

Sammlung Göschen  
Pharmazeutische  
Chemie

Von  
Dr. E. Mannheim

III  
Die Methoden  
der Arzneimittelprüfungen

Mit 10 Abbildungen



Pharmazeutische Chemie III  
Dr. 11305 / 3

# Sammlung

## Götschen

Unser heutiges Wissen  
in kurzen klaren,  
allgemeinverständlichen  
Einzeldarstellungen

Jede Nummer in Leinwand gebunden.

---

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung  
G. m. b. H. Berlin W. 35 und Leipzig

---

**Z**weck und Ziel der „Sammlung Götschen“ ist, in Einzeldarstellungen eine klare, leichtverständliche und übersichtliche Einführung in sämtliche Gebiete der Wissenschaft und Technik zu geben; in engem Rahmen, auf streng wissenschaftlicher Grundlage und unter Berücksichtigung des neuesten Standes der Forschung bearbeitet, soll jedes Bändchen zuverlässige Belehrung bieten. Jedes einzelne Gebiet ist in sich geschlossen dargestellt, aber dennoch stehen alle Bändchen in innerem Zusammenhange miteinander, so daß das Ganze, wenn es vollendet vorliegt, eine einheitliche, systematische Darstellung unseres gesamten Wissens bilden dürfte.

---

Ein ausführliches Verzeichnis der bisher erschienenen Nummern befindet sich am Schluß dieses Bändchens

DW 4385/3

# Bibliothek zur Chemie und Chemischen Technologie

aus der Sammlung Göschen

Jedes Bändchen in Leinwand gebunden

- Allgemeine und physikalische Chemie** von Dr. Max Rudolphi, Professor an der Technischen Hochschule in Darmstadt. Mit 22 Figuren. Nr. 71.
- Elektrochemie** von Dr. Heinrich Danneel. I. Teil: Theoretische Elektrochemie u. ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. Mit 18 Fig. Nr. 252.  
— II: Experimentelle Elektrochemie, Meßmethoden, Leitfähigkeit, Lösungen. Mit 26 Figuren. Nr. 253.
- Stereochemie** von Dr. E. Wedekind, Professor an der Universität Tübingen. Mit 34 Abbildungen. Nr. 201.
- Geschichte der Chemie** von Dr. Hugo Bauer, Assistent am chem. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Stuttgart. 2 Bände. Nr. 264 und 265.
- Anorganische Chemie** von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 37.
- Organische Chemie** von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 38.
- Chemie der Kohlenstoffverbindungen** von Dr. Hugo Bauer, Assistent am chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart. 4 Bde. Nr. 191—194.
- Analytische Chemie** von Dr. Johannes Hoppe. 1. u. 2. Bd. Nr. 247 u. 248.
- Maßanalyse** von Dr. Otto Röhm in Darmstadt. Nr. 221.
- Toxikologische Chemie** von Privatdoz. Dr. E. Mannheim in Bonn. Mit 6 Abbildungen. Nr. 465.
- Pharmazeutische Chemie** von Privatdozent Dr. E. Mannheim in Bonn. 3 Bändchen. Nr. 543, 544 und 588.
- Physiologische Chemie** von Dr. med. A. Legahn in Berlin. 2 Bände. Mit 3 Tafeln. Nr. 240 und 241.
- Agrikulturchemie I: Pflanzenernährung** von Dr. Karl Grauer. Nr. 329.
- Das agrikulturchemische Kontrollwesen** von Dr. Paul Kriche in Leopoldshall-Staßfurt. Nr. 304.
- Agrikulturchemische Untersuchungsmethoden** von Professor Dr. Emil Haselhoff in Marburg. Nr. 470.
- Technisch-Chemische Analyse** von Dr. G. Lunge, Professor an der Eidgenöss. Polytechn. Schule in Zürich. Mit 16 Abbildungen. Nr. 195.
- Stöchiometrische Aufgabensammlung** von Dr. Wilh. Bahrdt, Oberlehrer an der Oberrealschule in Groß-Lichterfelde. Mit den Resultaten. Nr. 452.

Wenden!



- Physikalisch-Chemische Rechenaufgaben von Prof. Dr. R. Abegg u. Privatdoz. O. Sackur, beide an der Universität Breslau. Nr. 445.
- Allgemeine chemische Technologie von Gustav Rauter, Charlottenburg. Nr. 113.
- Die Fette und Öle sowie die Seifen- und Kerzenfabrikation und die Harze, Lacke, Firnisse mit ihren wichtigsten Hilfsstoffen von Dr. Karl Braun. I: Einführung in die Chemie, Besprechung einiger Salze und die Fette und Öle. Nr. 335.
- II: Die Seifenfabrikation, die Seifenanalyse u. die Kerzenfabrikation. Mit 25 Abbildungen. Nr. 336.
- III: Harze, Lacke, Firnisse. Nr. 337.
- Ätherische Öle und Riechstoffe von Dr. F. Rochussen in Millitz. Mit 9 Abbildungen. Nr. 446.
- Die Explosivstoffe. Einführung in die Chemie der explosiven Vorgänge von Dr. H. Brunswig in Steglitz-Berlin. Mit 16 Abbildungen. Nr. 333.
- Brauereiwesen I: Mälzerei von Dr. Paul Dreverhoff, Direktor der Brauer- und Mälzerschule in Grimma. Mit 16 Abbild. Nr. 303.
- Das Wasser und seine Verwendung in Industrie und Gewerbe von Dipl.-Ing. Dr. Ernst Leher. Mit 15 Abbildungen. Nr. 261.
- Wasser und Abwässer. Ihre Zusammensetzung, Beurteilung und Untersuchung von Prof. Dr. Emil Haselhoff, Vorsteher der landwirtsch. Versuchsstation in Marburg in Hessen. Nr. 473.
- Zündwaren von Direktor Dr. Alfons Bujard, Vorstand des Städt. Chem. Laboratoriums in Stuttgart. Nr. 105.
- Die Feuerwerkerei von Direktor Dr. Alfons Bujard, Vorstand des Städtischen Chem. Laboratoriums in Stuttgart. Mit 6 Figuren. Nr. 634.
- Anorganische chemische Industrie von Dr. Gustav Rauter in Charlottenburg. I: Die Leblancsodaindustrie und ihre Nebenzweige. Mit 12 Tafeln. Nr. 205.
- II: Salinenwesen, Kalisalze, Düngerindustrie und Verwandtes. Mit 6 Tafeln. Nr. 206.
- III: Anorganische chemische Industrie. Mit 6 Tafeln. Nr. 207.
- Metallurgie von Dr. Aug. Geitz in Kristianssand. 2 Bände. Mit 21 Figuren. Nr. 313, 314.
- Die Industrie der Silikate, der künstlichen Bausteine und des Mörtels von Dr. Gustav Rauter. I: Glas- und keramische Industrie. Mit 12 Tafeln. Nr. 233.
- II: Die Industrie der künstlichen Bausteine und des Mörtels. Mit 12 Tafeln. Nr. 234.
- Die Teerfarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden von Dr. Hans Bucherer, Professor an der Kgl. Techn. Hochschule Dresden. Nr. 214.

---

Weitere Bände sind in Vorbereitung.

Abegg  
r. 445.  
otten-  
r. 113.  
n und  
n von  
iniger  
r. 335.  
ation.  
r. 336.  
r. 337.  
liltitz.  
r. 446.  
Vor-  
ingen.  
r. 333.  
or der  
r. 303.  
e von  
r. 261.  
g und  
land-  
r. 473.  
Chem.  
r. 105.  
r. 634.  
Char-  
weige.  
r. 205.  
ndtes.  
r. 206.  
r. 207.  
Mit  
3, 314.  
d des  
ustrie.  
r. 233.  
s. Mit  
r. 234.  
ischen  
Techn.  
r. 214.

Sammlung Göschen

---

# Pharmazeutische Chemie

Von

**Dr. E. Mannheim**

Privatdozent für pharmazeutische Chemie  
an der Universität Bonn

III

Die Methoden der Arzneimittelprüfungen

Mit 10 Abbildungen



Berlin und Leipzig

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung G. m. b. H.

1912

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK

— Med.-Naturwiss. Abt. —

DÜSSELDORF

V 4430

Druck der Spammerschen Buchdruckerei in Leipzig



## Inhalt.

	Seite
Einleitung . . . . .	5
Physikalische Prüfungsmethoden	
Spezifisches Gewicht . . . . .	7
Schmelzpunkt . . . . .	11
Erstarrungspunkt . . . . .	14
Siedepunkt . . . . .	15
Optisches Drehungsvermögen . . . . .	17
Löslichkeit . . . . .	19
Chemische Prüfungsmethoden	
Qualitative Methoden . . . . .	20
Quantitative Methoden . . . . .	24
Gewichtsanalytische Methoden . . . . .	24
Trockenrückstand . . . . .	24
Aschengehalt . . . . .	25
Glührückstand . . . . .	27
Eisenbestimmungen . . . . .	28
Aluminiumbestimmungen . . . . .	29
Fettsäurebestimmungen . . . . .	30
Extraktbestimmungen . . . . .	30
Bestimmung von Crocus, Stibium sulfuratum nigrum, Cerussa, Minium, Lithargyrum . . . . .	32
Bestimmung von Mannit, Santonin, Tann- albin, Cantharidin, Zimtaldehyd, Thymol, Kresol . . . . .	34
Maßanalytische Methoden . . . . .	38
Alkalimetrie, Acidimetrie . . . . .	38
Jodometrie . . . . .	49
Fällungsanalysen . . . . .	69
Säure-, Ester-, Verseifungszahlen . . . . .	80
Bestimmung des Säuregrades und der Jodzahl von Fetten und Ölen . . . . .	88
Alkaloidbestimmungen in Präparaten und Drogen	93
Reagenzien . . . . .	110
Atomgewichtstabelle . . . . .	111
Register . . . . .	112

## Literatur.

- Anselmino - Gilg, Kommentar zum Deutschen Arzneibuch.  
Bauer, Die Gehaltsbestimmungen des Deutschen Arzneibuches.  
Biechels, Anleitung zur Prüfung der Arzneimittel.  
Caesar und Loretz, Jahresberichte.  
Düsterbehn, Chemischer Teil des Deutschen Arzneibuches.  
Frerichs, Ausgewählte Übungen in der Untersuchung von Arzneimitteln.  
Hartwich, Die Rohstoffe des neuen Arzneibuches.  
Heyl, Erklärung der technischen Prüfungsmethoden des Deutschen  
Arzneibuches.  
Weinland, Maßanalytische Bestimmungen des Deutschen Arzneibuches.
-

## Einleitung.

Der vorliegende III. Teil der pharmazeutischen Chemie enthält, im Anschluß an den I. und II. Teil, die Methoden der Arzneimittelprüfungen in einer systematischen, mit Erläuterungen versehenen Zusammenstellung. Neben den Methoden des Neuen Deutschen Arzneibuches, 5. Ausg., sind auch andere Methoden aufgenommen worden, die für die analytischen Arbeiten in der Apotheke sich als praktisch und leicht ausführbar erwiesen haben. In den Fällen, wo die Untersuchungsmethoden des Arzneibuches geändert und andere, einfachere Verfahren aufgenommen sind, ist auf die betr. Literaturstelle verwiesen.

