentien. durch 24 Stunden digerirt, darauf das Ganze auf ein Filter gegeben, das gesammte Filtrat in eine flache Porzellanschale abgegossen und damit in derselben Weise wie im Vorhergehenden Streifen desselben Papiers gefärbt. — Das Curcumapapier dient, wie das rothe Lackmuspapier, zur Wahrnehmung freien Alkalis, wodurch dessen gelbe Farbe in eine braune umgewandelt wird. Auch zur Erkennung der Borsäure wird es benutzt, deren wässerige und weingeistige Lösung das gelbe Papier rothbraun färbt, was besonders nachdem das Papier trocken geworden, sehr deutlich hervortritt.

d. Guajacpapier. Drei Gramme natürliches Guajacharz werden mit 100 C. C. höchst rectificirten Weingeistes digerirt, die Tinctur darauf filtrirt, Längsstreifen schwedischen Filtrirpapiers hindurchgezogen, diese dann nach geschehener Austrocknung in einem mit Glasstöpsel versehenen, weitmündigen Cylinderglase, welches man mit schwarzem Papier umhüllt, zum Gebrauch aufbewahrt. Es dient zur Erkennung sehr geringer Spuren freien Chlors und Chloralkalis (vgl. Die Prüfung chemischer Gifte. 1867. S. 7 u. 8), ebenso von Blausäure (bei Abwesenheit von Ammoniak) innerhalb eines luftefüllten Raumes. Benetzt man nämlich einen Streifen solchen Papiers kurz vor seinem Gebrauche mit einer höchst verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd (1 Decigramm. des Salzes auf 50 C. C. Wasser) und bringt den Streifen innerhalb solchen fraglichen Raumes, so wird derselbe durch die geringste Spur verdunsteter Cyanwasserstoffsäure gebläuet (Schönbein), ebenso aber auch durch eine geringe Spur ammoniakalischer Ausdünstung (R. Böttger). Es ist übrigens gerathen, bei jedem Versuche vorgängig die gute Beschaffenheit des Reagens durch einen Controlversuch zu prüfen, indem man zu diesem Behufe auf den Boden eines Setzkolbens von mehreren Litern räumlichem Inhalt einige Tropfen Bittermandelwasser giebt, darauf einen Streifen von dem beschickten Papier innerhalb der Mündung des Gefässes einklemmt und letzteres auf warmen Sand stellt. Tritt die Reaction nicht ein, so muss das Papier (nöthigenfalls auch die Tinctur) frisch hergestellt werden. (Vgl. Pharm. Centralhalle. 1868. S. 296 u. 1869. S. 442; ferner Zeitschr. f. anal. Chemie. VIII. S. 67 u. ff.)

Die Empfindlichkeit des Reagens geht aus folgender Mittheilung von R. Böttger sehr deutlich hervor. Um auf ganz einfache Art zu beweisen, dass in den bitteren Mandeln u. s. w. keine Cyanwasserstoffsäure präexistire, bringt man in eine ungefähr 2 Liter haltende Glaskugel einige frisch zerstossene bittere Mandeln und hängt hierauf einen langen, mit Guajactinctur zuvor getränkten und wieder getrockneten Streifen schwedischen Filtrirpapiers, welches durch 2000fach verdünnte Kupfervitriollösung gezogen worden, darin auf. Der weisse Papierstreifen bleibt dabei völlig unverändert, derselbe färbt sich aber in wenigen Augenblicken intensiv blau, wenn auch nur eine einzige zerstossene bittere Mandel, mit Wasser erwärmt, in die Glaskugel geschüttet wird, infolge der dadurch sich entwickelnden Blausäure.

90. Indigblaulösung. Ein Theil sogenannten Indigcarmins (S. 192) wird in 150 Th. Wasser gelöst. Diese blaue Flüssigkeit (neutrale Indiglösung) dient für sich allein zur Erkennung freier Salpetersäure (vgl. S. 33), unter Zuziehung reiner conc. Schwefelsäure zur Erkennung von Salpetersäuresalzen (vgl. S. 247 u. Chem. Apothekerb. 1867. S. 334), unter Zuziehung von wässriger schwefeliger Säure zur Erkennung der Chlor- und Bromsäuresalze (vgl. a. a. O. S. 126 u. 739).

91. Amylum. Man erhitzt in einem Setzkolben von passender Grösse 100 C. C. Wasser bis zum Sieden und trägt dann unter Umschütteln

1 Grmm. Stärkemehl, welches vorher mit etwas kaltem Wasser angerührt worden, langsam ein. Man unterhält das Kochen noch einige Minuten, lässt dann erkalten und absetzen, giesst in ein mit Glasstöpsel versehenes Glas ab, giebt einige Tropfen Benzin oder Petroleumäther hinzu und bewahrt zum Gebrauche auf. Oder man bereitet das Reagens vor jedesmaligem Gebrauche ex tempore, indem man eine Messerspitze voll von dem zerriebenen Amylum in einem Reagireylinder mit etwas kaltem Wasser zu einer Milch schüttelt, diese in einen andern weiten Reagireylinder, welcher zur Hälfte mit siedendem Wasser angefüllt ist, einträgt, die Mischung noch eine kurze Weile im Sieden erhält und schliesslich vor der Anwendung erkalten lässt, durch Einsenken des Cylinders in kaltes Wasser. — Der neutrale dünne Stärkeschleim dient zur Erkennung freien Jods, unter Zuziehung von etwas verdünnter Schwefelsäure (vgl. S. 82) und weniger Tropfen von einer wässerigen Lösung von Jodkalium (wobei unmittelbar keine Bläuung eintreten darf) zur Erkennung geringer Spuren freien Chlors (vgl. S. 24) und Broms, ferner von salpeteriger Säure (vgl. a. a. O. u. S. 213 u. 262) und von Jodsäure (vgl. S. 223 u. 262), unter Zuziehung einer Lösung von jodsaurem Kali zur Erkennung von schwefeliger Säure und unterschwefeliger Säure (vgl. S. 266), endlich unter Zuziehung von stark verdünnter jodkaliumhaltiger Jodlösung zur Erkennung von schwefelig- und unterschwefeligsäurem Salze in mit Essigsäure angesäuerten Salzlösungen (vgl. S. 203 u. 252).

Reagentien.

Der neutrale Stärkeschleim oder Stärkekleister kann auch in vielen Fällen sehr bequem durch Stärkepapier (feines schwedisches Filtrirpapier wird durch die oben beschriebene, aber noch warme Stärkeabkochung gezogen, dann getrocknet und in schmale Streifen geschnitten) ersetzt werden, welches man bei der Anwendung zuvor, je nachdem, mit einer verdünnten Lösung von Jodkalium (zur Erkennung freien Chlors, Broms und salpeteriger Säure in Dampfform) oder von jodsaurem Kali (zur Erkennung von schwefeliger Säure (vgl. S. 49 u. 267) benützt.

Stärkepapier.

92. Schwefelsaures Anilin in verdünnter wässeriger Lösung (1:20) oder auch in ex tempore bereiteter saurer Lösung (vgl. S. 45 u. 82) dient zur Erkennung geringer Spuren von Salpetersäure und Salpetersäuresalzen (vgl. a. a. O.), ebenso von Chlorsäuresalzen (vgl. S. 284).

T. Löthrohr.

Ueber den Gebrauch des Löthrohrs bei analytisch-chemischen Prüfungen, die dabei benützten Unterlagen und Reagentien (Löthrohrreagentien) vgl. Chemisches Apothekerb. 1867. S. 715 u. ff.

Verbesserungen.

Seite 5	Zeile 25	v. o. anstatt 1 l. einige.
" 10	" 13	v. o. l. $\text{HO, C}^{\text{H}}_{\text{(Cl)}} \text{O}^{\text{O}}_3$.
" 20	" 11	v. o. l. Aethyloxyd.
" 28	" 6	v. u. der Satz: der obigen Gleichung entsprechend — fällt weg.
" 50	" 8	v. u. anstatt Schwefelsäuresalze l. Schwefeligsäuresalze.
" 52	" 14	v. o. " das l. des.
" 68	" 9	v. u. " Tartras solubilis l. Tartarus solubilis.
" 69	" 2	v. u. " einen l. einem.
" 127	" 6	v. u. l. am Schlusse der Formel: $2\bar{\text{V}}_a$.
" 165	" 25	v. o. anstatt eingemengten l. eingeengten.
" 190	" 18	v. o. die Worte: 2 Grmm. ab — fallen weg.
" 193	" 4	v. u. anstatt dann l. denn.
" 227	" 11	v. o. setze hinzu: aufbewahrt werden muss.
" 237	" 7	v. u. anstatt Eisenchlorürs l. Eisenchlorids.
" 310	" 12	v. u. " Nr. 72 l. Nr. 73.
" 316	" 17	v. u. " Nr. 72 l. Nr. 73.
" 322	" 23	v. u. " Antimone l. Antimoine.
" 326	" 2	v. u. " 28 l. 30.
" 343	" 31	v. o. " Destillation, hin l. Destillation hin,.

I. Uebersicht

der vorkommenden deutschen Benennungen.

	Seite		Seite		Seite
Acetal	59	Aetzammoniakflüssigkeit	72	Alumium	65
Aceton	305	— als Reagens	390	Alumiumbronze	66
Acetoxyl	131	— geistige	303	Alumiumlegirungen	—
— chlorfür	131	Aetzbaryt	96	Alumiumoxydhydrat	63
— hydrür	—	— als Reagens	392	Ameisenäther	59
— methylür	305	Aetzkali	207	— säure	19
Acetylwasserstoff	279	— reines	209	Ammon, arsensaures	70
Acolyktin	54	— als Reagens	381	— baldriansaures	76
Aconitin	—	Aetzkalk	112	— benzoësaures	70
— englisches	55	— als Reagens	391	— bernsteinsaures	75
Aepfeläther	60	Aetznatron	259	— brenzöliges	71
Aepfelextract, eisenhalti-		— lange	261	— essigsäures	69
ges	170	— als Reagens	385	— — als Reagens	391
Aepfelsäure	32	Aetzsublimat	177	— kohlsaures	71
Aether	55	Aichmetall	141	— — als Reagens	390
Aetherweingeist	302	Alabaster	118	— molybdänsaures	73
Aetherin=Aetherol		Alaninsäure	31	— — als Reagens	391
Aetherol	56	Alaun	60	— oxalsaures	378
Aethyläther	55	— concentrirter	65	— phosphorsaures	74
— als Reagens	374	— gebrannter	61	— — als Reagens	390
Aethylalkohol	306	Alaunerde = Thonerde		— salpetersaures	74
— als Reagens	374	Aldehyd	131	Ammoniakalaun	61
Aethyl-Baldrianäther	59	Alfévide	141. 271	Ammoniak, Bestimmung	357. 358
— Butteräther	58	Algarotpulver	324	Ammoniakflüssigkeit	72
— Essigäther	56	Alizarin	281	— als Reagens	390
Aethylenchlorid	227	Alkalimetrische Grade	257	— geistige	303
— gechlortes	228	Alkohol	306	Ammoniakweinstein	68
Aethyloxyd	55	— als Reagens	374	Ammoniumjodür	68
— ameisensaures	59	Alloxan	60	— -Platinchlorid	286. 357
— baldriansaures	59	Allyleyanür	277	— -Sulhydrat	68
— buttersaures	58	Allylrhodanür	277	— — als Reagens	391
— essigsäures	56	Alpaka	141. 271		

Ammonium-Zinnchlorid	312	Antimonoxysulfuret	189	Baryt essigsaurer	96
Ammon-Kali, weinsaures	68	— säure	324	— kohlensaurer	97
— Magnesia, arsen- saure	7. 13	— sulfid	325	— — als Reagens	392
— — phosphorsaure	231	— sulfür	326	— salpetersaurer	98
Ammonsulfat, rohes	371	— weinstein	315	— — als Reagens	392
Ammonkali, Superphos- phat	371	— weiss	325	— salzsaurer	99
Amygdalin	76	— zinnober	189	— schwefelsaurer	98
Amylalkohol	304	Antimonige Säure	318. 323	Baryterde	96
— baldrianäther	59	— — antimonsaure	324. 325	— gelb	18. 99
— butteräther	58	Antimoniges Chlorid	321	— grün	99
— essigäther	57	Antimonchlorid	322	— wasser	96
Amylen	77	Antimoniges Sulfid	326. 328	— weiss	99
Amyloxyd, baldriansaures	59	Apatit	367	Baryumoxyd	96
— buttersaures	58	Aran'scher Aether	58	— hydrat	96
— essigsatures	57	Arbeitszinn	308	Bathmetall	141
Amylwasserstoff	279	Argentan	271	Bebeerin	100
Ananasäther	60	Argillium 65	65	Bebirin	—
Anderthalbchlorkohlen- stoff	121	Arnaudon's Grün	132	Beley's Metall	320
Anhydrit	371	Arsenik, Erkennung nach Bettendorf	395	Belladonnin	91
Anilin	77. 275. 385	Arsenmetall	88	Benzidam	77
— schwefelsaures, als Reagens	403	— säure	11	Benzin	101. 280
Anilinblau	79	Arsenige Säure	14	Benzoë	16
— farben	—	Arseniges Chlorid	89	Benzoëssäure	15. 281
— — arsenikalische	79	— Jodid	—	Benzol	101
— gelb	42. 79	— Sulfid	90	Benzylamin	78
— öl	78	Arsenik, gelber	90	Bergblau	146
— roth	79	— rother	—	— grün	144. 146
— salze	78	— weisser	14	— naphta	278
— violett	79	Arsenikglas, gelbes	90	— öl	278
Anthracen	281	— rothes	—	Berlinerblau	156
Anthrachinon	—	Arsenikkies	89	— roth	158
Antimon	318	— öl	89	Bernsteinsäure	43
— Prüfung auf Arsen	396	Aschblei	102	— rohe	44
— butter	321	Atropin	91	Bestucheff'sche Tropfen	304
— chlorid	322	— baldriansaures	92	Birnenäther	60
— chlorür	321. 322	— schwefelsaures	—	Bittererde	229
— — Prüfung auf Arsen	396	Austernschalen	113	Bittermandelöl, ätheri- sches	273
— legirungen	319. 320	— gebrannte	112	— künstliches	102. 275
— oxyd	323	Azalein	79	Bittermandelwasser	80
— — Prüfung auf Ar- sen	396	Azulin	—	Bittersalz	231
— — antimonsaures	324	Azurblau	333	— lösung, ammoniaka- lische	232
— — arsenigsatures	323	Azoxybenzid	275	Bittersäure	41
— — arsensaures	322	Bakerguano	363	Bitterwasser, Meyer- sches	231
— — brechenerrege- des	323	— aufgeschlossener	364	Blanc fixe	99
		Baldriansäure	53	Blattgold	93
		Baryt	96	— silber	86
		— chlorsaure	97		

- Blattsilber, unechtes . . . 309
 — zinn 309
 Blausäure 28
 — als Reagens . . . 380
 Blei 286
 — als Reagens . . . 397
 Bleiessig 290
 — als Reagens . . . 397
 Bleigelb 296
 — glätte 293
 — kalk 291
 — legirungen 287
 — oxyd, braunes . . . 297
 — — chromsaures . . 292
 — — gelbes 296
 — — essigsäures . . . 289
 — — — als Reagens 397
 — — kohlsaures . . . 290
 — — molybdänsäures 74
 — — rothes 296
 — — salpetersaures . 297
 — — — als Reagens 397
 — — schwefelsaur. 105. 388
 — roth 296
 — salpeter 297
 — schrot 287
 — weiss 291. 292
 — zucker 289
 Bleichkalk 115
 Bleu verditre 146
 — de Paris 157
 Blutlaugensalz, gelbes . 220
 — gelbes, als Reagens 384
 — rothes 221
 — — als Reagens . . 385
 Bohlig's Reagens . . . 399
 Bologneserkalk 114
 Borax 253
 — säure 16
 — weinstein 216
 Borsäure 16
 — weinstein 217
 — rohe 17
 Borweinsäure 217
 Braunschweigergrün . . 145
 Braunstein 235
 — prüfung 235. 376
 Brechweinstein 315
 — Prüfung auf Arsen-
 gehalt 315. 396
 Bremerblau 146
 — grün 144. 146
 Brenzessiggeist 305
 Brenzgallussäure 42
 Britaniametall . 86. 309. 320
 Brom 108
 — cadmium 112
 — kalium 217
 — quecksilber, ätzendes 176
 — — mildes —
 — silber 21. 22. 218
 — wasser 108
 — wasserstoffsäure . . 21
 Bromoform 108
 Brönnner'sches Fleck-
 wasser 102
 Bronze 141. 307
 Bronzefarben 139
 Brucin 109
 Buchenholztheerkreosot. 227
 Butteräther 58
 — säure 17
 Butylwasserstoff 279
 Buxin 101
 Cadmium 110
 — gelb 112
 — legirungen 103
 — oxyd 111
 — — schwefelsaures . 110
 Caffein 137
 Calciumoxyd 112
 Calomel 178
 Canadol 280
 Caniramin 109
 Cantharidenkampfer . . . 119
 Cantharidin 119
 — säure 119
 Caproylalkohol 304
 — wasserstoff 279
 Caprylalkohol 304
 Carbonsäure 35
 Carboxylsäure 35
 Carnallit 371
 Casselmann's Grün . . . 146
 Casslergelb 288
 — grün 99. 211
 Chamäleon, mineralisches 211
 Chemischgelb 288
 Chenopodin 333
 Chinasilber 141. 271
 Chilesalpeter 262
 Chinarinden, Prüfung . . 123
 Chinidin 134
 Chinin 122
 — arsensaures 127
 — baldriansaures . . . 126
 — citronsäures 127
 — chlorwasserstoffsäu-
 res 124
 — gerbsaures 128
 — phosphorsaures . . . —
 — salzsaures 124
 Chinioidin 121
 — citronsäures 122
 Chlor, als Reagens . . . 380
 Chloracetylchlorür . . . 131
 Chloracetyl 228
 — ätherweingeist . . . 303
 — äthyl, gechlortes . . . 58
 — — fünf-
 fach gechlort-
 es 121
 — äthylen 207
 — — vier-
 fach gechlort-
 es 121
 Chloral 130
 — hydrat 130
 Chlorammonium 67
 — als Reagens 391
 — antimon 321
 — arsen 89
 — baryum 99
 — — als Reagens . . 392
 — blei 288
 — cadmium 112
 — calcium 119
 — — als Reagens . . 392
 — eisen 153. 155
 — elayl 227
 — gold 94
 — — als Reagens . . 401
 — kalium 217
 — kalk 115
 — — als Reagens . . 391
 — kohlenstoff 120. 121
 — lithium 228
 — magnesia 232
 — mangan 234
 — natrium 244
 — — als Reagens . . 398

Chlornatrium, chloregold- saures 95	Cyaneisenzink 346	Eisenoxyd - Kali, wein- saures 166
— natron 258	— kalium, reines . . . 219	— hydrat 160. 161
— — als Reagens . . . 389	— — rohes 219	— — lösliches 161
— quecksilber, ätzendes 177	— quecksilber 179	— Natron, pyrophos- phorsaures 163
— — mildes 178	— — als Reagens . . . 399	— phosphorsaures . . . 162
— silber 86	— silber 29	— pyrophosphorsaures 163
— wasser 131	— wasserstoff 28	— salpetersaures . . . 164
— — als Reagens . . . 380	— — als Reagens . . . 380	— salzsaures 153
— wasserstoffsäure . 23. 25	— zink 345	— schwefelsaures 163. 164
— — als Reagens . . . 377	D erosne'sches Salz . . 241	— — als Reagens . . . 394
— zink 344	Diamylen 77	— unterphosphorigs. . 162
— — als Reagens . . . 398	Diesbacherblau = Ber- linerblau.	— weinsaures 165
— essigsäure 10	Digitalin 148	— -Oxydul 167
Chloroform 128	Drittelsilber 86. 271	— — arsensaures . . . 168
— als Reagens 374	Ducaten 93	— — phosphorsaures 169
Christoffelmetall . . 141. 271	Düngsalz 245. 371	Eisenoxydul, äpfelsaures 170
Chromgelb 18. 292	Düngsalze, ammoniaka- lische 371	— milchsäures 169
— grün 18. 132. 293	E au de Javelle = Chlor- kaliflüssigkeit.	— salzsaures 155
— — unächtcs 133	Eau de Labarraque = Chlornatronflüssig- keit.	— schwarzes 167
— orange 18. 292	Einfach-Schwefelnatrium 249	— schwefelsaures . . . 171
— oxyd 132	Eisen 151	— — als Reagens . . . 394
— roth 18. 292	— als Reagens 394	— — als Reagens . . . 394
— säure 17	— chlorid 153	— — als Reagens . . . 394
— zinnober 293	— — als Reagens . . . 394	— cyanür-cyanid . . . 156
Chrysanilin 79	— chlorür 155	— feile 151
Cinchonin 133	— — als Reagens . . . 394	— jodür 157
— chlorwasserstoffsäu- res 133	— — als Reagens . . . 394	— mennige 158
— salzsaures 133	— cyanür-cyanid . . . 156	— mohr 167
— schwefelsaures . . . 134	— feile 151	— oxyd 157
Cinchonidin 134	— jodür 157	— — -Ammon, citron- saures 160
Cinnamylsäure 18	— mennige 158	— — weinsaures . 167
Citrongelb 292	— mohr 167	— — arsensaures . . . 159
Citronsäure 18	— oxyd 157	— — baldriansaures . 167
Codein 241	— — -Ammon, citron- saures 160	— — braunes 160
Cölnergelb 292	— — weinsaures . 167	— — Chinin, baldrian- saures 127
Cöruleum 136	— — arsensaures . . . 159	— — citronsäures —
Colchicin 137	— — baldriansaures . 167	— — citronsäures . . . 159
Coleotar 158	— — braunes 160	— — essigsäures . . . 158
Composition 311	— — Chinin, baldrian- saures 127	
Compositionsmetall . . 309	— — citronsäures —	
Coniin 137	— — citronsäures . . . 159	
Convolvulin 299	— — essigsäures . . . 158	
Cresol 36		
Cresylsäure —		
Cumidin 78		
Curcupapier 401		
Cyaneisen 156		
— — kalium 220		

- Essigsäure 8
 — als Reagens 379
 — concentrirteste 8
 — verdünnte 10
- Fabriksalz** 245
 Farben, zinkische 348
 Ferridecyankalium 221
 Ferrocyankalium 220
 — — zink. 346
 Fischguano 364
 Fleckwasser 280
 Fliegenstein 89
 Flüssigkeit, holländische 227
 Fluorkiesel 43
 Fluorkieselwasserstoff-
 säure 19
 — als Reagens 380
 Fluss, schwarzer 215
 Flusswasser 82
 Formylsäure 19
 Fowler'sche Solution 195
 — arsenikalische
 Tropfen 195
- Frauenis = Marienglas.
 Friedrichsd'or 93
 Frischblei 287
 Fuchsin 78
 Fünffach-Schwefelkalium 226
 Fuselöl 304
- Gallitzenstein** 351
 Gallusgerbsäure 51
 — säure 20
 Galmei 348
 Gasolen 280
 Gassalz 373
 Gelbbleierz 74
 Gentele's Grün 146
 Geoghegan'sches Salz 179
 Gerbsäure 51. 380
 Glaubersalz 266
 — rohes 268
 Glockengut 307
 — metall —
 — speise —
 Glycerin 172
 Glycerylsäure 31
 Glycocholalsäure 259
 Gmelin's Salz 221
 Gold 92
- Goldchlorid 94
 — als Reagens 401
 — -Chlornatrium 95
 — gereinigtes 93
 — legirungen 93. 94
 — salz, von Figuiet 95
 — — — Fordos und
 Gelis 388
 — — von Gozzi 95
 — schwefel 325
 — — salz 317
- Grün 93
 Graphit 175
 Grünspan 143
 Grundirsalz 313
 Guajakpapier als Reagens 402
 Guanin 354
 Guano 353
 Guarantin 137
 Gignet's Grün 132
 Gyps 118
 — spath 118
 — wasser, als Reagens 391
- Härte des Wassers** 83
 — — bleibende 83
 — — temporäre —
 — — verschwindende —
- Hahnemann's Queck-
 silberoxydul 185
 Hamburgerblau 156
 — weiss 291
 Harnsäure 52. 358
 Harnsteinsäure 52
 Harnstoff 337
 — salpetersaurer 338
 Hartblei 287
 Hasting's Naphta 305
 Hawrenack'sches Grün
 = Chromgrün.
 Hausseife 301
 Heptylalkohol 304
 Hexylalkohol —
 Hirschhorngeist, bern-
 steinsaures 75
 Hirschhornsalz, gereinig-
 tes 71
 Hirzel's Grün 79
 Hüllenstein 87. 88
 — als Reagens 400
- Hoffmann's Tropfen 302
 Holländerweiss 291
 Holländische Flüssigkeit 227
 — — Prüfung auf Chlo-
 roform 398
 Holzessig, rectificirter 8
 — roher 6
 Holzgeist 304
- Ialapenharz** 297
 — knollen 298
 Ialapin 299
 Iavelle'sche Lauge =
 Chlorkaliflüssigkeit.
 Jaume brillant 112
 Indig 190
 — löslicher 192
 — schwarzer —
 Indigblau 191
 — carmin 192
 Indigotin 191
 Indigprobe 192
 Indisin 79
 Iod 192
 — als Reagens 381
 Iodammonium 68
 — arsen 89
 — blei 289
 — cadmium 112
 — eisen 157
 — kalium 222
 — — als Reagens 384
 — lösung, titrirte 193
 — — saure 192
 — natrium 248
 — quecksilber, gelbes 181
 — — grünes 180
 — — rothes 179
 — silber 31
 — wasser 192
 — wasserstoffsäure 30
 — zink 346
 Iodoform 381
- Kältemischung** 219
 Kaffein 137
 Kaimit 371
 Kaiserblau 136
 Kaisergelb 292
 Kaisergrün 132

- Kali, antimonisches . . . 214
 — — als Reagens . . . 384
 — anthrazothionsaures 225
 — arsenisches . . . 195
 — — als Reagens . . . 384
 — arsensaures . . . 195
 — chloresaures . . . 205
 — — als Reagens . . . 382
 — chromsaures, gelbes 205
 — — rothes . . . 206
 — — — als Reagens 383
 — essigsaures . . . 194
 — jodsäures, als Reagens 382
 — klesäures, saures . 277
 — kohlesäures, gerei-
 nigtes . . . 202
 — — gelöstes . . . 203
 — — — als Reagens 382
 — — rohes . . . 200
 — — zweifach . . . 196
 — mangansaures . . . 211
 — metantimonisches . 215
 — — als Reagens . . . 384
 — nitropikrinsäures . 214
 — pikrinsäures . . . 214
 — salpetersäures . . . 211
 — salpetersäures . . . 213
 — — als Reagens . . . 382
 — schwefelsäures . . . 214
 — trinitrophenylsäures 214
 — übermangansaures . 210
 — — als Reagens . . . 382
 — weinsäures, neutrales 216
 — — saures . . . 197
 Kalialaun 60
 Kalihydrat 207
 — als Reagens . . . 381
 Kali-Natron, kohlesäures 250
 — — weinsäures . . . 251
 Kali-Thonerde, schwefel-
 säure 60
 Kaliwasserglas 339
 Kalium 217
 — -Eisencyanid . . . 221
 — — als Reagens . . . 385
 — -Eisencyanür . . . 220
 — — als Reagens . . . 384
 — jodür 222
 — oxydhydrat = Kali-
 hydrat.
- Kalium-Platinchlorid 246, 372
 — -Quecksilberjodid . 180
 — — als Reagens . . . 399
 — rhodanür 225
 — — als Reagens . . . 385
 — sulfhydrat 227
 — — als Reagens . . . 384
 Kalk 112
 — carbolsäurer 36
 — gebrannter 112
 — hydrat, als Reagens 391
 — kohlesäurer 113
 — oxalsäurer 378
 — phenylsäurer 36
 — phosphorsäurer . . . 118
 — — dreibasisch . . . 367
 — salzsäurer 119
 — schwefeligsäurer . . 50
 — schwefelsäurer . . . 118
 — — als Reagens . . . 391
 — unterchlorigsäurer . 115
 — unterphosphorigsäur-
 er. 117
 Kalkblau 146
 Kalkmilch, als Reagens 391
 Kalkschwefelleber . . . 119
 Kalkspath 113
 Kalkstein 114
 — superphosphat . . . 367
 Kalkwasser 113
 — als Reagens 391
 Kanonenmetall 307
 Karat 93
 Karatirung 93
 Karthäuserpulver . . . 328
 Kaufblei 287
 Kermes, mineralischer . 328
 Kieselerde 42
 Kieselflüssigkeit . . . 340
 Kieselfluorwasserstoff-
 säure 19
 — als Reagens 380
 Kieselsäure 42
 Kieserit 371
 Kirchbergergrün 144
 Kirschlorbeerwasser . . 81
 Klesäure = Oxalsäure.
 Knochenasche 366
 — erde 365
 — kohle 366
- Knochenmehl 366
 Knopfmittel 141
 Kobaltblau 135
 — farben 136
 — gelb 136
 — grün 349
 — oxyd 134
 — oxydul, arsensaures 134
 — — kohlesäures . . .
 — — phosphorsäures —
 — ultramarin 135
 Kochsalz 244
 Königsblau 136
 — gelb 292, 296
 Kohlenstoffbichlorid . . 120
 — — schwefeligs . . . 120
 — sesquichlorid . . . 121
 — sulfid 285
 Koprolith 367
 Kreite 114
 Kremserweiss 291
 Kreosot 227
 Kresol 36
 Kresylsäure —
 Krone (Münze) 93
 Kryolith 63
 Krystallin 77
 Kupfer 138
 — als Reagens 398
 — farben, blaue 146
 — — grüne 144
 — — arsenikalische 144, 397
 — indig 146
 — jodür 124
 — lasur 146
 — legirungen 141
 — nickel 270
 Kupferoxyd 142
 — arsenisches 143
 — arsensaures 145
 — essigsäures 143
 — kohlesäures, blaues 145
 — — grünes 146
 — phosphorsäures . . . 145
 — schwefelsäures . . . 147
 — — als Reagens . . . 398
 Kupferoxydul 138
 Kupferpulver —
 Kupferrauch 351
 Kupfersalmiak 148