Die chemischen Prüfungen der Arzneistoffe haben in der Regel einen dreifachen Zweck. Zunächst wird die Identität des zu prüfenden Stoffes festgestellt — Identitätsreaktion; so muß z. B. Salzsäure mit Silbernitrat den weißen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag von Chlorsilber geben und beim Erwärmen mit Braunstein Chlor entwickeln. Andere Reaktionen bezwecken den Nachweis einer Verunreinigung, Verwechslung oder auch Verfälschung; durch die Reaktion mit Zinnchlorür (S. 22) findet man z. B. in der Salzsäure noch die geringsten Spuren Arsen; durch die Reaktion mit Kaliumdichromat im Santonin etwa damit verwechselltes Strychnin (s. Bd. II, S. 120). Drittens endlich bezwecken weitere Methoden, die Gehaltsbestimmungen, die quantitative Bestimmung der wirksamen Bestandteile, so z. B. die Reaktion mit Natriumbisulfit beim Zimtöl (S. 35) die Bestimmung des Zimtaldehyds.

In vielen Arzneistoffen sind gewisse, an und für sich harmlose Verunreinigungen, welche häufig durch die technische Darstellung hineingelangen, in geringen Mengen zugelassen. So darf z. B. Ferrolactat in salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff höchstens opalisierend getrübt werden, es darf also Spuren von Ferrilactat enthalten (s. S. 22); oder, 20 cem Essig sollen nach dem Vermischen mit 0,5 cem Bariumnitratlösung und 1 cem  $\frac{1}{10}$  n-Silbernitratlösung ein Filtrat geben, das weder durch Bariumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung verändert wird; in diesem Falle ist also bestimmt, daß eine Verunreinigung des Essigs durch Chloride und Sulfate eine bestimmte Maximalgrenze nicht überschreiten darf.

Bei der Prüfung eines Arzneimittels hat man dieses, je nach seiner Natur, zunächst nach seiner äußeren Beschaffenheit — Aussehen, Farbe, Geruch, Krystallform u. ä. — zu beurteilen, wobei man unter Umständen sich einer Lupe oder des Mikroskops bedient, z. B. bei vielen Drogen; Hydrargyrum chloratum vapore paratum soll bei 100facher Vergrößerung nur vereinzelte Kryställchen zeigen (Unterschied von dem Hydrargyrum chloratum laevigatum, das in seiner ganzen Masse deutlich krystallinisch ist).

Die für die einzelnen Arzneistoffe vorgeschriebenen, für dieses Buch in Betracht kommenden Prüfungsmethoden lassen sich einteilen in physikalische und in chemische. Zu ersteren zählen:

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes,
2. „ „ „ Schmelzpunktes,
3. „ „ „ Erstarrungspunktes,
4. „ „ „ Siedepunktes,
5. „ „ „ Drehungsvermögens,
6. „ „ „ der Löslichkeit.

Die chemischen Prüfungsmethoden zerfallen in qualitative und in quantitative Methoden, wovon letztere wieder als gewichtsanalytische und als maßanalytische unterschieden werden können.

Alle Untersuchungen sind an Durchschnittsproben vorzunehmen, die durch sorgfältiges Mischen der Gesamtmenge des zu untersuchenden Arzneimittels hergestellt wurden. Die qualitativen chemischen Untersuchungen sind, soweit nichts anderes bestimmt ist, in Proberöhren von etwa 20 mm Weite und, soweit im Einzelfall keine andere Vorschrift gegeben ist, mit 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit oder Lösung auszuführen. Unter Zimmertemperatur versteht das Arzneibuch eine Temperatur von 15 bis 20° C.

Als nicht wägbarer Rückstand, der beim Verdunsten, Verdampfen oder Verbrennen eines Stoffes hinterbleibt, soll nach dem Arzneibuch eine Menge betrachtet werden, die kleiner ist als 0,001 g.

Allen stöchiometrischen Rechnungen sind im Arzneibuch wie auch in diesem Buch die von der Internationalen Atomgewichtskommission für 1910 angenommenen Atomgewichte zugrunde gelegt (Tabelle s. S. 111).

## Physikalische Prüfungsmethoden.

### 1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Das spezifische Gewicht wird in der Apotheke von festen oder flüssigen Körpern und von Lösungen bestimmt. Während man in der Physik als Einheit für dasselbe das Gramm (g) nimmt, also das Gewicht von 1 cm Wasser bei 4° C, gelten die Angaben über das spezifische Gewicht im Arzneibuch, sofern nichts anderes angegeben ist, für die Temperatur von 15° C und sind, wenn nichts anderes erwähnt ist, bezogen auf destilliertes Wasser von 15° C als Einheit<sup>1)</sup>. Wird die Bestimmung bei einer anderen Temperatur vorgenommen, ist für einige Stoffe das spezifische Gewicht nach der dem Arzneibuch beigegebenen Tabelle<sup>2)</sup> auf diese Temperatur umzurechnen.

a) Spezifisches Gewicht von Flüssigkeiten. Die Bestimmung geschieht mit Hilfe der Volumenaräometer, der Pyknometer oder der Mohr-Westphalschen, sog. spezifischen Wage. Die Bestimmung mittelst der Volumenaräometer und der spezifischen Wage beruht auf dem Archimedischen Prinzip, wonach jeder in einer Flüssigkeit schwimmende Körper so viel Flüssigkeit verdrängt, als er selbst wiegt. Die Volumenaräometer sind so eingerichtet, daß sie auf ihrer Skala entweder das spezifische Gewicht oder direkt den Gehalt an irgendeinem in Lösung befindlichen Stoff angeben. So geben die Alkoholometer nach Richter an, wieviel Gewichtsprozent Alkohol, die nach Tralles, wieviel Volumenprozent Alkohol in dem „gewogenen“ Alkohol vorhanden sind. Bei der spezifischen Wage liest man, nach Herstellung des Gleichgewichtes durch die Reiter, das spezifische Gewicht an dem Wagebalken ab. Beide Arten von Instrumenten gestatten eine Bestimmung bis zu einer Einheit der 3., bisweilen der 4. Dezimalstelle.

Genauer sind die Pyknometer, kleine Flaschen, die bis zu einer Marke an dem engen Halse eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter, 10, 25 oder 50, enthalten. Das Gewicht der Kubikzentimeter Flüssigkeit dividiert durch das Gewicht

<sup>1)</sup> Arzneibuch S. XXVI.

<sup>2)</sup> Arzneibuch S. 605—607.

der Kubikzentimeter Wasser ergibt das spezifische Gewicht. Faßt z. B. ein Pyknometer von 50 ccm Inhalt bis zur Marke 55,655 g Salzsäure, so ist das spezifische Gewicht dieser

$$= \frac{55,655}{50} = 1,1131.$$

Sehr bequem ist das Pyknometer nach Aubry; es hat nicht eine Marke, sondern sein Hals ist durch eine Skala in z. B. 30 Teile eingeteilt; faßt es z. B. bis zur unteren Marke 25,007 g Wasser, bis zur obersten 25,289 g, so entspricht jeder Raum zwischen zwei Marken

$$\frac{25,289 - 25,007}{30} = 0,0094 \text{ g}$$

Wasser. Man erspart dadurch das namentlich bei Säuren oft recht schwierige Einfüllen bis genau zu einer bestimmten Marke.

Faßt z. B. das obige Aubry'sche Pyknometer bis zum 10. Teilstrich 28,355 g Salzsäure, so ist das spezifische Gewicht derselben, da die Menge Wasser, die es bis zu diesem Teilstrich faßt,  $25,007 + 10 \cdot 0,0094 = 25,101$  g beträgt,

$$\frac{28,355}{25,101} = 1,1297.$$

Die Grammenflaschen, eine ältere Art von Pyknometer, werden nicht bis zu einer Marke, sondern vollständig mit der zu wägenden Flüssigkeit angefüllt. Zur Vereinfachung der Wägung ist ihnen in der Regel ein ihrem Eigengewicht gleich schweres Gewichtsstück beigegeben.

Bei Benutzung einer analytischen Wage kann man mit einem Pyknometer das spezifische Gewicht bis zu einer Einheit der 5. Dezimale bestimmen.

Das spezifische Gewicht mancher dickflüssiger Arzneimittel (Bals. peruvianum 1,145—1,158) läßt sich nach den obigen Methoden nur schwer bestimmen. In diesem Fall stellt man sich zwei Kochsalzlösungen her, deren spezifische Gewichte gleich sind den spezifischen Gewichten, die für die betr. Flüssigkeit als Grenzzahlen angegeben sind. Eine Lösung von Chlornatrium, 19,2 g zu 100 g Lösung, hat das spez. Gew. 1,145, eine Lösung von 20,8 g Chlornatrium zu 100 g Gesamtlösung hat das spez. Gew. 1,158<sup>1)</sup>. Auf der leichteren Lösung darf ein Tropfen des Balsams nicht schwim-

<sup>1)</sup> Die Zahlen sind dem Kommentar zum Arzneibuch von Anselmino und Gilg entnommen.

men, er darf höchstens darin schweben oder muß darin unter-sinken; in der schwereren Lösung darf der Balsam nicht unter-sinken, er darf höchstens darin schweben oder muß darauf schwimmen.

### Verdünnung einer Lösung von bestimmtem spezifischen Ge-wicht auf ein anderes spezifisches Gewicht.

Es ist eine im Apothekenlaboratorium häufig zu lösende Aufgabe, eine Lösung von bestimmtem spezifischen Gewicht durch Zusatz einer anderen Flüssigkeit auf ein bestimmtes anderes spezifisches Gewicht zu bringen. Die Verdünnungs-formel heißt  $x = \frac{p s_2 (s - s_1)}{s (s_1 - s_2)}$ ; in dieser Formel bedeutet:

$p$  = bekanntes Gewicht der zu verdünnenden Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht  $s$ ;

$x$  = gesuchtes Gewicht der zuzusetzenden Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht  $s_2$ ;

$s_1$  = spezifisches Gewicht der fertigen Verdünnung.