- Kupfervitriol. 147
 — — ammoniakalischer 148
 — wasser=Eisenvitriol.
 Kyanol. 77
 Lackmuspapier, blaues. 401
 — rothes 401
 Laubgrün 293
 Lazurblau. 333
 Leipziger gelb 292
 Leuchtöl 280
 Leuthnerblau. 135
 Liebig's Cyankalium . 219
 Ligroine 280
 Liqueur de Labarraque
 =Chlornatronflüssig-
 keit.
 Lithion, citronsäures . . 228
 — kohlen-säures . . . —
 — phosphorsäures . . . —
 — salz-säures —
 Louisd'or 93
 Lycoctonin 54. 55
 Lyonerblau 79
 Macquer's Doppelsatz . 195
 Magentaroth 79
 Magnesia 229
 — citronsäure 233
 — gebrannte 229
 — — als Reagens . . . 393
 — kohlen-säure 229
 — milch-säure 233
 — phosphorsäure . . . 337
 — pyrophosphorsäure
 231. 232
 — schweflig-säure . . . 50
 — schwefel-säure . . . 231
 — — als Reagens . . . 393
 — unterchlorigsäure . 232
 — weisse 229
 — weinsäure 232
 Magnesiamilch 229
 — mixtur 232
 — wasser 230
 Magnesit 231
 Magnesium 234
 — — als Reagens . . . 393
 — — oxyd 229
 Maillechort 271
 Malachit 146
 Mandelöl, ätherisches. . 273
 — künstliches 275
 Manganchlorür 234
 — grün 99. 211
 — hyperoxyd 235
 — oxydul, kohlen-säures 236
 — — salz-säures . . . 234
 — — schwefel-säures . 236
 — vitriol 236
 — violett 211
 Mannheimergold 344
 Mark 86
 Marienglas 118
 Marmor, gebrannter 112. 364
 — — als Reagens . . . 391
 Massicot 296
 Mauvein 79
 Meconsäure 242
 Melonenäther 60
 Mennige 296
 — oxydirt 297
 Mesit 305
 Messing 141. 343
 Metallgemische, leicht-
 flüssige 104
 Metamylon 77
 Metaphosphorsäure . . . 40
 Methylalkohol 304
 — chlorür, zweifach ge-
 chlortes 128
 — chlorür, dreifach ge-
 chlortes 120
 — chlorür, dreifach ge-
 chlortes, schweflig-
 säures 120
 — oxydhydrat 304
 — wasserstoff 279
 Milchsäure 31
 Minder'scher Geist . . . 69
 Mineargent 141
 Mineralblau 146. 156
 — gelb 288
 — grün 144
 — kermes 318
 — öl 279
 — soda = Kryolith.
 — turpeth 183
 Minium 296
 Mirbanöl 102. 275
 Mitisgrün 144
 Morphin 237
 — essig-säures 243
 — quantitative Bestim-
 mung 238
 — salz-säures 243
 Mühlhäuserblau. 79
 Musivgelb 314
 — gold —
 Napellin 55
 Naphta 280
 Naphtalin 281
 Naphtalinfarben. 281
 Naphtylamin 281
 Narcein 242
 Narcotin 241
 Natrium 244
 — amalgam 244. 385
 — chlorür 244
 — -Oxydhydrat = Na-
 tronhydrat.
 — sulfantimonsäures . 317
 — sulfhydrat 249
 — — als Reagens . . . 390
 Natron, arsensäures . . . 252
 — borsäures 253
 — carbolsäures 36
 — chloresäures 259
 — dithionigsäures . . . 265
 — essig-säures 251
 — — als Reagens . . . 389
 — glycocholalsäures . 259
 — hydrat 259
 — — als Reagens . . . 385
 — — lösung 261
 — kieselsäures 339. 340
 — kohlen-säures 255
 — — als Reagens . . . 386
 — — zweifach- 253
 — — — Prüfung 393
 — phenyl-säures 36
 — phosphorsäures . . . 263
 — — als Reagens . . . 391
 — pyrophosphorsäures 264
 — salpetersäures . . . 261
 — — rohes 262
 — salz-säures 244
 — santoninsäures . . . 265
 — schwefel-säures . . . 266

Natron, schwefligsaures,	Oel des ölbildenden Gases	227	Phenol	35
als Reagens	Oelblau	146	Phénol sodique	36
— taurocholalsaures	Oelgrün	293	Phenylalkohol	35
— thonsaures	Oelsüss	172	— amin	77
— übersaures metaphos-	Oelzucker	—	— hydrir	101
phorsaures	Oenanthylalkohol	304	— oxyhydrat	35
— unterchlorigsaurer	Ofenbruch	348	— säure	35
res	Operment	90	— wasserstoff	279
— unterschwefligsaures	Opian	241	Phlorol	36
265	Opium	240	Phlorylsäure	36
— als Reagens	— Prüfung	238	Phosphor	281
— weinsaures, saures	Opiumtincturen, Prüfung	240	— Ermittlung	284
— als Reagens	Oreide	141. 344	— rother	283
— zimmsaures	Orizabin	299	— zünder	284
Natronbicarbonat	Osteolith	367	Phosphorige Säure	39
Natronkalk, als Reagens	Oxalsäure	35	Phosphorit	367
386	— als Reagens	378	Phosphorsäure	37. 283
— lauge	Oxanthracen	281	— geschmolzene	40
— salpeter	Oxipropionsäure	31	— Erkennung	367
— schwefelleber	Ozokerit	280	Phormin	242
— stannat			Photen = Anthracen,	
— wasserglas			Photogen	280
— weinstein	Packfong	271	Pickelgrün	144
Neapelgelb = antimon-	Palladium	277	Pikrinsäure	41
saures Bleioxyd	— chlorir	278	— als Reagens	—
— grün	— oxydul, salpetersau-	278	Pikrinsalpetersäure	41
293	res	278	Pikrotoxin	285
Nessler's Reagens	— als Reagens	401	Pinchbeck	141
180. 399	Pannetier's Grün	132	Pinksalz	312
Neublau	Papageygrün	141	Platin	285
Neugelb	Papaverin	242	— als Reagens	79. 147
Neusilber	Paraffin	281	— chlorid	286
141. 271	Paramorphin	242	— als Reagens	401
Neuwiederblau	Paramylen	77	— geräthe	286
146	Pariserblau	79. 156	— mohr	285
Neuwiedergrün = arseni-	— gelb	292	— schwamm	—
kalisches Kupfergrün	— roth	296	Plessy's Grün	132
Newton's Metall	Patentgelb = Casslergelb.		Potasche	200
104	Pearl-Hardening	118	— amerikanische	201
Nickel	Pear-oil = Aepfeläther.		— kalte	202
269	Pentylalkohol	304	Potassium = Kalium.	
— legirungen	Permanentgelb	99	Präcipitat, rothes	181
270	— weiss	99	— weisses	176
Nicotin	Perugano	354	Präparirsalz	313
272	— aufgeschlossener	361	Preussischblau = Ber-	
Nitrobenzin	Perusilber	271	limerblau.	
102. 275	Petroleumäther	280	Prinzmetall	141
Nitrobenzol	Pewter	309	Probezinn	308
275	Pharaoschlange	187	Pseudomorphin	242
Nitrophenyl	Phenamin	79	Pyrogallussäure	42
102. 275	Phenin	101		
Nitrophenissäure				
41				
Nitropikrinsäure				
41				
Nitroprussidnatrium				
273				
— als Reagens				
390				
Nitrotoluol				
275				
Nomenclatur, pharmako-				
logische				
115. 317				
Ocker, rother				
158				
Ochsengalle				
259				
Oktylalkohol				
304				

Pyrolusit	235	Rosenstiel's Grün	99	Schlippe'sches Salz	317
Quarz	43	Rosettennickel	270	Schmalte	136
Quecksilber	175	Rothbeize	62	Schnelloth	308
— bromid	176	Rothmessing	343	Schriftgiessermetall	319
— bromür	—	Rothsalz	251	Schwarzvitriol	171
— chlorid	177	Rubinschwefel = rothes Schwefelarsen.		Schwedischgrün	144
— — als Reagens	399	Ruolz'sche Legirung	271	Schwefel, gereinigter	331
— — Quecksilber-				— gefällter	332
amid	176	Safflor	136	— sublimirter	331
— chlorür	178	Salicin	299	Schwefelalkohol	121
— — als Reagens	393	Salicylige Säure	299	Schwefelantimon, braunes	328
— cyanid	179	Saliretin	299	— orangefarbenes	326
— — als Reagens	399	Salmiak	67	— schwarzes	326
— jodid	179	— geist	72. 303	Schwefelarsen, gelbes	90
— — als Reagens	399	Salpeter, cubischer	261	— rothes	—
— jodür	180	— flammender	74	— Reduction	15
— — jodid	181	— prismatischer	211	Schwefelblumen	331
— mohr	187	— raffinirter	212	Schwefelcadmium	111
— oxyd	181	— rhomboëdrischer	261	— calcium	119
— — chromsaures	182	Salpeterätherweingeist	303	— cyankalium	225
— — salpetersaures	183	Salpetergeist, versüßter	303	— cyanquecksilber	187
— — schwefelsaures	—	Salpetersäure, reine	33	— eisen	380
— oxydul, chromsaures	182	— als Reagens	377	— kalium	226
— — essigsäures	184	— rohe	34	— kohlenstoff	121
— — phosphorsaures	186	— rothe	34	— leber	226
— — salpetersaures	184	Salz, englisches	231	— milch	332
— — — als Reagens	399	— gemeines	244	— natrium	248
— — santoninsäures	187	— sedlitzer	231	— — schwefelantimon-	
— — weinsaures	186	Salzgeist, versüßter	303	saures	217
— präcipitat, rothes	181	Salzpotasche	202	— quecksilber, rothes	188
— — schwarzes	186	Salzsäure, reine	23	— — schwarzes	187
— — weisses	176	— — als Reagens	377	Schweflige Säure	48
— rhodanid	187	— rohe	25	— — als Reagens	376
— sublimat, ätzendes	177	Sandarach = rothes Schwefelarsen.		Schwefelsäure, englische	46
— — mildes	178	Sandix = Mennige.		— rauchende	48
Quellwasser	82	Santonin	299	— reine	44
Queen's Metall	320	Santoninsäure	—	— verdünnte	46. 375
Rauschgelb	90	Santoninzeltchen	—	Schwefelsäure, als Rea-	
Reagenspapiere	401	Sauerkleesalz	277	gens	375
Realgar	90	Sauerstoffäther	59	— dreifach gewässerte	375
Regenwasser	81	Scammonin	299	Schwefelspiessglanz	326
Reibzündler, Untersuchung	283	Schaumgold	93	— wasserstoff, als Rea-	
Rhigolen	280	Schaumsilber	309	gens	380
Rhodallin	277	Scheele's Grün	143	— zinn, gelbes	314
Rhodankalium	225	Scheidewasser	34	Schweinfurtergrün	144. 145
— als Reagens	385	Scherbenkobalt	88	Schwererde	96
Rhodanquecksilber	187	Schlagsilber	309	Schwerspath	99
Rinmann's Grün	135. 349	Schlemmkreite	114	Sedlitzsalz	231
Rose's Metall	104			Seife	300
				Seifenprüfung	301

- Seifenspiritus, als Reagens . 83
 Seifenstein 260
 Seignettesalz 250
 Selen 48. 49
 Selenige Säure 48. 49
 Senföl, ätherisches . . . 276
 Silber 85
 — als Reagens 400
 — legirungen 86
 — münzen 86
 — oxyd, salpetersaures 87. 88
 — — als Reagens 400
 — — schwefelsaures, als Reagens 401
 — oxydul 323
 — salpeter 87
 — schaum 309
 Smalte 136
 Smilor 141. 343
 Soda 255
 — calcinirte 256
 Sodasalz 255
 Sodastein 260
 Natrium = Natrium.
 Solaröl 280
 Solferinoroth 79
 Spiauter 340
 Spiegelfolie 309
 Spiersäure 32
 Spiessglanzbutter 321
 — metall 318
 — mohr 188
 — schweisstreibender 214
 — weiss 325
 — zinnober 189
 Stärkeschleim als Reagens 402
 — papier 403
 Statuenbronze 307
 Stassfurtit 371
 Steinasche 201
 Steinbühlergelb 99
 Steinkohlentheer 281
 — — kreosot 227
 Steinöl 278
 Sterrometall 141
 Stickstoff, Bestimmung . 364
 Strychnin 329
 — salpetersaures 330
 — schwefelsaures 331
 Stückerde 307
 Südseesalpeter 262
 Sulfat 268
 Superphosphat 367
 Sylvin 371
 Talkerde 229
 Talmigold 141. 344
 Tannin = Gerbsäure.
 Taurocholalsäure 259
 Tereben 279
 Tatrarmylen 77
 Thaler 96
 Thallium 27. 48
 Thebain 242
 There 280
 Thenard's Blau 195
 Thein 137
 Thiosinamin 277
 Thonerde, essigsäure . 62. 63
 — schwefelsäure 64
 — — basische 65
 — — gegossene 65
 Thonerdehydrat 63
 Thonerdemetall 65
 Tillemann's Grün 79
 Toluidin 78
 Toluyllamin —
 Tombak 141. 343
 Traubensäure 52
 Triarmylen 77
 Trichloraldehyd 130
 Trichlormethyl-Carboxylhydrür 130
 Trimethylamin 333
 Trinitrocarbolsäure 41
 Trinitrophenylsäure —
 Turner's Gelb 288
 Turnbull's Blau=Cyan-eisenblau.
 Tyretin 79
 Ultramarin, blaues 333
 — gelbes 99
 — grünes 335
 Umschlag, kalter 219
 Unterarseniges Sulfid 90
 Untersalpetersäure 34
 Uranoxyd 336
 — essigsäures 336
 Uranoxyd, als Reagens . 395
 — pyrophosphorsaures 337
 — -Ammon, phosphorsaures 337
 — -Natron, essigsäures — säure 336
 Valeriansäure 53
 Valerylsäure —
 Varesoda 247
 Venetianerweiss 291
 Veratrin 338
 Vergoldung, echte 93
 — unechte —
 Versilberung, echte 86
 — unechte —
 Verzinnung 308
 Viehsalz 245
 Violet impérial 79
 Violin 79
 Vitriol, admonter 148
 — blauer 147
 — grüner=Eisenvitriol.
 — Salzburger 148
 — weisser 351
 Vitriolöl 48
 Vomicin 109
 Waschblau 192
 Wasser, destillirtes 81
 — hartes 83
 — weiches 83
 Wasserglas, festes 339
 — flüssiges —
 Weichblei 287
 Weichmanganerz 235
 Weinalkohol 306
 Weinameisenäther 59
 — baldrianäther —
 — butteräther 58
 Weingeist, als Reagens . 374
 — absoluter 306
 — höchstrectificirter . 306
 — rectificirter —
 Weinöl, leichtes 56
 — schweres —
 Weinsäure 51
 — als Reagens 378
 Weinstein, reiner 197
 — roher 199

Weinsteinerde, geblätterte	194	Zimmtsäure	16. 18	Zinkweiss	348
Weinsteingruss	199	Zink	340	Zinn	306. 396
— roher	197	— als Reagens	397	— als Reagens	395
— säure	51	— blende	345	— asche	313
Weisskupfer	271	— blumen	347	— chlorid	311
Weissmessing	344	— chlorid	344	— chlorür	310
Welter's Bitter=Pikrin-		— cyanid	345	— — als Reagens	395
säure.		— -Eisencyanür	346	— folie	309
Wienergrün	144	— gelb	18. 349	— oxyd	312
Wienerkalk	114	— grau	349	— — schwarzes	314
Wismuth	102. 396	— grün	135. 349	— oxydul	314
— legirungen	103	— jodür	346	— — salpetersaures	311
— niederschlag	105. 396	— legirungen	343	— säure	313
— oxyd	104	— oxyd	347	— salz	300
— — baldriansaures	107	— — als Reagens	398	— sulfid	314
— — salpetersaures	105	— — baldriansaures	351	Zinnober	188
Witherit	97	— — essigsäures	349	— grüner	132. 293
Wolframweiss	99	— — milchsäures	—	Zündhölzer, phosphorhal-	
Wood'sches Metall	104	— — phenylschwefel-		tige	283
Würfelnickel	270	— saures	36	Zweifach - Chlorkohlen-	
Xylyloxyd	227	— — schwefelsaures	350	stoff	120
Zaffer	136	— staub	349	— — schwefligsaurer	120
		— vitriol	350		

II. Uebersicht

der vorkommenden lateinischen Benennungen.

	Seite		Seite		Seite
Acetas aethylicus	56	Acidum boricum	16	Acidum nitricum crudum	25
— alumicus	62	— borussicum	28	— — fumans	34
— ammonicus	69	— bromhydricum	21	— — purum	23
— ferrius liquidus	158	— butyricum	17	— nitro-piericum	41
— hydrargyrosus	184	— carbolicum	35	— nitroso-nitricum	34
— kalicus	94	— — crudum	36	— oxalicum	35
— morphicus	243	— chromicum	17	— phenylicum	35
— natrius	251	— cinnamicum	18	— phosphoricum	37
— plumbicus	289	— cinnamylicum	—	— — dilutum	37
— zincicus	349	— chloraceticum	10	— — fusum s. glaciale	40
Acetonum	305	— chlorhydricum	23	— — in bacillis	—
Acetum	1	— citricum	18	— — per deliquium	283
— acerrimum	8	— cyanhydricum	28	— piericum	41
— concentratum	10	— fluo-silicico-hydricum	19	— pieronitricum	41
— destillatum	5	— formicum	19	— pyrogallicum	42
— glaciale	8	— gallicum	20	— racemicum	52
— Ligni empyreumati-		— gallo-tannicum	51	— santonicum	299
— cum	6. 8.	— hydrobromatum	21	— silicicum	42
— plumbicum	290	— hydrochloratum eru-		— stannicum	312
— purum	5	— dum	25	— stibicum	324
— pyroxylicum crudum	6	— — purum	23	— stibiosum	323
— — depuratum	8	— hydrocyanatum	28	— succinicum	43
— radicale = glaciale.		— hydrojodatum	30	— sulfuricum anglicum	46
— saturninum	290	— hydro-silicio-fluora-		— — dilutum	—
Acidum aceticum	8	— tum	19	— — fumans	48
— — concentratissimum	8	— hyponitrico-nitricum	34	— — purum	44
— — concentratum	10	— jodhydricum	30	— sulfurosum	49
— — dilutum	10	— lacticum	31	— tannicum	51
— arsenicum	11	— lithenicum	52	— tartaricum	51
— arseniosum	14	— malicum	32	— uricum	52
— benzoicum	15	— muriaticum crudum	25	— uvicum	—
— boracicum	16	— — purum	23	— valerianicum	53

Aconitium 54	Ammonium hydrothioni-	Arsenicum album 14
Aerugo communis 143	cum 68	— flavum 90
— crystallisata 143	— sulfhydricum —	— rubrum —
Aether 55	Ammono-Kali-tartaricum 68	Arsenicum 88
— aceticus 56	Ammonum aceticum 69	— chloratum 89
— — spirituosus 302	— arsenicum 70	— iodatum —
— aethylo-aceticus 56	— benzoicum —	— sulfuratum 90
— — butyricus 58	— carbonicum 71	Atropina=Atropinum.
— — formicus 59	— — solutum 71	Atropinum 91
— — valerianicus —	— — pyroleosum 71	— sulfuricum 92
— amylo-aceticus 57	— causticum solutum 72	— valerianicum —
— — butyricus 58	— cuprico-sulfuricum 148	Auripigmentum 91
— — valerianicus 59	— molybdaenicum 73	Auro-Natrium chloratum 95
— anaestheticus Arauui 58	— nitricum 74	Aurum 92
— butyricus 58	— phosphoricum 74	— chloratum 94
— chloratus spirituosus 303	— succinicum solutum 75	— — natronatum 94
— chlorhydricus chlo-	— valerianicum 76	— foliatum 93
ratus 58	Amygdalinum 76	— muriaticum 94
— formicus 59	Amylen 77	Baryta 96
— nitrosus spirituosus. 303	Anilinum 77	— acetica 96
— spirituosus 302	Antimonium crudum 326	— carbonica 97
— — martiatus 304	— daphoreticum ablu-	— caustica 96
— valerianicus 59	tum 214	— chlorica 97
Aethiops antimonialis . 188	— tartaratum 315	— muriatica 99
— martialis 167	Aqua Amygdalarum ama-	— nitrica 98
— mineralis 187	rarum 80	— sulfurica —
Aethylenum chloratum . 227	— arsenicalis 196	Baryum oxydatum 96
Aethylo-aether 55	— bromata 108	— chloratum 99
Alcohol Amyli 304	— Calcis 113	Bebeerina 100
— Sulfuris 121	— chlorata 131	Bebeerinum —
— Vini 306	— destillata 81	— sulfuricum 101
Alloxan 60	— fortis 34	Benzinum 101
Alumen 60	— Magnesia carbonicae 230	Benzoas ammonicus 70
— ustum 60	— oxymuriatica 131	Biboras natrieus 253
Alumina acetica 62	— pura 81	— sodicus —
— — Burow 63	Arcanum duplicatum 215	Bicarbonas kalicus 196
— hydrica 63	Argentum 85	— natrieus 253
— sulfurica 64	— oxydatum nitricum 87	Bichromas kalicus 206
— — basica 65	— — — c. Kali ni-	Bismuthum 102
Aluminium 65	trico 88	— oxydatum 104
Alumium —	Argillium 65	— — subnitricum 105
Ammonia soluta 72	Arsenias ammonicus 70	— — hydrico-nitricum —
Ammoniacum causticum 72	— ferricus 159	— — subvalerianicum 107
— hydrochloratum 67	— ferroso-ferricus 168	— nitricum praecipita-
— — ferratum 154	— kalicus 195	tum 105
— hydroiodatum 68	— natrieus 196. 252	— valerianicum 107
— muriaticum 67	— sodicus solutus 196	Bitartras kalicus 197
Ammonium chloratum . 67	— stibiosus 322	— natrieus 254
— — ferratum 154	Arseniis kalicus solutus. 195	Boras natrieus 253
— hydrosulfuratum 68	— stibiosus 323	

Boras sodicus	253	Cerussa	291	Chromas trihydrargyri-	
Borax	253	Chamaeleon minerale	211	cus	182
Brometum kalieum	217	Chinidium	134	Chromium oxydatum	132
— hydrargyricum	176	Chinina = Chinium.		Cicutina	137
— hydrargyrosium	—	Chinio-Ferrum citricum	127	Cinchonium	133
— natricum	244	— — valerianicum	—	— hydrochloratum	133
Bromidum hydricum =		Chinioidinum	121	— muriaticum	—
Acidum bromhydricum.		Chinium arsenicum	127	— sulfuricum	134
Bromum	108	— chlorhydricum	124	Cineres clavellati	200
Brucina = Brucinum	109	— citricum	127	Cinis Iovis	312
Butyrum Antimonii	321	— crudum	121	Cinnabaris	188
— Arsenici = Oleum		— hydrochloratum	124	— Antimonii	180
Arsenici.		— muriaticum	—	Citras chinicus	127
— Stanni = Stannum		— phosphoricum	128	— ferrico-chinicus	127
perchloratum.		— purum	122	— ferricus	159
— Zinci = Zincum chlo-		— sulfuricum	124	— lithicus	228
raturum.		— tannicum	128	— magnesiicus	233
Cadmia Fornacum	348	— valerianicum	126	Cobaltum in testis	88
Cadmium	110	Chloralum hydratum s.		— oxydatum	134
— oxydatum	111	hydricum	130	Codeina	241
— — sulfuricum	111	Chloras baryticus	97	Codeinum	—
— sulfuratum	111	— kalieus	205	Coeruleum berolinense =	
Calcaria	112	— natricus	259	Ferrum cyanatum.	
— carbonica	113	Chorauras natricus	95	Coffeinum	137
— — animalis	113	Chloretum ammonicum	67	Colchicinum	—
— chlorata	115	— auricum	94	Coniinium	—
— hypo-chlorosa	—	— baryticum	99	Cremor Tartari	197
— hypophosphorosa	117	— calcicum	119	— — solubilis	216
— muriatica	119	— ferrico-ammonicum	154	Creosotum	227
— phosphorica	118	— ferricum	153	Creta praeparata	114
— soluta	113	— ferrosium	155	Crocus Martis adstringens	157
— sulfurica	118	— hydrargyricum	177	— aperitivus	160
— usta s. viva	112	— hydrargyrosium	178	Cuprum	138
Calcium chloratum	119	— kalieum	219	— ammoniacale	148
— oxydatum	112	— manganosum	234	— oxydatum	142
— sulfuratum	119	— natricum	244	— — aceticum	143
Calomel	178	— plumbicum	288	— arseniosum	—
Cantharidinum	119	— stannicum	311	— carbonicum coeru-	
Carbonas baryticus	97	— stannosum	310	leum	145
— calcieus	113	— zincicum	344	— — viride	146
— kalieus crudus	200	Chlorhydras morphiicus	243	— sulfuricum	147
— — depuratus	202	Chloridum arseniosum	89	— — ammoniatum	148
— — purus	213	— auricum	94	Cyanetum ferrico-kalieum	221
— manganosus	236	— stibiosum	321	— ferroso-kalieum	220
— natricus	255	Chloroformium	128	— ferroso-ferricum	156
Carbonium bichloratum	120	Chlorum solutum	131	— ferroso-zincicum	346
— — sulfurosum	120	Chloruretum = Chloretum.		— hydrargyricum	179
— sesquichloratum	121	Chromas biplumbicus	293	— kalieum crudum	219
— sulfuratum	121	— kalieus	205	— — purum	—
		— plumbicus	292	— zincicum	345

Cyanidum hydricum = Acidum hydrocyanatum.	Ferrum oxydatum valerianicum 167	Hydrargyrum bromatum mite 176
Cyanuretum=Cyanetum.	Ferrum oxydatum valerianicum solubile . 167	— chloratum corrosivum 177
Diana 85	— oxydulatum lacticum 169	— — mite 178
Digitalinum 148	— — malicum erudum 170	— cyanatum 179
Emetinum 150	— — nigrum 167	— et Stibium sulfurata 188
Extractum Ferri pomatum 170	— — sulfuricum . . . 171	— hydrocyanicum . . 179
— Saturni 290	— oxydulato-oxydatum 167	— iodatum flavum . . 181
Fel Tauri depuratum . 259	— — — arsenicum . 168	— — rubrum 179
Ferri-Kalium cyanatum . 221	— — — nigrum . . . 167	— — viride 180
Ferro-Ammonum citricum 160	— — — phosphoricum . . . 169	— oxydatum flavum . 182
— — tartaricum . . . 167	— phosphoricum album 162	— — chromicum . . . —
— -Kali tartaricum . . 166	— — coeruleum . . . 169	— — — nitricum . . . 183
— -Kalium cyanatum . 220	— pulveratum 151	— — — solum —
— -Natrium pyrophosphoricum 163	— reductum 153	— — rubrum 181
Ferrum 151	— sesquichloratum . . 153	— — sulfuricum . . . 183
— arsenicum viride . . 168	— — solum 153	— — v. h. paratum . 182
— chloratum fuscum . 153	— tartaratum erudum . 166	— oxydulatum aceticum 184
— — — solum 155	Flores Antimonii argentei 323	— — nigrum 185
— — viride 155	— Benzoës 15	— — nitricum 184
— — — solum —	— Martis=Ferrum chloratum fuscum.	— — — solum 185
— cyanatum coeruleum 156	— Sulfuris 331	— — phosphoricum . 186
— hydricum in Aqua . 161	— Viridis Aeris . . . 143	— — santonicum . . 187
— iodatum 157	— Zinci 347	— — tartaricum . . 186
— — saccharatum . . . —	Fluoridum hydrico silicium 19	— rhodanatum . . . 187
— limatum 151	Gallotannas chinicus . . 128	— stibiato-sulfuratam . 188
— oxydatum 157	Globuli martiati . . . 166	— sulfoeyanatum . . 187
— — aceticum siccum 159	Glycerinum 172	— sulfuratam nigrum . 187
— — — solum 158	Graphites 175	— — rubrum 188
— — arsenicum 159	Gypsum 118	Hydras aluminicus . . . 63
— — citricum 159	Hepar Sulfuris 226	— baryticus = Baryta caustica anhydra.
— — ammoniatum 160	— — calcareum . . . 119	— Chlorali 130
— — fuscum 160	— — natronatum . . 248	— ferrius 160
— — hydricum —	Hydrargyri Nitratis liquor 103	— kalicus 207. 209
— — — solubile . . 161	Hydrargyrum 175	— natrius 259
— — hypophosphorosum 162	— amidato-bichloratum 176	Hydrocarbonas bicupricus 146
— — phosphoricum . 162	— ammoniato-muriaticum —	— magneticus 229
— — pyrophosphoricum 163	— bichloratum corrosivum 177	— sesquicupricus . . 145
— — rubrum 157	— biiodatum 179	Hydro-Kali tartaricum = Kali bitartaricum.
— — sulfuricum solutum 163	— borussicum —	Hypermanganas kalicus . 210
— — tartaricum . . . 165	— bromatum corrosivum 176	Hypochloris calcicus . . 115