Beispiel. 3kg Liquor Kalii carbonici vom spez. Gew. 1,400 sollen mit Wasser auf das richtige spez. Gew. 1,336 eingestellt werden; wieviel Wasser ist hierzu nötig? Nach obiger Formel berechnet sich ( $s_2$  ist in diesem Fall = 1)

$$x = \frac{3(1,400 - 1,336)}{1,400(1,336 - 1,000)}$$

$$x = 0,408 \text{ kg.}$$

Sehr oft treten bei solchen Verdünnungen Volumenänderungen ein; es empfiehlt sich deshalb, einen kleinen Teil der zuzusetzenden Menge Flüssigkeit zurückzubehalten und von der zuerst ungefähr richtig erhaltenen Verdünnung nochmals das spezifische Gewicht zu nehmen. Durch eine nochmalige Rechnung findet man dann genau das Gewicht der noch fehlenden Menge der Verdünnungsflüssigkeit.

b) Spezifisches Gewicht von festen Körpern. Diese Bestimmung ist nur bei wenigen Substanzen auszu-führen, wie Cera alba, Cera flava und Cetaceum. Man ver-fährt z. B. bei Wachs so, daß man in einem kleinen Porzellan-schälchen 2—3 g davon auf dem Wasserbad schmilzt und in Weingeist von 30—35° tropft. Den Ausguß der Schale hält man zweckmäßig 1 cm über die Oberfläche des Wein-geistes. Die kleinen Wachskugeln, die keine Luft einschließen

dürfen, läßt man nach dem Abtrocknen mit Filtrierpapier zur völligen Abkühlung 24 Stunden liegen und bringt sie dann in eine Mischung von 2 T. Spiritus und 7 T. Wasser von 15° C. Sinken sie darin unter, gibt man vorsichtig Wasser hinzu, bis sie in der Flüssigkeit schweben; schwimmen sie dagegen oben, gibt man Spiritus hinzu, bis sie in der Flüssigkeit schweben. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts der Spiritus-Wassermischung ergibt dann auch direkt das spezifische Gewicht des Wachses.

### Spezifische Gewichte von Stoffen des Deutschen Arzneibuches.

Acetum scillae . . . .	1,020—1,025	Liq. Ammon. caust. . .	0,959—0,960
Acid. aceticum . . .	höchstens 1,064	Cresoli sap. . . . .	1,038—1,041
" dil. . . . .	1,041	Ferri album. . . . .	0,986—0,990
" carbol. liq. . . . .	1,068—1,071	" oxychlor. . . . .	
" formicum . . . . .	1,061—1,064	dialysati . . . . .	1,043—1,047
" hydrochloric. . . .	1,126—1,127	" sesquichl. . . . .	1,280—1,282
" dil. . . . .	1,061—1,063	" Kali caust. . . . .	1,138—1,140
" lacticum . . . . .	1,210—1,220	" Kalii acetici . . . .	1,176—1,180
" nitricum . . . . .	1,149—1,152	" carbon. . . . .	1,334—1,338
" crud. . . . .	1,380—1,400	" Natri caust. . . . .	1,168—1,172
" fumans mind. . . .	1,486	" Natrii silicii . . . .	1,300—1,400
" phosphoric. . . . .	1,153—1,155	" Plumbi subacetici . .	1,235—1,240
" sulfuric. . . . .	1,836—1,841	Mel. depur. . . . .	1,340
" crud. nicht unter .	1,825	Mixt. sulfur. acida . .	0,990—1,002
" dil. . . . .	1,109—1,114	Ol. Amygdal. . . . .	0,915—0,920
" . . . . .	0,720	" Anisi (20°) . . . . .	0,980—0,990
Aether . . . . .	0,902—0,906	" Arachidis . . . . .	0,916—0,921
" aceticus . . . . .	1,453—1,457	" Calami . . . . .	0,960—0,970
" bromatus . . . . .	0,796—0,797	" Carvi . . . . .	0,907—0,915
Alcohol absolutus . .	0,815—0,820	" Caryophyll. . . . .	1,044—1,070
Amylenum hydratum .	0,875—0,885	" Cinnam. . . . .	1,023—1,040
Amylum nitrosus . . .	0,970—0,980	" Citri . . . . .	0,857—0,861
Aqua amygdal. am. . .	0,980—0,990	" Crotonis . . . . .	0,940—0,960
" peruv. . . . .	1,145—1,158	" Foeniculi . . . . .	0,965—0,975
Benzaldehyd . . . . .	1,046—1,050	" Jecor. As. . . . .	0,924—0,932
Benzin. petrolei . . . .	0,666—0,686	" Juniperi . . . . .	0,860—0,880
Bromoform. . . . .	2,829—2,833	" Lavandulae . . . . .	0,882—0,895
Bromum . . . . .	etwa 3,1	" Lini . . . . .	0,930—0,940
Cera alba . . . . .	0,968—0,973	" Macidis . . . . .	0,870—0,930
" flava . . . . .	0,960—0,970	" Menthae pip. . . . .	0,900—0,910
Cetaceum . . . . .	0,940—0,945	" Olivar. . . . .	0,915—0,918
Chloroform. . . . .	1,485—1,489	" Ricini . . . . .	0,950—0,970
Formaldehyd. sol. . . .	1,079—1,081	" Rosae (30°) . . . . .	0,849—0,863
Glycerin . . . . .	1,225—1,235	" Rosmarini. . . . .	0,900—0,920
Hydrargyrum . . . . .	13,56	" Santali . . . . .	0,973—0,985
Kreosotum . . . . .	nicht unter 1,080	" Sesami. . . . .	0,921—0,924
Liq. Alum. acet. . . . .	1,044—1,048	" Sinapis . . . . .	1,022—1,025
" tart. . . . .	1,260—1,263	" Terebinth. . . . .	0,860—0,877
" Ammon. anis. . . .	0,866—0,870	" rectif. . . . .	0,860—0,870

Ol. Thymi . . . . .	nicht unter 0,900
Paraffin. liq. . . . .	mind. 0,885
Paraldehyd . . . . .	0,998—1,000
Spiritus . . . . .	0,830—0,834
„ aethereus . . . . .	0,805—0,809
„ Aetheris . . . . .	
„ nitrosi . . . . .	0,840—0,850
„ Angel. comp. . . . .	0,885—0,895
„ camphor. . . . .	0,885—0,889
„ dilut. . . . .	0,892—0,896
„ Formicar. . . . .	0,894—0,898
„ Juniperi . . . . .	0,885—0,895
„ Lavand. . . . .	0,885—0,895
„ Meliss. comp. . . . .	0,885—0,895
„ Menth. pip. . . . .	0,836—0,840

Spiritus saponat. . . . .	0,925—0,935
„ sinapis . . . . .	0,833—0,837
Tinet. Jodi . . . . .	0,902—0,906

## Spezifische Gewichte von Reagenzien.

Amylalkohol. . . . .	0,814
Benzol . . . . .	0,880—0,890
Cedernöl . . . . .	0,945—0,960
Kanadabalsam . . . . .	0,998
Methylalkohol . . . . .	0,798
Petroläther . . . . .	0,650—0,660
Salzsäure, rauch. . . . .	1,190
Schwefelkohlenstoff . . . . .	1,272

2. Bestimmung des Schmelzpunktes<sup>1)</sup>.

Der Schmelzpunkt ist die Temperatur, bei der ein fester Körper in den flüssigen Aggregatzustand übergeht. Nur chemisch einheitliche Körper haben einen scharfen Schmelzpunkt, z. B. Antifebrin 113,5°; Substanzen, die aus einem Gemisch von verschiedenen Körpern bestehen, schmelzen nicht scharf, sondern meistens innerhalb einiger Grade, z. B. Adeps suillus bei 36 bis 46°. Schon durch Spuren von Verunreinigungen oder Feuchtigkeit wird der Schmelzpunkt erheblich heruntergedrückt, weshalb man die betr. Substanz vorher fein zerreibt und 1 Tag lang im Exsiccator trocknet. Zur Ausführung der Bestimmung, die, je nachdem es sich um Wachs, Fett oder eine andere Substanz handelt, verschieden ist, verfährt man in folgender Weise:

a) Zur Bestimmung des Schmelzpunktes nicht fettähnlicher Substanzen zerreibt man zunächst etwa 0,05—0,1 g derselben auf einem Uhrglas sehr fein und läßt dann Uhrglas mit Inhalt 24 Stunden lang im Exsiccator

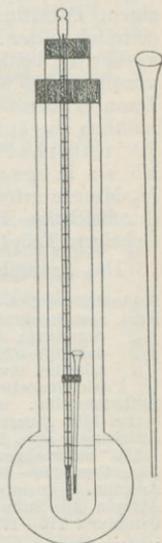


Fig. 1.

<sup>1)</sup> Vgl. G. Frerichs und E. Mannheim, Die Prüfung der Arzneimittel nach dem Deutschen Arzneibuch. Apotheker-Zeitung 1911, Nr. 53.

über Schwefelsäure oder Chlorcalcium stehen. Dann schabt man mit dem offenen Ende des Schmelzpunktröhrchens (Fig. s. S. 11)<sup>1)</sup> etwas von der Substanz ab und bringt diese kleine Menge durch leichtes Aufklopfen auf den Tisch in den unteren Raum des Röhrchens; die Substanz soll hier eine etwa 3 mm hohe Schicht bilden. Das Röhrchen verbindet man durch ein Stückchen Gummischlauch oder einen Metallhalter so mit dem Thermometer, daß Substanz und Quecksilberkugel sich in gleicher Höhe befinden. Darauf wird das Ganze in das innere Rohr des Schmelzpunktapparates gebracht, das eine 5 cm hohe Schicht von Paraffinum liquidum (nicht Schwefelsäure, vgl. S. 15) enthält; das offene Ende des Röhrchens muß aus dem Paraffin herausragen; die Kugel des Apparates füllt man ebenfalls mit flüssigem Paraffin. Die zu untersuchende Substanz soll sich ziemlich in der Mitte der Kugel befinden. Man vergesse nicht, vorher die beiden Korke mit senkrechten Einschnitten so zu versehen, daß während des Erhitzens die Luft austreten kann. Dann erwärmt man ohne Anwendung eines Drahtnetzes allmählich die äußere Kugel und steigert die Temperatur von 10° unterhalb des zu erwartenden Schmelzpunktes ab so langsam, daß zur Erhöhung um 1° mindestens  $\frac{1}{2}$  Minute erforderlich ist. Die Temperatur, bei der die undurchsichtige Substanz durchsichtig wird und zu durchsichtigen Tröpfchen zusammenfließt, ist der Schmelzpunkt.