- Hypophosphis ferricus . 162
 — natricus 261
 Hyposulfis natricus . . 265
- I**ndicum 190
 Indigotinum crystallisatum 191
 Iodetum ammonicum . . 68
 — ferrosus 157
 — hydrargyricum . . 179
 — hydrargyrosus . . 180
 — kalicum 222
 — natricum 248
 — plumbicum 289
 — zincicum 346
 Iodidum arseniosum . . 89
 — hydricum = Acidum hydroiodatum.
 Iodina 192
 Iodum —
 Ioduretum = Iodetum.
 Iupiter 306
- K**ali aceticum 194
 — — solutum 194
 — anthrazothionicum . 225
 — arseniosum solutum 195
 — bicarbonicum . . . 196
 — bichromicum = chromic. rubr.
 — bioxalicum = Oxalium.
 — bitartaricum . . . 197
 — — crudum 199
 — — boraxatum . . 216
 — borussicum 220
 — carbonicum acidulum 196
 — — crudum 200
 — — depuratum . . 202
 — — purum 203
 — — solutum 204
 — causticum fusum . . 207
 — — siccum 208
 — — solutum —
 — chloricum 205
 — chromicum flavum . 205
 — — rubrum 206
 — hydricum 207, 208
 — — purum 209
 — — — solutum . . 208
 — hydroiodicum . . . 222
 — hypermanganicum . 210
- K**ali hypermanganicum
 crudum 211
 — manganicum . . . 211
 — muriaticum 219
 — nitricum 211
 — — tabulatum . . . 213
 — nitro-picricum . . . 214
 — nitro-phenylicum . . —
 — nitrosus 213
 — oxymuriaticum . . 205
 — picricum 214
 — stibicum 214
 — — pro Analysisi . 215
 — sulfuricum 215
 — tartaricum 216
 — — boraxatum . . 216
 — zooticum = borussicum.
 Kalium 217
 — bromatum 217
 — chloratum 219
 — cyanatum crudum . 219
 — — purum —
 Kalium ferrico-cyanatum 221
 — ferro-cyanatum flavum 220
 — ferro-cyanatum rubrum 221
 — ferroso-cyanatum . 220
 — iodatum 222
 — quinquies sulfuratum solutum 226
 — rhodanatum 225
 — stibio-tartaricum . . 315
 — sulfo-cyanatum . . . 225
 — sulfuratum 226
 Kermes minerale . . . 328
- L**ac Magnesiae 229
 — sulfuris 332
 Lactas ferrosus 169
 — magnesicus = Magnesia-laetica.
 — zincicus —
 Lapis calaminaris . . . 348
 — causticus 207
 — infernalis 87
 — spurius 235
 Limatura Ferri s. Martis 151
 Liquor Ammoniaci caustici 72
- Liquor Ammoni acetici . 69
 — — benzoici 70
 — — carbonici 71
 — — succinici 75
 — anodynus mineralis Hoffm. 302
 — — vegetabilis . . . 302
 — Arseniatis sodae . . 196
 — arsenicalis Bietti . 170
 — — Fowleri 195
 — arsenicalis Pearson 196
 — Bellostii 185
 — Cornu Cervi succinat. 75
 — Ferri chlorati . . . 155
 — — oxydati acetici . 158
 — — — sulfurici . . 163
 — — oxydulatimuriatici 155
 — Ferri sesquichlorati . 153
 — Hollandicus 227
 — Hydrargyri oxydati nitrici 183
 — Hydrargyri oxydulati nitrici 185
 — Kali acetici 194
 — — carbonici 204
 — — caustici 208
 — Natri caustici . . . 261
 — — hydrici —
 — Plumbi hydrico-acetici = Acetum plumbicum.
 — siliceus s. Silicum . . 340
 — Sodae 261
 — Stibii chlorati . . . 321
 Lithargirum 293
 Lithion carbonicum . . 228
 — citricum —
 Luna 85
- M**agisterium Bismuthi . 105
 — Plumbi 288
 — Sulfuris 332
 — Zinci 347
 Magnesia 229
 — carbonica 229
 — chlorata 232
 — citrica 233
 — hydrico-carbonica . 229

Magnesia hypochlorosa	232	Natrium silicicum Ph.		Nitro-Natrium ferrico-cyanatum	273
Magnesia lactica	233	Austr.	339	Nitrum commune	211
— sulfurica	231	— sulfostibicum	317	— cubicum	261
— sulfurosa	50	— stibiato-sulfuratum	—	— lunare	87
— tartarica	232	— sulfuratum	248	— prismaticum	211
— usta	229	Natro-Kali carbonicum	250	— rhomboidale	261
Magnesiae Carbonas levis 230		— — tartaricum	—	Nitrum tabulatum	213
— — ponderosus	—	Natrum aceticum	251	Oleum Amygdalarum	
Magnesium	334	— arsenicum	252	aethereum	273
— oxydatum	229	— biboricum	253	— Arsenici	89
— carbonicum hydrooxydatum	115, 229	— bicarbonicum	—	— Martis	153
Manganum chloratum	234	— bitartaricum	254	— Petrae	278
— muriaticum	—	— boracicum	253	— Sinapis aethereum	276
— oxydatum nativum	235	— carbonicum	255	— Vitrioli	48
— oxydulatum carbonicum	236	— — acidulum	253	Oxalium	277
— — sulfuricum	—	— causticum	259	Oxydum baryticum	96
Marcasita	102	— — solum	261	— bismuthicum	104
Materia perlata	324	— chloratum	258	— cadmicum	111
Mercurius acetatus	184	— chloricum	259	— cupricum	142
— einereus Blackii	186	— choleinicum	—	— ferricum	157
— — Moscati	—	— dithionosum	265	— hydrargyricum	181
— — Saunderi	—	— hydricum	259	— magnesium	229
— corrosivus	177	— — solum	261	— plumbicum fusum	293
— dulcis	178	— hypophosphorosum	258	— Plumbi rubrum	294
— nitrosus liquidus calide paratus	183	— hyposulfurosus	265	— stannicum	312
— — — frigide paratus	—	— muriaticum	244	— stannosum	314
— praecipitatus albus	176	— nitricum	261	— stibicum = Acidum stibiosum	347
— — ruber	181	— phenylatum	36	— zincicum	347
— solubilis Hahnemannii	185	— phenylicum	36	Palladium	277
— vitae	324	— phosphoricum	263	Pentachloroethylum chloratum	121
— vivus	175	— pyrophosphoricum	264	Permanganas Potasse	211
Minium	296	— santonicum	265	Petroleum	278
Molybdaenas ammoniacus 73		— silicicum crystallisatum	340	— rectificatum	279
Morphium	237	— sulfuricum	266	Phosphas calcicus	118
— aceticum	243	— subsulfurosus	265	— chinicus	128
— chlorhydricum	—	Niccolum	269	— ferricus	162
— hydrochloratum	—	Nicotinia	272	— ferroso-ferricus	169
— muriaticum	—	Nicotinium	—	— natricus s. Sodae	263
Naphta	278	Nihilum album	348	Phosphorus	281
Natrium	244	Nitras argenticus	87	Platina	285
— bromatum	244	— baryticus	98	Platinum	—
— chloratum	—	— hydrargyricus	183	— chloratum	286
— hydrocarbonicum	253	— hydrargyrosus	184	— — —	286
— iodatum	248	— kalicus	211	— chloratum	288
		— natricus	261	— hydrico-aceticum solum	290
		— plumbicus	297		
		— potassicus	211		
		— strychnicus	330		
		Nitris kalicus	213		

Plumbum hyrico carbonicum	—	Sal essentielle Tartari	51	Stannum muriaticum oxy-	
— iodatum	289	— Gemmae	245	datum	310
— oxydatum aceticum	289	— mirabile Glauberi	266	— — oxydulatum	311
— — — solum	289	— polychrestum Gla-		— oxydatum album	312
— — carbonicum	290	seri	215	— oxydulatum nigrum	314
— — chromicum fla-		— — Seignetti	251	— persulfuratum	314
vum	292	— Prunellae	213	— praecipitatum	307
— — — rubrum	293	— sedativum Hom-		— sulfuratum	314
— — fuscum	297	bergi	16	Stibio-Kali tartaricum	315
— — fusum	293	— *Seignetti	251	— -Natrium sulfuratum	317
— — hydrico-carboni-		— Succini volatile	43	Stibium	318
cum	290	Salicina	299	— chloratum	321. 322
— — nitricum	297	Santonina	299	— oxydatum album	324
— — rubrum	296	Sapo communis	300	— — arsenicum	322
— subcarbonicum	290	— domesticus	—	— — arseniosum	323
Pompholix	348	— venetus	—	— — emeticum	323
Potassium	217	— Vitriariorum	235	— — griseum	323
Principium dulce Oleorum	172	Sesqui carbonas ammoni-		— peroxydatum	324
Pulvis Algarotti	324	cus	71	— sulfuratum aurantia-	
— angelicus	—	Solutio Aluminae aceticae		cum	325
— anglicus	—	Burow	63	— sulfuratum nigrum	326
— Carthusianorum	328	— arsenicalis	195	— — rubeum	328
Pyrophosphas natricus	264	Spathum pruderousum	98	Strychnina	329
Q uintisulfuretum potassi-		Spiritus aethereus	302	Strychnium	—
cum liquidum	226	— Aetheris acetici	302	— nitricum	330
— sodicum solum	249	— — chlorati	303	— sulfuricum	—
R adix Jalapae	298	— — nitrosi	303	Subacetas cupricus	143
Regulus Antimonii	318	— Amyli	304	Subcarbonas plumbicus	290
Resina Jalapae	297	— Ammoniaci caustici		Sublimatum corrosivum	
Rhodanetum hydrargyri-		Dzondii	303	= Mercurius cor-	
cum	187	— Cornu Cervi succi-		rosivus	
— kalicum	225	natus	75	Subnitrus bismuthicus	105
S accharum Saturni	289	— Ferri chlorati aethe-		Subsulfas hydrargyricus	183
Sal Acetosellae	277	reus	304	Subsulfis natricus	265
— amarum	231	— fumans Libavii	311	Succinas ammonicus py-	
— Ammoniacum	67	— Ligni	304	roleosus	75
— — martiatum	154	— Mindereri	69	Sulfas alumico-kalicus	60
— anglicum	231	— muriatico-aethereus	303	— alumicus	64
— Auri Figueri	95	— nitrico-aethereus	—	— Atropinae	92
— — de Gozzi	—	— Nitri dulcis	303	— ammono-ferrosus	172
— Cornu Cervi	71	— pyro-aceticus	305	— baryticus	98
— — — depuratum	71	— Salis dulcis	303	— bialumicus solutus	65
— commune	244	— Vini absolutus	306	— cadmicus	111
— culinare	—	— — alcoholisatus	—	— calcicus	118
— digestivum Silvii	219	— — rectificatissimus	—	— chininae	124
— duplicatum Mac-		— — rectificatus	—	— chinicus	—
queri	195	Stannum	306	— cinchonicus	134
		— bichloratum	311	— cupricus	147
		— chloratum	310	— cuprico-ammonicus	148
		— hyperchloratum	311	— ferricus	163

Sulfas ferricus crudus . . . 164	Tartarus solubilis ammo-	Urea 337
— ferrosus 171	niatus 68	Uranium oxydatum . . . 336
— hydrargyricus . . . 184	— stibiatus 315	Valerianas ammonicus . 76
— kalicus 215	— tartarisatus 216	— Atropinae 92
— magnesicus 231	— vitriolatus 215	— bismuthicus 107
— manganosus 236	Tartaras ammonico-kalicus 68	— Chininae 126
— natricus 266	— borico-potassicus . . 217	— ferrico-ammonicus . . 167
— strychnicus 331	— ferrico-ammonicus . . 167	— ferrico-chinicus . . . 127
— trihydrargyricus . . 183	— ferrico-kalicus . . . 166	— ferricus 167
— Zincicus 350	— hydrico kalicus . . . 197	Veratrina 338
Sulfidum arseniosum . . . 90	— hydrico-natricus =	Veratrinum —
— carbonicum 121	Natrum bitartaricum.	Viride Aeris 143
— hipoarseniosum . . . 90	— kalicus 216	Vitriolum album 351
— stannicum 314	— magnesicus 232	— coeruleum 147
— stibicum 325	— natrico-kalicus . . . 250	— de Cypro —
— stibiosum 326	— stibioso-kalicus . . 315	— Martis 171
— — praecipitatum . . 328	Terra foliata Tartari . . 194	— viride —
Sulfis magnesicus 50	— — — crystallisata 251	— Zinci 350
Sulfostibias natricus . . 317	— ponderosa 96	Vitrum solubile 339
Sulfur 331	— — salita 99	Zincum 340
— auratum 325	Tetrachloraethylenum	— borussicum 346
— depuratum s. purum 331	chloratum 121	— chloratum 344
— praecipitatum . . . 332	Tinctura Ferri chlorati	— cyanatum 346
Sulfuretum cadmicum . . 111	aetherea 304	— — c. Ferro 346
— calcicum 119	— Opii 240	— — s. Ferro 345
— sodicum crystallis. . 249	— tonico-nervina Be-	— — purum 346
Superstibias potassicus . 214	stueh effii 304	— ferro-cyanatum . . . 346
Tartarus ammoniatus . 68	Trichlormethylum chlo-	— hydro-cyanatum . . . —
— boraxatus 216	raturum 120	— oxydatum 347
— crudus 199	— — bisulfurosum . . . —	— — aceticum 349
— depuratus 197	Trimethylaminum . . . 333	— — lacticum —
— emeticus 315	Trisulfuretum potassicum 226	— — phenylo-sulfuri-
— martiatus crudus . . 166	Tubera Jalapae 298	cum 37
— — purus —	Turpethum minerale . . 183	— — sulfuricum . . . 350
— natronatus 250	Tutia 348	— — valerianicum . . 351
— solubilis 216	Ultramarinum 333	— Zooticum 346

In durchweg enger Beziehung zu dem vorliegenden „Handbuche der angewandten, pharmaceutisch- und technisch-chemischen Analyse“ steht das nachstehende, anerkannt bedeutungsreiche Werk:

CHEMISCHES APOTHEKERBUCH.

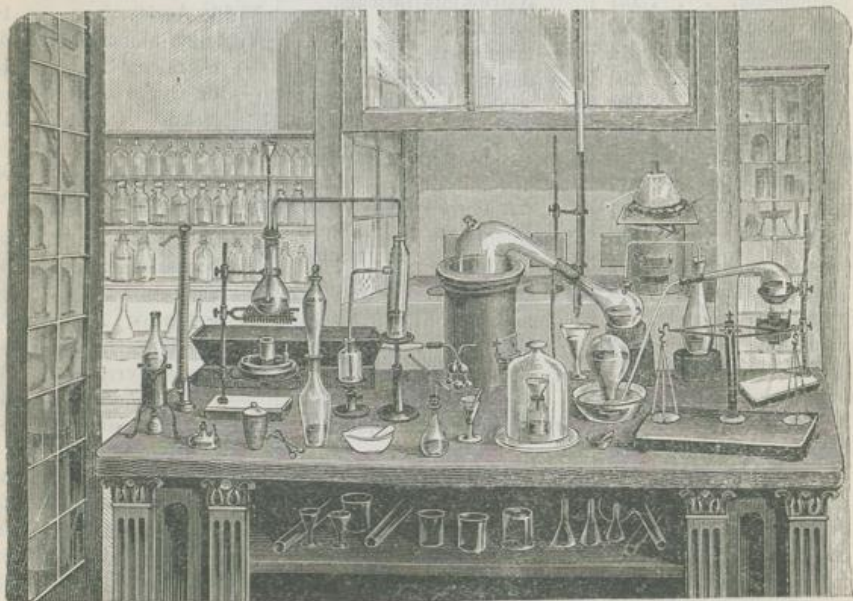
THEORIE UND PRAXIS

DER IN PHARMACEUTISCHEN LABORATORIEN VORKOMMENDEN
PHARMACEUTISCH-, TECHNISCH- UND ANALYTISCH-CHEMISCHEN ARBEITEN.

Von

ADOLF DUFLOS,

Dr. der Philosophie und der Medicin, Königlichem Geheimen Regierungs-Rathe und Professor.



FÜNFTE BEARBEITUNG.

Nebst Hülftabellen für die Praxis in pharmaceutischen Laboratorien und vergleichender Uebersicht der Nomenclatur der arzneilich angewandten chemischen Präparate der Pharmacopoea Germaniae, der Pharmacopöen von Preussen, der Schweiz, England, Frankreich und Russland, wie der von Hannover, Hessen und Schleswig-Holstein.

Mit 180 in den Text gedruckten Abbildungen nach Originalzeichnungen und einem Spectralbilde nach Bunsen und Kirchhoff.

59 Bogen gr. 8. In Einem Bande. Preis 6 $\frac{2}{3}$ Thlr.

„Das chemische Apothekerbuch von Adolf Duflos muss in seiner neuesten Bearbeitung zu den besten pharmaceutischen Werken gezählt werden. Dasselbe sollte in keiner Apotheke fehlen und namentlich von den jüngeren Pharmaceuten als ein kostbares Vermächtniss des Herrn Verfassers gewürdigt werden.“
Neues Repertorium für Pharmacie. XVII.

Das „Apothekerbuch“, dessen reichen Inhalt die folgenden vier Seiten nachweisen, ist in jeder Buchhandlung des In- und Auslandes zu haben.

Uebersicht des Inhalts der fünften Bearbeitung

des „Chemischen Apothekerbuches“ von Dr. Adolf Duflos.

I. Chemische Grundbegriffe.

Definition und Gegenstand der Chemie. Die atmosphärische Luft.

Der luftförmige Aggregatzustand. Gase und Dämpfe. Mariotte'sches Gesetz. Dichtigkeit der atmosphärischen Luft. Das Barometer. Absolutes Gewicht der atmosphärischen Luft. Dessen Abhängigkeit von der Temperatur. Das Thermometer. Gemengtheile der atmosphärischen Luft.

Vom Sauerstoff.

Vorkommen. Entdeckung. Gewinnung. Eigenschaften. Oxydation. Das Verbrennen. Das Athmen. Das Verwesen. Feuererscheinung ohne Mitwirkung von Sauerstoff. Unvollkommene Oxydation. Mittelbare Oxydation. Desoxydation. Mannigfaltigkeit der Oxydations-Producte. Sauerstoffsäure. Sauerstoffbasen. Sauerstoffsalze. Einfache und zusammengesetzte Radiale. Gepaarte Säuren u. gepaarte Basen. Nomenclatur der Sauerstoffsalze. Sättigungscapacität. Zersetzung und Erzeugung der Sauerstoffsalze. Salze im weiteren Sinne, deren Einteilung nach Berzelius. Aeltere Ansicht von den Salzen.

Vom Wasser.

Physikal. Verhältnisse des Wassers.

Der tropfbarflüssige Aggregatzustand. Verhalten des Wassers zur Wärme. Das Gefrieren, Ueberschmelzung. Das Schmelzen. Latente Wärme. Krystallisation. Krystallsysteme. Dimorphie. Wärmecapacität. Specifiche u. relative Wärme. Calorimeter. Das Sieden. Abhängigkeit des Siedepunktes vom Drucke. Thermobarometer. Papiroscher Topf. Leidenfrost'sches Phänomen. Dampf- wärme. Das Verdampfen. Hygrometer. Einfluss der Wärme auf das Volum des Wassers. Gewicht im Allgemeinen. Absolutes Maass u. Gewicht. Preuss. Maass u. Gewicht. Specificches und relatives Gew. Pyknometer. Aräometer. Hydrostatische Waage.

Chemische Verhältnisse des Wassers. Zusammensetzung u. deren Nachweis durch Analyse

und Synthese. Verbindungen. Hydratwasser. Krystallwasser. Das Wasser als Lösungsmittel. Kältemischungen. Gesättigte Lösungen. Verdrängung. Wechselerzsetzung chemischer Verbindungen in wässriger Lösung. Präcipitation. Filtration. Verhalten des Wassers zu luftförmigen Körpern. Beschaffenheit der im Wasser enthaltenen Luft. Verschiedenartigkeit der natürlich. Wasser. Weiches u. hartes Wasser. Mineralwasser. Destillirtes Wasser. Destillations-Apparate. Das Wasser als Vermittler chemischer Vorgänge.

Vom Wasserstoffe.

Gewinnung. Eigenschaften. Diffusion. Knallgas. Anwendung als Reduktionsmittel.

Von den Verbindungsverhältnissen der chemischen Elemente und deren Ausdrucksweise.

Chem. Aequivalente. Tabellarische Uebersicht derselben. deren Feststellung. Thermische und elektrolitische Aequivalente. Chemische Zeichenschrift und Formeln.

Classification der chemischen Elemente.

Allotropie u. Isomerie. Heteromerie. Metamerie. Polymerie.

Entstehung u. Umwandlung zusammengesetzter Körper.

Gährung. Gährmittel oder Fermente. Fäulniss. Contagien.

II. Angewandte Chemie.

A. Ametalle.

Sauerstoff.

Ozon. Antozon. Wasserstoffhyperoxyd.

Fluor.

Fluorwasserstoffsäure. Kieselfluorwasserstoffsäure.

Schwefel.

Vorkommen. Erkennung. Eigenschaften. Sulfosäuren. Sulfobasen. Sulfosalze. Schwefelmetalle. Sauerstoff-Verbindungen. Gering. Schwefel. Schwefelmilch.

Schwefelsäure (rauchende, wasserleere, englische, reine). Schwefelsäuresalze. Schwefelige Säure. Unter-

schwefelsäure. Unterschweifelige Säure. Tri-, Tetra- und Pentathionsäure. Schwefelwasserstoff.

Selen.

Selenige Säure. Selensäure.

Tellur.

Tellurige Säure. Tellursäure.

Chlor.

Vorkommen u. Gewinnung. Chlorwasser. Chlorometrie. Chlorosäuren. Chlormetalle. Chlorosalze. Chlor u. organische Körper. Chlorsauerstoff-Verbindungen. Chlorschwefel. Chlorwasserstoff.

Brom.

Bromwasserstoff. Brommetalle. Bromsauerstoffverbindungen.

Iod.

Vorkommen. Gewinnung und Eigenschaften. Iodwasser. Iodtinctur. Iodstärke. Iodsymp. Iodwasserstoff. Iodmetalle. Iodsalze. Jodsauerstoffverbindungen. Iod und Schwefel. Iod u. Chlor. Jod u. Brom.

Phosphor.

Vorkommen. Gewinnung und Eigenschaften. Erkennung von Phosphor in organischen Gemengen. Phosphorlösungen. Rother Phosphor. Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Wasserstoff und Metallen. Phosphorsäure.

Vorkommen. Gewinnung als Educt, als Product durch dunkle und durch feurige Oxydation, mittelst Salpetersäure. Metaphosphorsäure. Pyrophosphorsäure. Offic. Phosphorsäure. Phosphorsäuresalze.

Bor und Borsäure.

Kiesel und Kieselsäure.

Kieselsäure-Salze. Glas. Chlorsilicium.

Kohlenstoff.

Vorkommen. Erkennung und Bestimmung. Organische Elementaranalyse. Pharmaceutische Zubereitungen (mineralische Kohle od. Graphit, vegetab. Kohle, Thierkohle, Schwammkohle). Sauerstoffverbindungen.

Kohlensäure.

Kohlensäuregas. Kohlensäures Wasser. Kohlensäuresalze. Kohlenoxydgas. Chlorkohlenoxyd-od. Phosgenas.

Kohlenstoffsulfid. Kohlenstoffsulfidsalze. Schwefelkohlenstoff.

Schwefelwasserstoff.

Xanthogensäure.

Kohlenstoff und Chlor.

Zweifach-Chlorkohlenstoff. Aenderthalb - Chlorkohlenstoff. Einfach-Chlorkohlenstoff. Schwefeligsaur. Chlorkohlenstoff.

Kohlenstoff und Wasserstoff. Camphene. Alkoholene. Kohlenwasserstoffgase. Kohlenwasserstoffradicale. Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

1. Die Kohlenhydrate.

Die Zuckerarten (Fruchtzucker, Traubenzucker, Rohrzucker, Schleimzucker, Milchzucker). Die Glycoside (Salicin, Populin, Phlorhizin, Arbutin, Aesculin). Die unächten Zucker (Mannit, Glycyrrhizin, Quercit).

Die Gummiarten.

Die Stärkemehlarten.

Dextrin. Vorgang bei der Brotbereitung. Lichenin. Inulin.

Die Zellensubstanz.

Unterscheidung der verschiedenen organischen Fasern. Vegetabilisches Pergament. Nitrocellulose od. Schiessbaumwolle. Colloidium. Korksubstanz. Holzsubstanz. u. producte der trocknen Destillation des Holzes.

2. Die Pectinkörper.

Pectin. Pectose. Pectinsäure. Pectase. Pectasin. säure. Fruchtgelée.

3. Die nichtflüchtigen Fettstoffe und Wachse.

Vorkommen, Gewinnung, u. Reinigung, Unterscheidung als Talg, Schmalz, Butter, Oel. Trocknende u. nicht trockenende Oele. Verseifung. Chem. Constitution. Verschiedene Arten von Seifen. Glycerin. Dessen Ueberführung in Propionsäure, Acrolein, Acrylsäure. Hydrine. Die Wachsarten. Prüfung des Bienenwachses.

4. Die flüchtigen Fettstoffe.

Vorkommen, Gewinnung, allgemeine Eigenschaften und Prüfung. Elementare Zusammensetzung, Sauerstofffreie und sauerstoffhaltige ätherische Oele (Campherarten, Unächte Campher). Schwefelhaltige ätherische Oele (Myronsäuren, Allylthodanür und dessen Umwandlungsproducte, Sinapinverbindungen und deren Derivate). Die Theere u. die gemengten ätherischen Brandöle. Die sauerstofffreien homogenen Brandöle (die Paraffine, das Naphthalin, die Hydrure der Alkoholradicale). Die sauerstoffhaltigen