Das Arzneibuch verlangt folgende Schmelzpunkte:

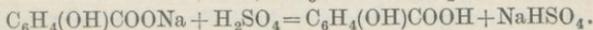
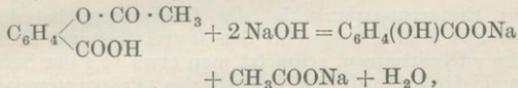
Acetanilidum 113—114°.	Chloral. formamidat. 114—115°.
Acid. acetylosalicyl. etwa 135° <sup>1)</sup> .	„ hydratum 53° (bei 49° Zusammensintern).
„ camphoric. 186°.	„ cocain. mur. 183°.
„ diaethylbarbitur. 190—191°.	Coffeinum 234—235°.
„ salicylic. etwa 157°.	Dimethylmorphinum mur. etwa
„ trichloracetic. etwa 55°.	230°.
Aethylmorphin. mur. 122—123°	Dimethylparaaminobenzaldehyd
(bei 119° Zusammensintern).	73°.
Agaricinum etwa 140° (vorher bei	Guajacol. carbon. 86—88°.
100° zu trocknen).	Homatropin. hydrobrom. etwa 214°.
Anaesthesin 90—91°.	Hydrastinin. hydrochlor. etwa 210°.
Arecolin. hydrobrom. 170—171°.	Jodoform. etwa 120°.
Atropin (aus Sulfat) <sup>2)</sup> 115,5°.	Lactylphenetid. 117—118°.
Camphora 175—179°.	

<sup>1)</sup> Röhrchen dieser Form, sowie auch alle anderen in diesem Buche angegebenen sonstigen Apparate sind, genau nach Abbildung und Vorschrift, zu haben bei C. Gerhardt, Fabrik und Lager chem. Instrumenten, in Bonn.

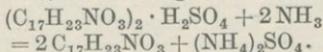
Mentholum 44°.  
 Methylsulfonal. 76°.  
 Naphthalin 80°.  
 Naphthol 122°.  
 Novocain 156°.  
 Phenacetin. 134—135°.  
 Phenolphthalein etwa 260°.  
 Phenyl salicyl. etwa 42°.  
 Phloroglucin bei langsamem Erhitzen 200—209°, wasserfrei 217 bis 219°.  
 Phosphor 44° (mit H<sub>2</sub>O überschichtet).  
 Physostigmin. salicyl. etwa 180°.  
 Pikrinsäure 122,5° (Vorsicht!).  
 Pilocarpin. mur. etwa 200°.  
 Pyramidon 108°.

Pyrazolonum phenyldimethyl. 110—112°.  
 Pyrazolonum phenyldimethyl. salicyl. 91—92°.  
 Pyrogallol 131—132°.  
 Resorcin 110—111°.  
 Santonin 170°.  
 Scopolamin. hydrobrom. etwa 190°.  
 Stovaine 175°.  
 Sulfonal 125—126°.  
 Tannoform etwa 230° unter Zusammensintern.  
 Terpinhydrat 116°, nach Abgabe des Wassers bei 102°.  
 Theophyllin 264—265°.  
 Tropacocain. mur. 271°.

1. 0,5 g Acetylsalicylsäure werden mit 10 cem Natronlauge 2—3 Minuten lang gekocht; nach dem Erkalten fügt man verdünnte Schwefelsäure im Überschuß (ca. 15 cem) hinzu; die sich ausscheidende Salicylsäure wird auf einem glatten Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet; ihr Schmelzpunkt soll bei 157° liegen.



2. 0,1—0,2 g Atropinsulfat werden in 6—8 cem Wasser gelöst und mit Ammoniak im Überschuß (etwa 10 Tropfen) versetzt; das ausgeschiedene, nach einiger Zeit fest gewordene Atropin wird auf einem glatten Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.



b) Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Wachs, Fett und fettähnlichen Stoffen schmelzt man 1—2 g der Substanz auf einem Uhrglas auf dem Wasserbad. Dann taucht man das weitere Ende des U-förmigen Schmelzpunktröhrchens (s. Fig. 2), das man vorher in der Bunsenflamme etwas angewärmt hat, in die Flüssigkeit ein, wodurch eine kleine Menge, 1 Tropfen, sich aufsaugt; man stellt dann das Röhrchen in den Trockenschrank; hat sich die Substanz zum großen



Fig. 2.

Teil im unteren Ende des Röhrchens angesammelt, läßt man das Röhrchen 2 Stunden auf Eis oder 24 Stunden im Keller sich abkühlen. Man befestigt sodann das Röhrchen, wie oben, an einem Thermometer, taucht beide in ein mit Wasser (Zusatz von Glycerin ist nicht nötig) halb gefülltes Becherglas (150 ccm Inhalt) und erhitzt das auf dem Drahtnetz stehende Becherglas sehr langsam, bis die Substanz klar und durchsichtig ist; die dann abgelesene Temperatur ist der Schmelzpunkt. Während des Erwärmens rührt man das Wasser mit einem Glasstab um.

Das Arzneibuch verlangt für:

Adeps lanae anhydric. etwa 40°	Ol. cacao . . . . .	30—34°
„ suillus . . . . . 36—46°	Paraffin. solid. . . . .	68—72°
Cera alba. . . . . 64—65°	Seb. ovile . . . . .	45—50°
„ flava . . . . . 63,5—64,5°	Vaselin alb. . . . .	35—40°
Cetaceum . . . . . 45—54°	„ flav. . . . .	35—40°

### 3. Bestimmung des Erstarrungspunktes.

Der Erstarrungspunkt ist die Temperatur, bei der ein Körper aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Um ihn zu bestimmen, schmelzt man etwa 10 g der Substanz in einem dickwandigen Reagensglas (Präparatenglas) bei möglichst niedriger Temperatur durch Eintauchen in warmes Wasser. Sodann befestigt man mit Hilfe eines Korkstopfens in dem Rohr ein Thermometer so, daß die Kugel desselben mitten in der Flüssigkeit sich befindet. Dann bringt man das Glasrohr in Wasser (bei Acid. acetic. und Paraldehyd in Eiswasser), dessen Temperatur etwa 5° niedriger ist als der betr. Erstarrungspunkt, und wartet so lange, bis die Temperatur 2° unter dem Erstarrungspunkt steht. Rührt man die so unterkühlte Flüssigkeit jetzt mit dem Thermometer um oder wirft man einen kleinen Krystall der betr. Substanz hinein, erstarrt die Flüssigkeit fast augenblicklich, wobei das Thermometer steigt. Die höchste Temperatur, die das Thermometer während des Erstarrens anzeigt, ist der Erstarrungspunkt. Er wird im Arzneibuch bei folgenden Substanzen bestimmt:

Acid. aceticum nicht unter 9,5°.	Ol. anisi 15—19°.
„ carbolicum 39—41°.	Paraldehyd 6—7°.
Bromoformium 5—6°.	Thymolum 49—50°.

#### 4. Bestimmung des Siedepunktes.

Zur Bestimmung des Siedepunktes kommen zwei verschiedene Verfahren zur Anwendung.

a) Soll durch die Untersuchung lediglich die Identität eines Arzneimittels festgestellt werden, so bedient man sich des zur Bestimmung des Schmelzpunktes beschriebenen Apparates (Fig. 3), indem man an dem Thermometer in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, ein ca. 6—8 cm langes, dünnwandiges, an einem Ende zugeschmolzenes Glasröhrchen von 3 mm lichter Weite befestigt und in dieses 1—2 Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit, sowie — zur Verhütung des Siedeverzuges — ein unten offenes Capillarröhrchen gibt, das in einer Entfernung von 2 mm vom eintauchenden Ende eine zugeschmolzene Stelle besitzt. Man verfährt alsdann weiter wie bei der Bestimmung des Schmelzpunktes (S. 12; auch hier nimmt man statt der Schwefelsäure besser Paraffinum liquidum, da Schwefelsäure bei hoher Temperatur mit den Dämpfen der zu untersuchenden Substanzen sich braun bis schwarz färbt, wodurch die Beobachtung erschwert, häufig unmöglich gemacht wird). Die Temperatur, bei der aus der Flüssigkeit eine ununterbrochene Reihe von Bläschen aufzusteigen beginnt, ist als der Siedepunkt anzusehen (Verfahren von Siwoloboff).

Dieses Verfahren gibt namentlich bei niedrig siedenden Flüssigkeiten (Äther u. ä.) keine sehr genauen Resultate. Man bedient sich deshalb zweckmäßiger des folgenden, von G. Frerichs<sup>1)</sup> angegebenen Verfahrens: Bestimmung des Siedepunktes am Rückflußkühler. Man bringt in den Apparat<sup>2)</sup> 100 ccm der Flüssigkeit (bis zur Marke), befestigt in dem Hals des weiten Gefäßes mit einem Korkstopfen das Thermometer so, daß die Kugel sich mitten in dem leeren Raum befindet, und setzt auf den Hals des Ansatzes einen kleinen Rückflußkühler. Zur Verhütung des Siedeverzuges gibt man in die Flüssigkeit einige wenige Sandkörnchen.



Fig. 3.

<sup>1)</sup> G. Frerichs, Untersuchung von Arzneimitteln nach dem Deutschen Arzneibuch, 5. Ausg.; S. 6.

<sup>2)</sup> D. R. G.-M. angemeldet; s. Fig. 4, S. 16.

Dann taucht man den Apparat bei niedrig siedenden Flüssigkeiten ( $80^{\circ}$  und weniger) in ein 300—400 ccm fassendes Becherglas mit Wasser und erhitzt auf dem Drahtnetz, so daß die Temperatur des Wassers etwa  $10$ — $15^{\circ}$

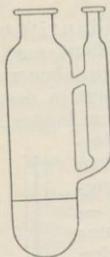


Fig. 4.

höher ist als der Siedepunkt der betr. Flüssigkeit. Die höchste Temperatur, die das Thermometer angibt, ist der Siedepunkt. Für Flüssigkeiten, deren Siedepunkt über  $80^{\circ}$  liegt, verwendet man als Badflüssigkeit statt Wasser flüssiges Paraffin.

b) Soll durch die Bestimmung des Siedepunktes der Reinheitsgrad eines Stoffes festgestellt werden, so sind 100 g oder 100 ccm des Stoffes aus einem Siedekölbchen von 150 ccm Rauminhalt zu destillieren. Das Quecksilbergefäß des Thermometers befindet sich 1 cm unterhalb des Abflußrohres. Zur Verhütung des Siedeverzuges gibt man vor Beginn des Erhitzens ein Stückchen von einem Tonscherben oder ein paar Sandkörnchen in den Kolben. Fast die gesamte Flüssigkeit muß innerhalb der im

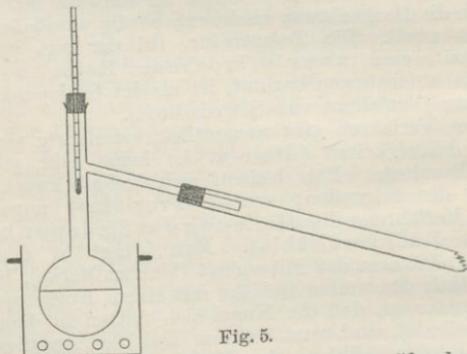


Fig. 5.

Einzelfall aufgestellten Temperaturgrenze überdestillieren; Vorlauf und Rückstand dürfen nur ganz gering sein.

Bei Flüssigkeiten, deren Siedepunkt bei  $100^{\circ}$  oder tiefer liegt, kann man als Badflüssigkeit flüssiges Paraffin (bei  $80^{\circ}$  und niedriger siedenden auch Wasser) nehmen; als Kühler

nimmt man einen Liebigschen Kühler, der durch Wasser gekühlt wird. Liegt der Siedepunkt über  $100^{\circ}$  (Terpentinöl u. a.), erhitzt man im Luftbad; siehe Figur 5, Seite 16; der Boden des Kölbchens befinde sich 1 cm über dem Boden des Luftbades; als Kühler nimmt man hierbei ein 1 cm weites, 80 cm langes Glasrohr, das man mit einem Korkstopfen an dem Abflußrohr des Kolbens befestigt.

Das Arzneibuch verlangt folgende Siedepunkte:

Acidum carbolicum 178—182°.	Kreosotum, zum größten Teil bei 200—220°.
„ trichloroaceticum etwa 195°.	Ol. terebinth., die Hauptmenge bei 155—165°. <sup>38</sup>
Aether 35°.	„ rectif. 155—162°.
„ aceticus 74—77°.	„ Paraffin. liq. nicht unter 360°.
„ bromatus 38—40°.	Paraldehyd 123—125°.
„ chloratus 12—12,5°.	
Alcohol absolutus 78—79°.	
Amylenum hydratum 99—103°.	
Amylium nitrosum 95—97°.	
Benzaldehyd 177—179°.	
Benzinum petrolei zum größten Teil zwischen 50—75°.	
Bromoform, 90 Vol.-% sollen bei 148—150° destillieren.	
Chloroform 60—62°.	
Cresol. crudum, 92 Gew.-% sollen bei 199—204° destillieren.	

#### Reagenzien:

Amylalkohol 129—131°.
Anilin 183°.
Benzol 80—82°.
Methylalkohol 65—68°.
Petroläther 40—60°.
Schwefelkohlenstoff 46°.
Xylol 140°.

## 5. Bestimmung des optischen Drehungsvermögens.

Die im Arzneibuch enthaltenen Angaben über die Drehung des polarisierten Lichtstrahls beziehen sich auf Natriumlicht und, wenn nichts anderes angegeben ist, auf eine Temperatur von  $20^{\circ}$ . Bei den ätherischen Ölen handelt es sich um den unmittelbar abgelesenen Drehungswinkel im 100-mm-Rohr,  $\alpha_{D20}$ ; bei Campher, Camphersäure, Scopolaminhydrobromid und Zucker um die spezifische Drehung,  $[\alpha]_D$ .

Die Größe des durch eine optisch-aktive Substanz bewirkten Drehungswinkels hängt ab:

1. von der Wellenlänge des polarisierten Lichtes; das Arzneibuch schreibt überall Natriumlicht vor;
2. von der Länge der durchstrahlten Schicht, und zwar ist die Ablenkung der Länge der durchstrahlten Schicht gerade proportional (Biot); Einheit der Länge ist das Dezimeter;
3. von der Temperatur; bei einzelnen Stoffen (z. B. Rohrzucker) ist diese Beeinflussung sehr minimal, bei anderen

(Citronenöl) erheblich; die vom Arzneibuch vorgeschriebenen Temperaturen halte man möglichst genau ein;

4. bei Lösungen aktiver Substanzen von der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration der Lösung.

Die spezifische Drehung  $[\alpha]$  gibt an, um wieviel Grad die Ebene des polarisierten Lichtes abgelenkt wird, wenn das polarisierte Licht bei  $0^\circ$  eine 1 dm lange Schicht des Körpers oder der Lösung durchstrahlt, die in 1 cem 1 g drehende Substanz enthält.

Für flüssige, aktive Körper, z. B. Terpentinöl, ist:

$$(1) \quad [\alpha]_{D20^\circ} = \frac{\alpha}{l \cdot d};$$

in dieser Formel bezeichnet:

$\alpha$  den direkt abgelesenen Winkel,

$l$  die Länge der durchstrahlten Schicht in Dezimetern,

$d$  das spezifische Gewicht, bezogen auf Wasser = 1.

Für feste, aktive Körper, die in einem inaktiven Lösungsmittel gelöst sind, ist:

$$(2) \quad [\alpha]_{D20^\circ} = \frac{100 \alpha}{l d p};$$

in dieser Formel ist:

$p$  = Gramm Substanz, gelöst zu 100 g Lösung;

$$(3) \quad [\alpha]_{D20^\circ} = \frac{100 \alpha}{l c};$$

in dieser Formel ist:

$c = d p$  = Gramm Substanz, gelöst zu 100 cem Lösung.

In der Praxis verfährt man zur Bestimmung der Drehung bei Lösungen fester aktiver Substanzen am bequemsten nach (3). Beim Campher z. B. schreibt das Arzneibuch, daß für eine 20proz. Lösung in absolutem Alkohol  $[\alpha]_{D20^\circ} = +44,22^\circ$  ist. Um zu sehen, ob Campher dieser Anforderung entspricht, löse man 20 g Campher in absolutem Alkohol zu 100 cem Gesamtlösung auf — man erspart so die Ermittlung des spezifischen Gewichts (vgl. S. 19) — und bestimme den Drehungswinkel dieser Lösung im 1-dem-Rohr.

Nach Formel (3) ist

$$[\alpha]_{D20^\circ} = \frac{100 \alpha}{l \cdot c};$$

setzt man die bekannten Werte ein, für  $[\alpha]_{D20^\circ} 44,22^\circ$ , für

$l = 1$ , für  $c = 20$ , so erhält man  $\alpha = \frac{44,22^\circ \cdot 20}{100} = 8,844^\circ$ .

Löst man, wie das Arzneibuch es verlangt, 20 g Campher in absolutem Alkohol zu 100 g Gesamtlösung (nicht zu 100 ccm), so erhält man nach Formel (2)

$$44,22^\circ = \frac{100 \alpha}{l d p},$$

$$\alpha = \frac{44,22^\circ \cdot d \cdot 20}{100} = 8,844^\circ \cdot d.$$

Bei dieser Art der Ausführung ist man aber genötigt, das spezifische Gewicht  $d$  der Lösung zu bestimmen, um  $\alpha$  berechnen zu können.

Die meist gebrauchten Polarisationsapparate gestatten eine Genauigkeit der Ablesung nur bis zur 2., oft nur bis zur 1. Dezimalstelle. Ganz genau so prüft man, unter Beobachtung der vom Arzneibuch vorgeschriebenen Lösungsbedingungen, Camphersäure, Scopolaminhydrobromid, Saccharum.

Im Arzneibuch ist die optische Drehung angegeben bei:

Oleum Anisi $\alpha_{D20^\circ}$ bis $-2^\circ$ .	Oleum Terebinthinae, je nach der Herkunft dreht es rechts oder links, vgl. Bd. II, S. 140, $\alpha_{D20^\circ} + 15^\circ$ bis $-40^\circ$ .
„ Calami $\alpha_{D20^\circ} + 9^\circ$ bis $+31^\circ$ .	Acid. camphoric., für eine 15 proz. Lösung in absol. Alkohol ist $[\alpha]_{D20^\circ} = +47,35^\circ$ .
„ Carvi $\alpha_{D20^\circ} + 70^\circ$ bis $+80^\circ$ .	Camphora, für eine 20 proz. Lösung in absol. Alkohol ist $[\alpha]_{D20^\circ} = +44,22^\circ$ .
„ Caryophyll. $\alpha_{D20^\circ}$ bis $-1,25^\circ$ .	Saccharum, das Drehungsvermögen der 10 proz. wässrigen Lösung beträgt $[\alpha]_{D20^\circ} = +66,496^\circ$ .
„ Cinnam. $\alpha_{D20^\circ}$ bis $-1^\circ$ .	Scopolamin. hydrobrom., das Drehungsvermögen der 5 proz. wässrigen Lösung, berechnet auf wasserfreies Salz, beträgt $[\alpha]_{D15^\circ} = -24^\circ 45'$ .
„ Citri $\alpha_{D20^\circ} + 58^\circ$ bis $+65^\circ$ .	
„ Foeniculi $\alpha_{D26^\circ} + 12^\circ$ bis $+24^\circ$ .	
„ Lavandulae $\alpha_{D20^\circ} - 3^\circ$ bis $-9^\circ$ .	
„ Macidis $\alpha_{D20^\circ} + 7^\circ$ bis $+30^\circ$ .	
„ Menthae pip. $\alpha_{D20^\circ} - 25^\circ$ bis $-30^\circ$ .	
„ Rosae $\alpha_{D20^\circ} - 1^\circ$ bis $-3^\circ$ .	
„ Santali $\alpha_{D20^\circ} - 16^\circ$ bis $-20^\circ$ .	

## 6. Bestimmung der Löslichkeit.

Um von einer Substanz, z. B. von Tannin, die Löslichkeit zu bestimmen, übergießt man die fein gepulverte Substanz mit der vorgeschriebenen Menge des Lösungsmittels, bei Tannin z. B. 2 g mit 2 g Wasser oder 4 g Weingeist; die

Substanz muß sich dann allmählich vollständig lösen. Die im Arzneibuch angegebenen Werte über die Löslichkeit sind abgerundet und den praktischen Bedürfnissen des Apothekers angepaßt.

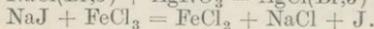
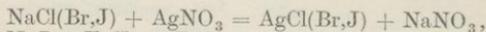
## Chemische Prüfungsmethoden.

### I. Qualitative Methoden.

Bei den einzelnen Arzneistoffen in der Regel häufiger wiederkehrende Reaktionen, die den Nachweis von Verunreinigungen bezwecken, sind folgende:

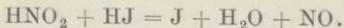
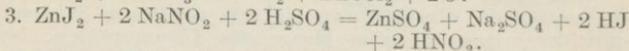
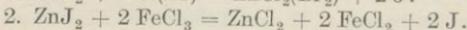
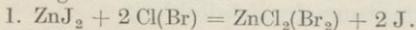
Freie Säuren erkennt man in neutralen Stoffen durch blaues, Basen und Alkalicarbonate durch rotes Lackmuspapier, Curcumapapier oder Phenolphthalein; Carbonate geben sich durch Aufbrausen beim Übergießen mit Säuren zu erkennen. Über den Nachweis von freier Schwefelsäure in dem an und für sich sauer reagierenden Zinksulfat und im Aluminiumsulfat s. Bd. I, S. 99 u. 123; vgl. auch Bd. I, S. 94, Nachweis von Oxalsäure und Zinksulfat in Magnesiumsulfat.

Chloride, Bromide und Jodide geben mit Silbernitrat Chlor-, Brom- bzw. Jodsilber; Jodide färben beim Schütteln mit Eisenchlorid und Chloroform durch das frei werdende Jod dieses violett.