- Brandöle (die Phenole, Kreosote, Guajacole).
5. Die Harze, Balsame und Kautschuckstoffe.
Weich- und Hartharze. Gummiharze, Balsam (Perubalsam, Flüssiger Strax, Copalvabalsam). Harzige Glycoside (Jalapen- und Scammoniumharz), Kautschuck, Viscin.
6. Alkohole, Aldehyde, Aether, Alkohole u. s. v.
Die Alkohole im Allgemeinen und deren chemische Verhältnisse. Die verschiedenen Gruppen von Alkoholen. Die einsäurigen Alkohole (Methyl-, Benzyl-, Cinnamyl- und Allylalkohole). Der Holz- oder Methylalkohol. Der Wein- oder Aethylalkohol und dessen officinelle Arten. Der Fessel- oder Amylalkohol.
Die Aldehyde im Allgemeinen und deren chemische Verhältnisse. Der Wein- oder Acetaldehyd (Acetal, Acetaldehydamoniak, Aldine).
Die Aether (saure und neutrale, einfache und zusammengesetzte). Haloidäther. Cyanäther, Mercaptane, Doppeläther, Metallhaltige Aether, Wein- oder Aethyläther, Salpeteräther, Essigäther, Ameisenäther, Butteräther, Baldriänäther, Amyl-Essigäther u. s. v. *Spiritus Aethers chlorati*, Chloräthyl, Aren'scher Aether, Chlormethyl, Chloroform, Iodäthyl.
Die Alkohole im Allgemeinen, Aethylen, Chloräthyl, Sumpfgas oder Methylhydrat, Amylen.
7. Die organischen Säuren, Ursprung, Eintheilung, Chemische Constitution, Geoparte, abgeleitete u. substituirte organische Säuren, Oxalsäure und oxalsäure Salz.
- Weinsäure.
Weinsäuresalze, Metaweinsäure, Isoweinsäure, Tartralsäure, Weinsäureanhydrid, Brenz-Weinsäure, Tartron-Säure, Traubensäure, Rechts- und Linksdrehende Weinsäure, Desoxalsäure.
- Citronensäure.
Aconitsäure, Itaconsäure, Citronensäure.
- Äpfelsäure.
Brenzäpfelsäure, Inactive Äpfelsäure.
- Milchsäure.
Milchsäureanhydrid, Lactid, Alanin.
- Ameisensäure.
Ameisensäuresalze, Ameisengeist.
- Essigsäure.
Essig, Concentrirter Essig, Concentrirteste Essigsäure, Essigsäuresalze, Aceton, Alkarsin.
- Buttersäure.
Baldriänsäure.
Benzoesäure.
Vorkommen u. Entstehung.
- Gewinnung auf trockenem u. auf nassem Wege. Benzoesäureanhydrid, Benzoesäuresalze. Substituirte Benzoesäuren (sulfoxylirte, nitrirte, amidirte Benzoesäure, amidacetoxyirte Benzoesäure oder Hippursäure, deren Vorkommen und Ueberführung in Benzoesäure und Glycoole, acetylirte Benzoesäure od. Zimmtsäure, deren Vorkommen und Gewinnung), Bernsteinsäure.
Vorkommen u. Erzeugung, Bernsteinsäureanhydrid, Bernsteinsäuresalze, Beziehung der Bernsteinsäure zum Asparagin. Amido-bersteinsäure.
Santoninsäure od. Santonin. Santoninsäures Natron. Santoninsäures Quecksilberoxydul.
- Gallusgerbsäure.
Gallussäure, Pyrogallussäure, Metagallussäure, Eichengerbstoff, Catechugerbstoff, Kinogerbstoff, Caffegerbstoff, Caffeesäure.
- Gallensäure.
Cholalsäure, Glycocholalsäure, Taurocholalsäure, Taurin, dessen Entstehung aus Isäthionamid, Gallenfarbstoffe, Gallenfett oder Cholesterin, Gallenconcremente, Bezoare, Lithofellinsäure.
- Stickstoff.
Entdeckung, Vorkommen, Gewinnung, Erkennung, Quantitative Bestimmung, Chem. Verhalten.
Stickstoff und Sauerstoff, Salpetersäure.
Nitroverbindungen, Salpetersäuresalze, Quantitative Bestimmung.
Roth Salpetersäure.
Untersalpetersäure, Salpeterige Säure, Stickoxyd, Stickoxydul.
- Stickstoff und Wasserstoff, Ammoniak, Amid, Ammonium, Ammoniumsälze, deren Ueberführung in Amide und Nitrile, Ueberführung der Amide in Aminsäuren, Amethane, Officin, Ammoniumpräparate, Salmiakgeist, Kohlensaures Ammoniumoxyd, Essigsäures Ammoniumoxyd, Bernsteinsäures Ammoniumoxyd, Schwefelammonium, Chlorammonium, Iod- und Bromammonium.
- Substituirte Ammoniake oder Aminbasen.
Erzeugung, Aethylirte Aminbasen (Aethylamin, Methylamin), Phenylirte Aminbasen (Anilin, Toluidin), Aethylirte Anilinbasen, Anilide, Anilidsäuren, Substituirte Aminbasen, Alkaloide.
Natürliche Pflanzenbasen od. Alkaloide.
Vorkommen, Chemische Constitution, Allgemeine Eigenschaften.
Opiumalkaloide.
Morphin (Gewinnung, Ver-
- halten gegen Reagentien, Aequivalent, Salze), Codein, Narkotin, Meconin, Meconsäure.
- Strychnosalkaloide.
Strychnin (Verhalten gegen Reagentien, Aequivalent, Salze), Brucin, Kakothelin, Chinaalkaloide.
Vorkommen, Gewinnung, Quantitative Prüfung der Chinarrinde, Cinchonin u. Cinchoninsalze, Chinin, Chininsalze, Chinidin, Cinchonidin, Aricin, Chinoidin, β Chinin, Chinasäure, deren Ueberführung in Chinon u. Benzoesäure, Chinagerbsäure, Chinarothe, Chinovin, Alkaloide aus Solanaceen.
Solanin, Atropin, Atropinsalze, Tropicin, Atropasäure, Nicotin.
Coniin und Conhydrin, Veratrin.
Colchicin, Aconitin.
Caffein und Theobromin, Stickstoff und Kohlenstoff, Cyan.
Erzeugung, Gewinnung, Eigenschaften, Cyanmetalle.
Cyanwasserstoff.
Offic. Blausäure, Amygdalin, Bittermandelwasser, Benzoin, Benzil, Benzhydranid, Bittermandelöl, Unächtes Bittermandelöl oder Nitrophenyl, Blausäurefreies Bittermandelöl oder Benzaldehyd, dessen künstliche Erzeugung, Cyansauerstoff oder Cyansäure.
Cyansäures Ammoniumoxyd, Harnstoff, dessen Vorkommen und künstl. Erzeugung, dessen Ueberführung in Cyansäurehydrat (Cyansäure, Cyanmelid, Alolphansäure), Aethylirte Harnstoffe, Sinapollin, Rhodalin, Metallhaltige Harnstoffe, Kreatin, Kreatinin, Sarkosin, Harnsäure.
Vorkommen, Gewinnung, Erkennung, Salze, Chemische Constitution, Umsetzungsproducte (Alloxan, Alloxansäure, Alloxantin, Muraxid, Parabansäure), Beziehungen zu Caffein u. Theobromin (Cholestophan, Amelinsäure).
- B. Metalle.
- Kalium.
Vorkommen, Gewinnung, Eigenschaften, Bestimmung.
Kalliumoxydhydrat, Aetzkalilauge, Trockenes Aetzkalil, Geschmolzenes Aetzkalil, Chemisch reines Aetzkalil, Kohlensaures Kali, Potasche (Alkalimetrie), Gereinigtes kohlensaures Kali, Reines kohlensaures Kali, Zweif.-kohlensaures Kali, Schwefelsaures Kali, Salpetersaures Kali, Salpetersaures Kali.
- Chlorsaures Kali.
Saures kohlensaures Kali, Saures weinsaures Kali, Rother Weinstein, Gereinigter Weinstein, *Liquor pyrolartarius*, *Sal tartari*, Neutrales weinsaures Kali, Weinsaures Kali-Ammoniumoxyd.
Weinsaures Kali-Natron, Boraxweinstein, Essigsäures Kali, Schwefelkalium.
Schwefelleber, Kaliumsulfhydrat, Chlorkalium, Bromkalium, Iodkalium, Cyankalium, Kalium-Eisencyanür, Wasserstoff-Eisencyanür, Kalium-Eisencyanid, Wasserstoff-Eisencyanid, Nitro-Kalium-Eisencyanid, Nitro-Natrium-Eisencyanid, Nitro-Wasserstoff-Eisencyanid, Liebig's Cyankalium.
Rhodankalium.
Rhodan, Rhodanammonium (Melan, Melamin, Ammelin, Ammelid), Rhodanwasserstoff, Allylrhodanür.
- Natrium.
Natriumoxyd, Natriumsalze, Bestimmung, Natriumoxydhydrat, Natronlauge, Natronkalk, Einfach-kohlensaur, Natron, Zweif.-kohlensaures Natron, Schwefelsaures Natron, Carlsbadersaures, Wasserleeres saures schwefelsaures Natron.
Unterschwefelsaur, Natron, Phosphorsaures Natron, Pyrophosphorsaures Natron, Unterphosphorsaur, Natron, Salpetersaures Natron, Chlorsaures Natron, Chlornatron.
Borsaures Natron, Essigsäures Natron, Rothsalz, Saures weinsaures Natron, Chlornatrum, Iodnatrum.
- Lithium.
Lithiumoxyd, Kohlensaures Lithion.
- Caesium u. Rubidium.
Spectralanalyse.
- Baryum.
Baryumoxyd, Baryumsalze, Bestimmung, Baryumoxydhydrat, Baryumhyperoxyd, Schwefelsaurer Baryt, Chlorbaryum, Kohlensaurer Baryt, Salpetersaurer Baryt, Chlorsaurer Baryt.
- Strontium.
Strontianoxyd, Strontiumsälze, Quantitative Bestimmung.
Strontianhydrat, Kohlensaurer Strontian, Chlorstrontium, Salpetersaurer Strontian, Chlorsaurer Strontian.

Iytische Bestimmung des Quecksilberoxyds. Knallquecksilber.
 Quecksilberoxydul.
Mercurius solubilis Hahnemanni. Mercurius cinereus Blackii.
 Salpetersaures Quecksilberoxydul.
 Essigsäures Quecksilberoxydul.
 Phosphorsaures Quecksilberoxydul.
 Weinsäures Quecksilberoxydul.
 Quecksilber und Chlor.
 Quecksilberchlorid.
 Bereitung auf trockenem und auf nassem Wege.
 Alembrothsalz.
 Weisses Quecksilberpräcipitat.
 Quecksilberchlorid.
 Bereitung auf trockenem und auf nassem Wege.
Mercurius cinereus Moscati. Mercurius cinereus Saundersi.
 Quecksilber und Iod.
 Quecksilberiodür.
 Quecksilberiodid.
 Kalium-Quecksilberiodid.
 Geoghegan'sches Salz.
 Quecksilber und Cyan.
 Paracyan. Scheele'sche Blausäure. Gegengift gegen Cyanquecksilber. Cyanquecksilber als Reagens.
 Quecksilber und Schwefel.
 Schwarzes Schwefelquecksilber.
Aethiopsnarcoticus. Aethiops mineralis. Aethiops antimoniatis.
 Rothes Schwefelquecksilber oder Zinnober.
 Quantitative Bestimmung des Quecksilbers.
 Solutio Donovanii.

III. Chem. Analyse.
 Chemische Analyse im Allgemeinen.
 Chemische Analyse auf trockenem Wege.
 Das Löthrohr.
 Die Löthrohrflamme.
 Die Unterlage bei Löthrohrversuchen.
 Löthrohrreagentien.
 Prüfung im Glaskolben.
 Prüfung in der offenen Röhre.
 Prüfung auf der Kohle.
 Prüfung auf dem Platindrath.

Chemische Analyse auf nassem Wege.
 Prüfung mit Wasser.
 Prüfung mit Reagenspapieren.
 Prüfung mit Chlorwasserstoffsäure.
 Prüfung mit Schwefelwasserstoff.
 Prüfung mit Schwefelammonium.

Prüfung mit kohlensaurem Ammoniumoxyd.
 Prüfung mit phosphorsaurem Ammoniumoxyd.
 Prüfung auf Alkalien.
 Prüfung auf organische Säuren im Allgemeinen.
 Prüfung mit salpetersaurem Baryt.
 Prüfung mit salpetersaurem Silberoxyd.
 Prüfung mit schwefelsaurem Eisenoxydul.
 Prüfung mit schwefelsaurem Eisenoxyd.
 Prüfung von in Wasser unlöslichen Körpern.
 Prüfung metallischer Körper.

Anhang.

Prüfung der Harnsteine.
 Prüfung des Guano.

IV. Hülftabellen für die Praxis der pharmaceutischen Laboratorien.

I. Tabelle über Spannkraft und Dichte des Wasserdampfes bei Temperaturen zwischen - 20 und + 30 nach dem Versuche von Regnault.

II. Tabelle zur Vergleichung d. Handelsgewichte verschiedener Länder mit dem Grammgewichte und dem ehemaligen preussischen Landesgewichte.

III. Tabelle zur Vergleichung des Medicinalgewichts verschiedener Länder mit dem Grammgewichte.

IV. Tabelle zur Verwandlung des neuen preuss. Medicinalgewichts in französisches Grammen- u. neues preuss. Landesgewicht (Zollgewicht).

V. Tabelle zur Verwandlung des neuen preuss. Civilgewichts in Grammgewicht und preuss. Medicinalgewicht.

VI. Tabelle zur Verwandlung des Grammgewichts in preuss. Medicinalgewicht und in neues Civilgewicht (Zollvereinsgewicht).

VII. Reductions-Tabelle der Aräometergrade von Baumé, Cartier und Beck auf specif. Gew. bei 12½ C. Temperatur:

- 1) Für Flüssigkeiten schwerer als Wasser.
- 2) Für Flüssigkeiten leichter als Wasser.

VIII. Tabelle zur Bestimmung der Gewichtsprocente in einer alkoholischen Flüssigkeit nach dem spec. Gewichte derselben bei 15,55° C. nach Fownes.

IX. Tabelle über das spec. Gewicht der Schwefelsäure bei verschiedenem Gehalte an HO SO₃ und an wasserfreier Schwefelsäure bei 15° C. nach Bineau.

X. Tabelle über den Gehalt der wasserhaltigen Salpetersäure an wasserfreier Säure bei verschiedenem spec. Gewicht bei 15,55° C. nach Ure.

XI. Tabelle über den Gehalt der flüssigen Chlorwasserstoffsäure an Chlor und trockenem Chlorwasserstoff bei verschiedenem spec. Gewichte bei 15,55° C. nach Demselben.

XII. Tabelle über den Gehalt der Aetznatronlösung an wasserleerem Natron (Natriumoxyd) bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Tünnermann.

XIII. Tabelle über den Gehalt der Aetzkalklösung an wasserleerem Kalk (Kaliumoxyd) bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

XIV. Tabelle über den Gehalt einer Auflösung von kohlensaurem Kali an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach G. Th. Gerlach.

XV. Tabelle über den Gehalt einer Auflösung von kohlensaurem Natron an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

XVI. Tabelle über den Gehalt einer Auflösung von Chloratrium an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

XVII. Tabelle über den Gehalt einer Lösung von Chlorammonium an aufgelöstem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach G. Th. Gerlach.

XVIII. Tabelle über den Gehalt einer Auflösung von Chlorcalcium an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

XIX. Tabelle über den Gehalt einer Auflösung von Chlorbaryum an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

XX. Tabelle über den Gehalt einer Auflösung von schwefelsaurem Natron an wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

XXI. Tabelle über den Gehalt einer Auflösung von

schwefelsaurem Kali an Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

XXII. Tabelle über den Gehalt einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia an kristallisirtem und wasserleerem Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach G. Th. Gerlach.

XXIII. Tabelle über den Gehalt einer Auflösung von salpetersaurem Kali an Salze bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

XXIV. Tabelle über den Gehalt einer Auflösung von Weinsäure an Weinsäurehydrat bei verschiedenen spec. Gewichten bei 15° C. nach Demselben.

XXV. Tabelle über den Gehalt des wässrigen Salmiakgeistes an Ammoniak bei verschiedenen spec. Gewichten bei 14° C. nach Carius.

XXVI. Tabelle über den Siedepunkt wässriger Salzlösungen bei verschiedenen Salzgehalten nach Legrand.

—
 Gesetz, betreffend das Preuss. Medicinal-Gewicht (mit 1. Januar 1863 in Kraft tretend).

V. Vergleichende Uebersicht der Nomenclatur der arzneilich angewandten chemischen Präparate.

I. Der Pharmacopoea Germaniae, der Pharmacopoea von Preussen, der Schwed. England, Frankreich und Russland.

II. Der Pharmacopée française und der Pharmacopoea Germaniae.

III. Der Pharmacopoea Borussica, Ed. VI. und VII. mit den Pharmacopöen von Hannover, Hessen u. Schleswig-Holstein.

VI. Alphabetische Uebersicht der vorkommenden deutschen u. lateinischen Benennungen.

I. Uebersicht der vorkommenden deutschen Benennungen.

II. Uebersicht der vorkommenden lateinischen Benennungen.

Ergänzend reihet sich an die verschiedenen Bearbeitungen des „Apothekerbuches“:

Die Prüfung chemischer Gifte,

ihre Erkennung im reinen Zustande und Ermittlung in Gemengen.

Von
Adolf Duflos,

Dr. der Philosophie und der Medicin, Königlichem Geheimen Regierungsrathe und Professor.