Freies Chlor, Brom, salpetrige Säure, Ferrisalze machen in Jodzinkstärkelösung Jod frei, wodurch dann die tiefblaue Farbe der Jodstärke auftritt, s. Bd. I, S. 9, 54, 73; Bd. II, S. 12.

Jodzinkstärkelösung: 4 g lösliche Stärke und 20 g Zinkchlorid werden in 100 g siedendem Wasser gelöst; nach dem Erkalten fügt man die farblose, durch Erwärmen frisch bereitete Lösung von 1 g Zinkfeile und 2 g Jod in 10 g Wasser hinzu, verdünnt mit Wasser zu 1 l und filtriert. Der Zusatz von Zinkchlorid hat den Zweck, die Zersetzung der Stärkelösung zu verhindern.

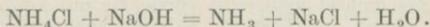


Statt der Jodzinkstärkelösung kann man auch einfach Stärkelösung (s. S. 53) nehmen, in der man einige Deziagramm Jodkali auflöst.

Sulfate geben in salzsaurer Lösung mit Bariumnitrat einen Niederschlag von Bariumsulfat:

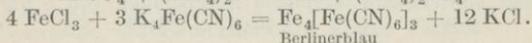
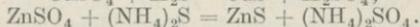
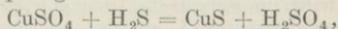


Ammonsalze entwickeln beim Erhitzen mit Natronlauge freies, am Geruch kenntliches Ammoniak:



Kalium- und Natriumsalze geben sich durch die Flammenfärbung zu erkennen; Natriumverbindungen färben am Platindraht die Bunsenflamme gelb, Kaliumsalze violett; zum Nachweis von Kaliumsalzen in Natriumsalzen betrachtet man die Flamme durch ein Kobaltglas, die gelben Strahlen verschwinden, während die Kaliumflamme rot oder violett durchleuchtet. Über den Nachweis von Natriumsulfat in Magnesiumsulfat s. Bd. I, S. 94.

Schwermetalle (Zn, Cu, Fe) werden durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, Eisen auch durch Kaliumferrocyanid — Niederschlag von Berlinerblau — nachgewiesen; Kupfer gibt mit Ammoniak eine tiefblaue Lösung.



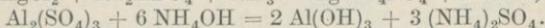
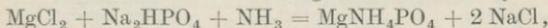
Berlinerblau

Calcium gibt mit Ammoniumoxalat in essigsaurer Lösung einen Niederschlag von Calciumoxalat:



Barium mit Schwefelsäure in salzsaurer Lösung einen Niederschlag von Bariumsulfat (s. o.).

Magnesium gibt bei Gegenwart von Ammonchlorid in ammoniakalischer Lösung mit Natriumphosphat einen Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat, Aluminiumsalze geben mit Ammoniak eine Fällung von Aluminiumhydroxyd:

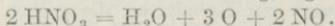


Alkalisulfide geben mit Silbernitrat schwarzes Schwefel Silber:



Über den Nachweis von Sulfiten mit Jodlösung und Lackmuspapier s. Bd. I, S. 72, von schwefliger Säure mit Jodlösung und Bariumnitrat Bd. I, S. 9, von salpetriger und schwefliger Säure Bd. I, S. 27, von phosphoriger Säure in Phosphorsäure Bd. I, S. 39.

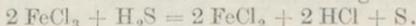
Salpetersäure weist man I. durch die Ferrosulfat-Schwefelsäureprobe nach. Man fügt zu der zu prüfenden Substanz etwas konzentrierte Schwefelsäure, die die Salpetersäure frei macht; überschichtet man jetzt vorsichtig mit konzentrierter Ferrosulfatlösung, oxydiert die Salpetersäure einen Teil des Ferrosulfats zu Ferrisulfat; sie selbst wird zu Stickoxyd NO reduziert, das sich in noch unverändertem Ferrosulfat mit tiefbrauner Farbe löst, an der Berührungsstelle zeigt sich ein violetter, roter oder brauner Ring; vgl. Bd. I, S. 137.



Auch bei Anwesenheit von salpetriger Säure  $\text{HNO}_2$  tritt die gefärbte Zone auf; vgl. Bd. I, S. 39: Acid. phosphoric. Oder man reduziert 2. die Salpetersäure zu Ammoniak, das am Geruch erkannt wird, s. Bd. I, S. 56 u. 58.

Über den Nachweis von Cyanjod in Jod s. Bd. I, S. 14, von Selen Bd. I, S. 29.

Ferrilactat wird im Ferrolactat nachgewiesen durch Zusatz von Schwefelwasserstoff zu der salzsauren Lösung; Ferrisalz bewirkt eine weißliche Abscheidung von Schwefel:



Organische Stoffe prüft man auf anorganische durch Versuchen, s. S. 25.

Eine sehr gefährliche Verunreinigung ist die durch Arsen; der Nachweis geschieht in verschiedener Weise; folgende Arzneistoffe:

Acid. aceticum.	Bism. subgallic.	Liq. Alum. acet.
„ „ dil.	„ subnitric.	„ ferri sesquichl.
„ hydrochloric.	„ subsalicilic.	Magnes. sulfuric.
„ phosphoric.	Calc. hypophosphoric.	Natr. phosphoric.
„ sulfuric.	„ phosphoric.	„ sulfuric.
„ „ crudum.	Ferr. pulv.	Tart. stibiat.
Alum. sulfuric.	„ reduct.	Zinc. oxydat.
Bism. nitricum.	Glycerin.	

werden mit *Solutio stanni chlorati*, Bettendorffs Reagens, auf Arsen geprüft. Man stellt diese Zinnchlorür-Lösung dar, indem man 5 T. kryst. Zinnchlorür mit 1 T. Salzsäure anreibt und in den Brei trockenes HCl-Gas bis zur

Sättigung einleitet. Nach dem Absetzen filtriert man durch Asbest. Spezifisches Gewicht mindestens 1,900. Arsenige Säure und Arsensäure werden durch das Reagens nach 1 Stunde vollständig zu Arsen reduziert, wodurch bei größeren Mengen Arsen eine braunflockige Abscheidung, bei Spuren Arsen eine dunklere Färbung auftritt.



Das Arzneibuch läßt in der Regel 1 cem bzw. 1 g der zu untersuchenden Substanz und 3 cem Reagens 1 Stunde lang aufeinander einwirken. Um eine dunklere Färbung sicher erkennen zu können, vergleicht man zweckmäßig nach dieser Zeit die Reaktionsflüssigkeit mit dem blaßgelblichen Reagens selbst; die Reaktion gestattet den Nachweis von  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{5}$  mg As in 1 cem Lösung.

Um Ferr. pulv. und Ferr. reduct. auf Arsen zu prüfen, erwärmt man davon 0,4 g mit 4 cem Salzsäure und 0,4 g Kalium chloricum, bis alles freie Chlor entfernt ist, und gibt dann erst zu 1 cem des Filtrates 3 cem Zinnchlorürlösung hinzu. Vorhandenes Arseneisen wird durch das Chlor zu Eisenchlorid und Arsensäure oxydiert; das Reagens reduziert das gelbbraune Ferrichlorid zu dem fast farblosen Eisenchlorür.

Bismutnitrat und Bismutsubnitrat führt man, da Salpetersäure die Reduktion des Arsens verhindert, durch Glühen in Wismutoxyd über und löst dieses, das das Arsen als Wismutarsenat enthält, in dem Reagens.

Nicht anwendbar ist das Reagens bei der Prüfung von Schwefel und Stibium sulfuratum aurantiacum. Um Sulfur depuratum und praecipitatum auf arsenige Säure und Schwefelarsen zu prüfen, digeriert man 1 T. davon mit 20 T. Salmiakgeist (35—40°) 1 Stunde lang; das Filtrat darf beim Ansäuern mit Salzsäure sich nicht gelb färben, auch nicht nach Zusatz von Schwefelwasserstoff; Formeln s. Bd. 1, S. 21.

Um Stibium sulfuratum aurantiacum auf Arsen zu prüfen, läßt man 0,5 g mit 5 cem einer bei 15° gesättigten Lösung von Ammoncarbonat bei 50—60° 2 Minuten unter Umschütteln stehen. Im Filtrat soll nach dem Übersättigen mit Salzsäure innerhalb 6 Stunden eine gelbe, flockige Abscheidung von  $\text{As}_2\text{S}_3$  nicht entstehen.  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  ist in Ammon-

carbonat unlöslich,  $As_2S_3$  ist darin löslich und wird durch Salzsäure wieder ausgeschieden; Formeln s. Bd. I, S. 47.

Über den Nachweis von Arsen in Natrium nitrosum s. Bd. I, S. 73.

## II. Quantitative Methoden.

### Bestimmung des Wassergehaltes bzw. des Trockenrückstandes.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wägt man auf der analytischen Wage das verschlossene Wäggläschen genau ab, gibt dann etwa 1 g der Substanz hinein und wägt wieder. Die Differenz beider Wägungen ergibt das Gewicht der Substanz. Man trocknet dann 1 Stunde lang im Wassertrockenschrank bei  $100^\circ$  oder im Lufttrockenschrank bei der vorgeschriebenen Temperatur und wägt nach dem Erkalten. Das Trocknen wiederholt man, bis das Gewicht konstant ist. Die Gewichts Differenz ergibt den Wassergehalt bzw. Trockenrückstand.

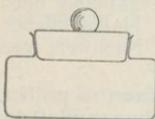


Fig. 6.

Zur Ausführung der Bestimmung eignen sich sehr gut Wäggläschen von nebenstehender Form; bei Alumen ustum wird das Erhitzen in einem Porzellantiegel vorgenommen, der in einen größeren Porzellantiegel in der Weise eingehängt ist, daß der Abstand zwischen beiden Tiegelwandungen etwa 1 cm beträgt. Der Boden des äußeren Tiegels wird bis zur schwachen Rotglut erhitzt.

Bei Essig wägt man 10 g (Rezepturwage) in eine vorher auf der analytischen Wage gewogene Platinschale, verdunstet im Wasserbade, trocknet bei  $100^\circ$  und wägt wieder.

Beispiel. 1,036 g Tannin verloren bei  $100^\circ$  0,118 g Wasser, entsprechend 88,6% Trockenrückstand und 11,4% Wasser.