Mit vierzig Abbildungen nach R. Brodengeyer's Originalzeichnungen.
Für den Handgebrauch in kleinem Format. Geheftet. Preis: 1 Thlr.

Uebersicht des Inhalts.

Einleitung.	Chloroidische Gifte.	Allgemeine Charakteristik. Gegenmittel. Chlor. Chloralkalien od. Bleichsalze. Brom. Bromkalium. Iod. Iodkalium.	Saure Gifte.	Wirkungsweise u. Gegenmittel. Schwefelsäure. Salpetersäure. Salzsäure. Kleesäure. Weinsäure. Citronensäure. Essigsäure. Ermittlung in organischen Gemengen.	Alkalische Gifte.	Wirkungsweise u. Gegenmittel. Aetzkali. Aetznatron. Aetzammoniak. Kohlensaures Kali. Natron u. Ammoniak. Aetzkalk. Aetzbaryt. Aetzstrontian. Schwefelleber. Ermittlung in organischen Gemengen.	Salzige Gifte.	Salpeter. Sauerklee-salz. Salmiak. Alaun. Chlorbaryum. Kohlen-saurer Baryt. Chrom-saures Kalk. Ermittlung in organischen Gemengen.	Phosphor.	Wirkungsweise. Gegenmittel. Charakteristische Eigenthümlich-	keiten. Ermittlung in organischen Gemengen nach Scheerer, Lipowitz, Mitscherlich, Blondlot und Düssart.	Metallische Gifte überhaupt.	Allgemeines Gegenmittel.	Arsenikalische Gifte.	Specielles Gegenmittel. Metallisches Arsen. Arsenlegirungen. Arsenig-säure. Arsenig-säure Salze. Arsenikalische Malerfarben und damit gefärbte Gegenstände. Arsenika-lisches Fließpapier. Arsen-säure. Arsen-säure Salze. Arsen-säurehaltige Glasgalle. Arsen-säurehaltiges Glas. Arsen-säurehaltige Malerfarbe. Gelbes und rothes Schwefelarsen. Ermittlung von Arsen in organischen Gemengen nach Marsh, Schneider und Wöhler.	Spießglanzgifte.	Antimonmetall. Antimonlegirungen. Giftige Antimonpräparate. Deren Verhalten gegen Reagentien. Ausmit-telung von Antimon in organisch. Gemengen.	Bleimetall. Bleilegirun-gen. Bleioxyde. Blei-salze. Blei-sche Chrom-farben. Ermittlung von Blei in organischen Gemengen.	Wismuthgifte.	Wismuthmetall. Wis-muthlegirungen. Wis-muthoxyd. Wismuth-weiss. Ermittlung von Wismuth in organi-schen Gemengen.	Kupfergifte.	Kupfermetall. Kupfer-legirungen. Kupfer-salze. Kupferfarben. Ermittlung von Kupfer in organischen Ge-mengen.	Zinkische Gifte.	Zinkmetall. Zinksalze. Zinkische Malerfarben. Ermittlung von Zink in organ. Gemengen.	Quecksilbergifte.	Quecksilbermetall. Quecksilberlegirungen. Erkennung des Queck-silbers auf trockenem und auf nassem Wege. Quecksilberpräparate. Deren Ermittlung in organischen Gemengen.	Silbergifte.	Reines Silber. Legir-tes Silber. Salpeter-saures Silberoxyd. Er-mittlung von Silber in organischen Gemengen.	Goldgifte.	Reines Gold. Legir-tes Gold. Chlorgold. Ermittlung von Gold in organischen Geme-nen.	Cyanganifte.	Gifflige Cyanpräparate. Gegenmittel. Cyanwas-serstoff od. Blausäure. Blausäurehaltige Wä-ser und Oele. Künst-liches Bittermandelöl. Cyankalium. Cyan-zink. Ermittlung von Cyangiften in organi-schen Gemengen.	Giftige Alkaloide.	Ursprung und Zusam-mensetzung. Gegen-mittel. Coniin. Nicotin. Anilin. Morphin. Strychnin. Brucin. Ve-ratrin. Atropin. Er-mittlung alkaloidi-scher Gifte im Allge-meinen in organischen Gemengen.	Allgemeines Verfahren bei Aufsuchung irgend eines Giftes, wenn keine speciellen Indicien vor-handen sind.	Einiges betreffend die Ab-fassung des Berichtes über die Ausführung und das Ergebniss einer gerichtlich-chemischen Untersuchung.
-------------	----------------------	---	--------------	---	-------------------	---	----------------	--	-----------	--	---	------------------------------	--------------------------	-----------------------	--	------------------	---	--	---------------	--	--------------	--	------------------	---	-------------------	--	--------------	--	------------	--	--------------	--	--------------------	--	---	--

Während einer 25jährigen Wirksamkeit als academischer Lehrer habe ich Veranlassung gehabt, die Lehre von den Eigenschaften der wichtigsten, im Handel und in den Gewerben verbreitetsten chemischen Gifte und deren Ermittlung alljährlich vorzutragen und durch Versuche zu erläutern. Sowohl hierdurch, als auch im Verlaufe zahlreicher, auf amtlichem Wege veranlasster Untersuchungen in dem Gebiete der gerichtlichen Chemie ist mir vielfach Gelegenheit gegeben worden, diesen Gegenstand nach allen Seiten hin zu prüfen.

Um den vielseitig mir kundgegebenen Wünschen ehemaliger Zuhörer, welche dem pharmaceutischen und dem ärztlichen Fache angehören, zu entsprechen, habe ich den wesentlichen Inhalt jener Vorträge in dem vorliegenden Werke niedergelegt, die Operationen selbst durch bildliche Darstellung der in den Vorlesungen und in der Praxis benutzten Apparate veranschaulicht, darin aber ausschliesslich nur solche Reactionen und Ver-fahrungsweisen aufgenommen und empfohlen, von deren Angemessenheit und hinreichender Beweiskraft ich durch eigene Erfahrung völlig überzeugt worden bin.

Dr. Adolf Duflos.

Die älteren Werke von Dr. Adolf Duflos.

Im Interesse einer erleichterten Anschaffung und möglichst weiten Verbreitung besteht für die nachstehenden, älteren Werke von Adolf Duflos auf unbestimmte Zeit der hier beigelegte, wesentlich ermässigte Preis:

Die
wichtigsten Lebensbedürfnisse,
ihre Aechtheit und Güte,
ihre zufälligen Verunreinigungen und
ihre absichtlichen Verfälschungen,
mit gleichzeitiger Berücksichtigung der in der
Haushaltung, den Künsten und Gewerben
benutzten chemischen Gifte.
(Polizeilich-gerichtliche Chemie.)
Zweite, neu bearbeitete und bereicherte Auflage.
Ladenpreis: 2 Thlr.
Ermässigte Preis: 1 Thlr.

Chemisches Apothekerbuch.
Grössere Ausgabe.
Theorie und Praxis der pharmaceutischen
und analytischen Experimental-Chemie.
Dritte Auflage. — In zwei Bänden.
Ladenpreis: 7½ Thlr.
Ermässigte Preis 3 Thlr.

Pharmaceutische Chemie.
Der grösseren Ausgabe des Apothekerbuches
erster Theil einzeln.
Dritte Auflage.
Ladenpreis: 4½ Thlr.
Ermässigte Preis: 2 Thlr.

Analytische Chemie.
Der grösseren Ausgabe des Apothekerbuches
zweiter Theil einzeln.
Dritte Auflage.
Ladenpreis 3 Thlr.
Ermässigte Preis: 1 Thlr.

Bis zum Widerruf der ermässigten Preise gewährt jede Buchhandlung des In- und Auslandes dieselben bei Bestellung auf die eine oder andere der vorstehenden Schriften.

Breslau, Königsplatz 1.

Die
chemischen Arzneimittel
und Gifte,
ihre Eigenschaften, Erkennung, Prüfung
und therapeutische Anwendung.
Zweite vermehrte und verbesserte Ausgabe.

Auch unter dem Titel:
Pharmacologische Chemie.

Ladenpreis: 3 Thlr.
Ermässigte Preis: 1 Thlr.

Die zweite Bearbeitung der
Anweisung zur Prüfung
chemischer Arzneimittel
als Leitfaden bei Visitation der Apotheken.
Für den Handgebrauch in kleinem Format.
22½ Sgr. Ermässigte Preis: 15 Sgr.
Der Preis der 3. Ausgabe bleibt unverändert 1 Thlr.

Anfangsgründe der Chemie.
Anorganische
und organische Chemie.
Mit 150 Abbildungen.
Ladenpreis: 1½ Thlr.
Ermässigte Preis 25 Sgr.

**Anfangsgründe
der anorganischen Chemie.**
Mit Abbildungen.
Statt 25 Sgr. — 15 Sgr.

**Anfangsgründe
der organischen Chemie.**
Mit Abbildungen.
Statt 20 Sgr. — 10 Sgr.

Ferdinand Hirt.

Atlas der drei Reiche der Natur.

Alexander
von Humboldt



an den Verleger
des Atlas:

„Verzeihen Sie, verehrter Mann, wenn in einer für mich sehr bewegten Zeit, von der Erfüllung vieler Pflichten gedrängt, ich dem Ausdruck meines wärmsten Dankes für Ihr freundliches Andenken, für die Uebersendung eines Pracht-Exemplars des Atlas der gesammten Naturgeschichte, den Sie glücklich vollendet haben, wenige Worte leihen kann.

Von Bedeutung ist das Werk, das die Liebe des Naturwissens anregt, nützliche Kenntnisse durch Mittel der Anschauung verbreitet und durch die Reichhaltigkeit dessen, was es umfasst, zur Verallgemeinerung der Ideen über die organischen und unorganischen Gebilde beiträgt.

Das Unternehmen ist um so verdienstlicher, als es nicht ohne einen beträchtlichen Aufwand gefördert werden konnte.

Dem wärtesten der reisenden, ich sollte sagen: der gereisten Naturforscher geziemt es, Ihnen auf das Wärmste zu danken, gern verweilend bei dem interessanten Theile der Formationslehre, der die sinnige Zusammenstellung meines theuren, viel und schön beobachtenden Freundes Güppert enthält.

Mit der ausgezeichnetsten Hochachtung

Berlin, den 18. September 1858.

A. v. Humboldt.“

Atlas der Naturgeschichte, in nahe an dreitausend naturgetreuen Abbildungen. Nach Zeichnungen von Koska, v. Kornatzki, Haberstrohm, Georgy, Baumgarten und anderen Künstlern, in Holzschnitt ausgeführt von Eduard Kretzschmar und Hugo Bürkner. Mit erläuterndem Text. Drei einzelne Bände, geheftet 5 Thlr., cartonnirt 5 Thlr. 15 Sgr.

Atlas des Thierreichs. In mehr als 1000 Abbildungen der Thierwelt, wie von — nach den fünf Welttheilen geordneten — Gruppen der Völker und Thiere. Geh. 2 Thlr. Geb. 2 Thlr. 5 Sgr.

Atlas des Pflanzenreichs. In nahe an 1000 Abbildungen von Pflanzen und Bäumen, wie von — nach den Zonen geordneten — Baum- und Pflanzengruppen. Bearbeitet von Dr. Friedrich Wimmer. Geh. 1 Thlr. 20 Sgr. Geb. 1 Thlr. 25 Sgr.

Atlas des Mineralreichs. In mehr als 800 Abbildungen aus dem Gebiete der Krystallographie, Petrographie, Paläontologie, Geotektonik, Formationstheorie u. Geologie. Geh. 1 Thlr. Geb. 1 1/2 Thlr.

Grube, Prof. Dr. A. Ed., Die Insel Lussin und ihre Meeresfauna. Nach einem sechs-wöchentlichen Aufenthalte geschildert. Nebst 1 Tafel mit Abbildungen und 1 Karte von Lussin. 1 1/2 Thlr.

Grube, Prof. Dr. A. Ed., Die Bedeutung der Thierwelt für den Menschen. Geh. 5 Sgr.

Websky, Prof. Dr. M., Die Mineral-Species nach den für das specifische Gewicht derselben angenommenen und gefundenen Werthen. Ein Hilfsbuch zur bestimmenden Mineralogie. 2 1/2 Thlr. (Auch unter dem Titel: Mineralogische Studien. Eine Sammlung wissenschaftlicher Monographien. In zwangloser Folge. I. Theil.)

Diese Tabelle, in der die meisten Mineral-Species nach Abstufungen des specifischen Gewichtes und Unterabtheilungen chemischen Principes geordnet sind, ist in der Absicht aufgestellt, die Hilfsmittel zu vermehren, welche dem angehenden Mineralogen zur Bestimmung von Mineralkörpern geboten sind.



Dr. Friedrich Wimmer's botanische Schriften.

Salices Europaeae. Recensuit et descripsit Dr. Fridericus Wimmer. 3 Thlr.

Dr. Fr. Wimmer's Flora von Schlesien preussischen und österreichischen Antheils oder vom oberen Oder- und Weichsel-Quellengebiet. Nach natürlichen Familien mit Hinweisung auf das Linné'sche System. Dritte Bearb. 3½ Thlr. Für unbestimmte Zeit in wohlfeiler Ausgabe: 2½ Thlr.
 Die Fortführung dieser Flora bis auf die neueste Zeit steht nahe bevor.

Dr. Fr. Wimmer's Beiträge zur Geschichte und Geographie der Flora von Schlesien, verbunden mit einer Anleitung zu botanischen Excursionen in Schlesien, zum Sammeln, Bestimmen, Trocknen und Aufbewahren der Pflanzen. Nebst einer Uebersicht der fossilen Flora Schlesiens von Dr. H. R. Göppert. Wohlfeile Ausgabe: 15 Sgr.

Atlas des Pflanzenreichs. In nahe an tausend Abbildungen von Pflanzen und Bäumen, wie von — nach den Zonen geordneten — Baum- und Pflanzen-Gruppen. Nach Zeichnungen von Koska, v. Kornatzky, Haberstrohm, Georgy und Baumgarten, in Holzschnitt ausgeführt von E. Kretschmer. Mit erläuterndem Text. Geh. 1½ Thlr.; Geb. 1¼ Thlr.

Das Pflanzenreich. Anleitung zur Kenntniss desselben nach dem Linné'schen System, unter Hinweisung auf das natürliche System. Nebst einem Abriss der Pflanzengeschichte und Pflanzengeographie. Neue Bearbeitung. Mit 613 naturgetreuen Abbildungen. 22½ Sgr.

Das Pflanzenreich. Anleitung zur Kenntniss desselben nach dem natürlichen System, unter Hinweisung auf das Linné'sche System. Nebst einer Pflanzengeschichte und Pflanzengeographie. Neue Bearbeitung. Mit 609 naturgetreuen Abbildungen. 22½ Sgr.

Theophrasti Eresii historia plantarum. Emendavit, cum adnotatione critica edidit Dr. Fridericus Wimmer. Wohlfeile Ausgabe. 1 Thlr.