### Vom Arzneibuch vorgeschriebene Werte:

	Trockenrückstand		Trockenrückstand
Acetum (s. o.) . . . .	höchst. 0,5%	Atropin. sulfuric. . . .	mind. 97,4%
Acidum gallicum. . . .	mind. 90%	Chinin. ferro-citric. . .	„ 90%
„ tannicum . . . .	„ 88%	„ hydrochlor. . . .	„ 90,9%
Aethylmorphin. . . .	„ 90,5%	„ sulfuric. . . .	„ 93,8%
hydrochlor. . . . .	„ 90%	„ tannic. . . . .	„ 90%
Alumen ustum (s. o.) . .	„ 90%	Codein. phosphoric. . .	91,5—91,8%
Ammon. bromat. . . .	„ 99%	Coffein.-Natr. salicylic. mind.	95%
Amylum Oryzae . . . .	„ 88%	Collodium (s. u.) . . . .	„ 4%
„ Tritici . . . . .	„ 88%	Crocus . . . . .	„ 88%

Trockenrückstand	Trockenrückstand
Manna .....	Scopolamin. hydro-
Morphin. hydrochlor.	brom. bei 100° oder
(vgl. S. 108) .....	im Exsiccator über
„ 85,6%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....
Natr. acetylarisanilic.	etwa 87,7%
bei 105° .....	Styrax depurat. ....
79,5—81,3%	mind. 90%
„ arsanilic. bei 105° .....	Succus liquir. ....
76,8—78,4%	„ 83%
„ bromatum ....	„ dep. ..
mind. 95%	„ 70%
„ jodatum .....	Theobromino-natr.
„ 95%	salicyl. ....
Opium pulv. ....	„ 90%
„ 92%	
Pulpa tamarindor. ..	„ 60%

Von Kollodium nimmt man 10 g zur Bestimmung.

### Bestimmung des Aschengehaltes.

Eine dem Einzelfall angemessene Menge Substanz — in der Regel nimmt man 1 g, von teuren Substanzen 0,1 g (analytische Wage) — wird in einem ausgeglühten und gewogenen (analytische Wage) Tiegel<sup>1)</sup> durch eine mäßig starke Flamme zunächst verkohlt und dann verascht. Um die Verbrennung der Hauptmenge der Kohle zu beschleunigen, wird die Flamme mehrmals für kurze Zeit unter dem Tiegel entfernt. Wird durch fortgesetztes mäßiges Erhitzen eine weitere oder völlige Veraschung nicht erreicht, so wird die Kohle mit 5 cm heißem Wasser übergossen und der gesamte Tiegelinhalt durch ein glattes Filter (8 cm Durchmesser) von bekanntem Aschengehalt filtriert. Das Filter wird mit möglichst wenig Wasser nachgewaschen, mit dem darauf befindlichen Rückstand in den Tiegel gebracht, darin getrocknet und verascht. Sobald keine Kohle mehr sichtbar und der Tiegel erkaltet ist, wird das Filtrat mit Waschwasser in dem Tiegel auf dem Wasserbad nach Zusatz von etwas Ammoniumcarbonatlösung eingedampft. Der jetzt verbliebene Rückstand wird nochmals kurze Zeit schwach geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Von dem Gewicht ist der Aschengehalt des Filters abzuziehen.

Durch das Ammoniumcarbonat werden durch das vorherige starke Glühen etwa in Oxyde übergeführte Carbonate (CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>) wieder in Carbonate zurückverwandelt:  $\text{CaO} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$ .

<sup>1)</sup> In der Regel benutzt man einen Platintiegel, bei kleinen Mengen — 0,1 g — den dazu gehörenden Deckel. Verbindungen des Silbers, Bleis, Quecksilbers, Wismuts, Arsens und Antimons, mancher Halogene und Schwefel in Substanz dürfen nur im Porzellantiegel, nicht in Platintiegeln geglüht werden, da diese dadurch sehr leiden.

Nach den vom Arzneibuch angegebenen Werten soll der Aschengehalt betragen bei:

Acetanilid . . . . .	höchst. 0,1%	Folia stramonii pulv. höchst. 20%
Acid. acetylosalicyl. "	0,1%	Formaldehyd solut.
" camphor. . . . .	0,1%	(man nimmt 10 oder
" carbohic. . . . .	0,1%	20 g in Arbeit) . . . "
" citric. . . . .	0,1%	" 0,01%
" diaethylbarbitur. "	0,1%	Fructus Anisi pulv. "
" gallicum . . . . .	0,1%	" Capsici pulv. "
" lacticum . . . . .	0,1%	" Carvi pulv. "
" salicylic. . . . .	0,1%	" Foeniculi pulv. "
" tannic. . . . .	0,2%	" Juniperi pulv. "
" tartaric. . . . .	0,1%	Galbanum . . . . .
Adeps lanae anhydric. "	0,1%	Gelatina alba . . . . .
Aethylmorphin. mur. "	0,1%	Gossypium dep. . . . .
Agaricinum. . . . .	0,1%	Guajacolum carbonic. "
Aloe . . . . .	1,5%	Gummi arabic. . . . .
Ammoniacum . . . . .	7,5%	Gutti . . . . .
Anylum Oryzae . . .	1%	Hexamethylenetetramin "
" Tritici . . . . .	1%	Homatropin.
Anaesthesin . . . . .	0,1%	hydrobrom. . . . .
Apomorph. mur. . . . .	0,1%	" 0,1%
Arecolin hydrobrom. "	0,1%	Hydrarg. oxydatum. "
Asa foetida . . . . .	15%	Hydrarg. oxydatum . . .
Atropin sulfuric. . . .	0,1%	" v. h. par. . . . .
Benzoe . . . . .	2%	Hydrastinin. mur. . . .
Bulbus Scillae . . . . .	5%	Hydrogen. peroxyd. sol. "
Cantharides . . . . .	8%	Jodoformium . . . . .
Carbo Ligni pulv. . . .	5%	Kamala . . . . .
Carrageen . . . . .	16%	Lactylphenetidin . . . .
Caryophylli . . . . .	8%	Lycopodium . . . . .
Catechu . . . . .	6%	Manna . . . . .
Chinin. hydrochlor. . .	0,1%	Mel. . . . .
" sulfuric. . . . .	0,1%	" 0,1—0,8%
" tannic. . . . .	0,2%	Mentholum . . . . .
Chloralum formamid. "	0,1%	" höchst. 0,1%
" hydratum . . . . .	0,1%	Methylsulfonalum . . . .
Chrysoarobinum . . . .	0,25%	Morphinum mur. . . . .
Cocain. mur. . . . .	0,1%	" 0,1%
Coffein. . . . .	0,1%	Myrrha . . . . .
Cortex Cinnamom. . . .	5%	Naphthalin . . . . .
" Rhamni . . . . .	6%	Naphtholum . . . . .
Crocus (vorher ge-		Novocain . . . . .
trocknet) . . . . .	6,5%	Phenacetin . . . . .
Cubebae . . . . .	8%	Phenolphthalein . . . .
Diacetylmorphin. mur. "	0,1%	Phenyl. salicyl. . . . .
Eucahin B . . . . .	0,1%	" 0,1%
Euphorbium . . . . .	10%	Physostigmin. salicyl. "
Flores Koso . . . . .	9%	" sulfur. . . . .
Folia belladonn. pulv. "	15%	Pilocarpin. mur. . . . .
" hyoscyami pulv. "	24%	Podophyllin. . . . .
" sennae pulv. . . . .	12%	Pyramidon . . . . .
		" 0,1%
		Pyrazolon. phenyl-
		dimethyllic. . . . .
		" 0,1%
		Pyrazolon. phenyl-
		dimethyllic. salicyl. "
		" 0,1%
		Pyrogallol . . . . .
		" 0,1%
		Rhizoma calami pulv. "
		" 6%
		" Iridis pulv. . . . .
		" 5%

Rhizoma Rhei pulv. höchst. 12%	Sulfur. depur. .... höchst. 1%
"  Zingiberis .....	"  praecip. .... 0,5%
"  pulv. .... 7%	"  sublimatum .. 1%
Saccharum .....	Tannalbin .....
"  Lactis .. 0,25%	Tannigen .....
Santonin .....	Tannoform .....
Scopolamin. hydro-	Terpin. hydrat. .... 0,1%
bromic. .... 0,1%	Theophyllin. .... 0,1%
Semen lini. pulv. .. 5%	Thymolum, beim Er-
"  strychni pulv. .. 3%	hitzen im Wasserbade .. 0,1%
Stovaine .....	Tragacantha .....
"  0,1%	"  3,5%
Strychnin. nitric. .. 0,1%	Tropacocain. mur. . . 0,1%
Succus. liquir .....	Tubera Jalapae .... 6,5%
"  "  depur. höchst. 11%	"  Salep .....
Sulfonalum .....	"  0,1%
"  0,1%	Veratrin .....
	"  0,1%

### Bestimmung des Glührückstandes.

Bei einigen Substanzen gibt die Bestimmung des Glührückstandes einen Anhaltspunkt über die richtige Zusammensetzung und über etwaige Verunreinigungen. Bei Bismutsalzen, Cerussa und Lithargyrum glüht man, wenn nichts anderes vorgeschrieben ist, 1 g in einem Porzellantiegel, bei den übrigen Stoffen in einem Platintiegel bis zum konstanten Gewicht. Natriumbicarbonat muß vorher im Schwefelsäureexsiccator 1 Tag lang getrocknet werden.

Der Glührückstand soll nach dem Arzneibuch betragen bei:

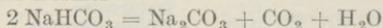
Bismut. nitricum . . . . .	mind. 47,0% $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 42,1\% \text{ Bi}$
"  subgallic. . . . .	"  52,0%   "  = 46,6%   "
"  subnitric. . . . .	"  79—82%   "  = 70,8—73,5% Bi
"  subsalicyl. . . . .	"  63,0%   "  = 56,4%   Bi
Calcium phosphoric. . . . .	"  73,8—75,0% $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Cerussa . . . . .	"  85,0% $\text{PbO}$
Kal. bicarbon. . . . .	"  69,0% $\text{K}_2\text{CO}_3$
Lithargyrum . . . . .	"  99,0% $\text{PbO}$
Magnes. carbon. . . . .	"  40,0% $\text{MgO}$
Magnes. sulfuric. sicc. . . . .	"  70,0% $\text{MgSO}_4$
Natr. bicarbon. . . . .	"  höchst. 63,8% $\text{Na}_2\text{CO}_3$
"  sulfur. sicc. . . . .	"  mind. 88,6% $\text{Na}_2\text{SO}_4$

**Bismutum subgallicum.** 0,5 g werden in einem mit einem Uhr- glas bedeckten Tiegel mit kleiner Flamme so erhitzt, daß sich der Boden des Tiegels 6—8 cm über der Flamme befindet. Wenn die Masse dunkel geworden ist, wird die Flamme entfernt und das Uhrglas abgehoben. Das dabei eintretende Verglimmen wird durch abwechselndes Auflegen und Abheben des Uhrglases geregelt. Wenn die Masse verglimmt ist, glüht man stärker. Der Glührückstand wird in wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft

und der Trockenrückstand geglüht. Er soll mindestens 0,26 g betragen.

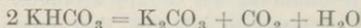
**Bismutum subsalicylum.** 0,5 g werden im Porzellantiegel verascht, der Rückstand in wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung verdampft und der Trockenrückstand geglüht; es sollen mindestens 0,315 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  hinterbleiben.

**Natrium bicarbonicum.** Für reines  $\text{NaHCO}_3$  berechnet sich nach der Formel



63,1% Rückstand, eine geringe Verunreinigung durch Natriumcarbonat ist also zugelassen.

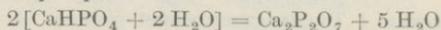
**Kalium bicarbonicum.** Für reines  $\text{KHCO}_3$  berechnet sich nach der Formel



69,04% Rückstand.

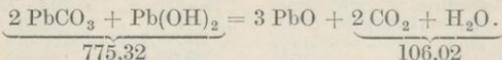
**Magnesium carbonicum.** Die Formel  $4 \text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$  verlangt 43% Rückstand ( $\text{MgO}$ );  $4 \text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$  41,5%;  $4 \text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  40%; Salze mit noch mehr Wassergehalt sind somit unzulässig.

**Calcium phosphoricum.** Die Formel



verlangt 73,8% Rückstand.

**Cerussa.** Die Formel  $2 \text{PbCO}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2$  verlangt 86,3% Glührückstand:



**Lithargyrum**,  $\text{PbO}$ . Reines Bleioxyd zieht leicht aus der Luft Feuchtigkeit und Kohlensäure an und geht dabei in Bleiweiß über, das beim Glühen wieder in Bleioxyd verwandelt wird, Formel siehe unter Cerussa. Hiernach zeigt ein Verlust von 106,02 g an 775,32 g Bleiweiß, 1 g demnach 7,3 g Bleiweiß; ein Gehalt von höchstens 7,3% basischem Bleicarbonat in der Bleiglätte ist also zulässig.

#### Eisenbestimmungen.

**Chininum ferro-citricum.** 1 g wird in einem Platintiegel mit Salpetersäure durchfeuchtet, diese wird in gelinder Wärme verdunstet und der Rückstand geglüht, bis alle Kohle verbrannt ist; es müssen mindestens 0,3 g Eisenoxyd,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , hinterbleiben, entsprechend 21% Fe.

**Ferrum lacticum.** Die Eisenbestimmung wird in derselben Weise wie oben ausgeführt; 1 g soll mindestens 0,27 g Eisenoxyd,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , hinterlassen, entsprechend 18,9% Fe.

Zieht man den Rückstand mit 5 ccm heißem Wasser aus, darf er an dieses nichts abgeben und ihm keine alkalische Reaktion erteilen (Alkalicarbonate).

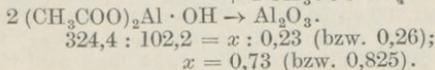
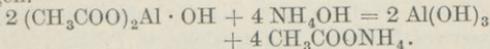
Über die jodometrische Bestimmung des Eisens in Ferrolactat s. S. 62.

Obige gewichtsanalytische Methode ist auch anwendbar bei Ferrum carbon. sacch., Ferrum citric. oxydat. und Ferrum oxydat. sacch.; vgl. S. 60 und 61. Man verascht 1—2 g, zieht die Asche mit heißem Wasser aus, filtriert, wäscht das Filter aus und glüht letzteres mit Rückstand; der Rückstand ist Eisenoxyd,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Ferrum albuminatum siccum.** 0,5 g werden in einem Tiegel verascht; der Rückstand wird mit Salpetersäure befeuchtet und nach deren Verdunsten geglüht, bis alle Kohle verbrannt ist. Der Rückstand soll 0,093—0,1 g betragen, entsprechend 13,0—14,0% Fe.

#### Bestimmung des Tonerdegehaltes in Liquor Aluminii acetici.

10 g des Präparates sollen, in nachfolgender Weise behandelt, 0,23—0,26 g Aluminiumoxyd ergeben. 10 g werden mit 100 g Wasser verdünnt und die Lösung zum Sieden erhitzt; dann fügt man 5 ccm Ammoniakflüssigkeit hinzu. Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht einige Mal mit heißem Wasser nach und glüht den Niederschlag im Platintiegel. Das Gewicht des Aluminiumoxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  soll 0,23—0,26 g betragen.

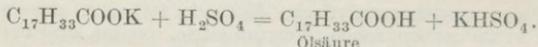


Der Gehalt an Aluminium- $\frac{2}{3}$ -acetat betrage demnach 7,3 bis 8,25%; das Arzneibuch gibt 7,3—8,3% an.

**Liquor Aluminii acetico-tartarici.** 5 g des Liquors dampft man im Wasserbad ein, der Rückstand wird bei 100° getrocknet; sein Gewicht betrage mindestens 2,24 g, was einem Mindestgehalt von rund 45% Aluminiumacetotartrat entspricht.

**Bestimmung von Fettsäuren.**

**Sapo kalinus.** Zur Bestimmung des Fettsäuregehaltes löst man 5 g Kaliseife in einem Kölbchen in 10 ccm heißem Wasser, gibt die Lösung in eine 200-g-Arzneiflasche, fügt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure zu und erwärmt so lange im Wasserbade, bis die abgeschiedenen Fettsäuren klar auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmen. Die Schwefelsäure macht aus den Alkalisalzen die Fettsäuren frei:



Der kalten Flüssigkeit setzt man 50 grm Petroleumbenzin<sup>1)</sup> zu und mischt den Inhalt, bis die Fettsäuren gelöst sind; von dieser Lösung wägt man 25 grm ab, verdunstet das Lösungsmittel in einem gewogenen 100-ccm-Erlenmeyerkölbchen (Sandkörnchen!) im Wasserbade und trocknet den Rückstand bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur, bis die Differenz zweier aufeinander folgenden Wägungen nur noch 1 mg beträgt. Vollständige Gewichtskonstanz ist nicht zu erzielen, da infolge Oxydation der Ölsäure das Gewicht allmählich wieder zunimmt.

Das Gewicht der Fettsäuren soll mindestens 1 g betragen, entsprechend einem Fettsäuregehalt von 40%.

**Sapo kalinus venalis.** Die Bestimmung der Fettsäuren geschieht in derselben Weise; der Rückstand betrage auch hier mindestens 1 g = mindestens 40% Fettsäuren.

**Bestimmung des wässrigen und weingeistigen Extraktes.**

Diese Bestimmungen werden zur Prüfung von Drogen (Rinden, Blätter, Wurzeln u. a.) und Präparaten benutzt. Nach E. Dieterich verfährt man in folgender Weise:

**Wässriges Extrakt.** 10 g zerkleinerte Pflanzenteile übergießt man mit 100 g siedendem Wasser, läßt unter Umrühren 1 Stunde stehen, ergänzt das verdunstete Wasser, filtriert und dampft 20 ccm Filtrat ein, der Rückstand wird bei 100° getrocknet; das Gewicht mit 50 multipliziert ergibt den Prozentgehalt.

**Alkoholisches Extrakt.** 10 g zerkleinerte Droge übergießt man mit 100 ccm eines Gemisches aus 1 T. Weingeist, 90%,

<sup>1)</sup> Das Benzinum petrolei muß vorher durch Destillation gereinigt werden; man verwendet die zwischen 50 und 70° übergehende Fraktion.

und 2 T. Wasser und läßt verschlossen 1 Tag unter Umschütteln stehen. 20 ccm des Filtrates behandelt man weiter wie oben.

Das Arzneibuch läßt nur in wenigen Fällen diese Bestimmungen ausführen.

a) Bestimmung des wässerigen Extraktes.

**Pulpa tamarindorum cruda.** 40 g Tamarindenmus werden mit 380 g Wasser übergossen und 1 Stunde lang unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Von dem Filtrat werden 100 g in einer Porzellanschale im Wasserbad eingedampft und der Rückstand bei 100° getrocknet; das Gewicht des trockenen Extraktes soll mindestens 5 g betragen.

Eine genaue Berechnung des wässerigen Extraktes ist nach den so erhaltenen Zahlen nicht möglich, da je nach der Menge des Wasserlöslichen das Gewicht des ganzen Auszuges und damit auch die Berechnung sich ändert. Nimmt man an, daß rund die Hälfte der Droge sich löst, so ist das Gewicht des Gesamtauszuges 400 g, 100 g entsprechen somit 10 g der Droge; da diese mindestens 5 g Extrakt hinterlassen sollen, so verlangt das Arzneibuch einen Mindestgehalt von 50% wässerigem Extrakt.

**Rhizoma Rhei.** 5 g feines Rhabarberpulver werden mit 50 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen Weingeist und Wasser unter öfterem Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. 20 ccm des Filtrates dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet den Rückstand bei 105°. Sein Gewicht betrage mindestens 0,7 g, was aus dem oben angeführten Grunde einem Extraktgehalt von mindestens 35% (etwa 36,4%) entspricht.

**Succus liquoritiae.** Der nach dem vollkommenen Ausziehen von Süßholzsaft mit Wasser von Zimmertemperatur hinterbleibende Rückstand (Stärke, Pflanzenteile usw.) soll, nach dem Trocknen im Wasserbade, höchstens 25% betragen, Süßholzsaft soll also wenigstens 75% wasserlösliches Extrakt enthalten. 1 g einer Durchschnittsprobe zieht man 1 bis 2 Stunden lang mit 10 g Wasser von 40—50° lang im Becherglas aus, gießt die Lösung durch ein gewogenes Filter, zieht den Rückstand im Becherglas noch dreimal mit je 10 g Wasser aus und sammelt ihn dann auf dem Filter. Nach dem Auswaschen trocknet man ihn mit Filter und wägt; das Gewicht darf höchstens 0,25 g betragen.

**Catechu.** 1 g hinterlasse nach dem Ausziehen mit heißem Wasser, Auswaschen und Trocknen bei 100° höchstens 0,15 g = 15% Rückstand.

b) Bestimmung des alkoholischen Extraktes.

Es soll der in siedendem Weingeist lösliche Anteil betragen bei:

Ammoniacum .....	mind. 60%	Euphorbium .....	mind. 50%
Asa foetida .....	„ 50%	Galbanum .....	„ 50%
Benzoe .....	„ 95%	Myrrha .....	„ 35%
Catechu .....	„ 70%	Styrax .....	„ 97,5%

Man übergießt 1 g der feingepulverten Droge in einem Erlenmeyerkölbchen mit 25 ccm Weingeist und erhitzt auf dem Wasserbade am Rückflußkühler (ein 80 cm langes, nicht zu enges Glasrohr) 1/2 Stunde lang. Die Lösung filtriert man nach dem Absetzen durch ein gewogenes Filter, bringt das Ungelöste ebenfalls auf das Filter und wäscht mit Weingeist aus. Filter und Inhalt werden dann bei 100° getrocknet und gewogen.

**Tubera jalapae** soll, in nachstehender Weise geprüft, mindestens 10% Harz ergeben. 5 g feingepulverte Wurzel werden in einem 100-g-Arzneiglas mit 50 ccm Weingeist 24 Stunden lang unter häufigem Umschütteln bei etwa 30° stehen gelassen. 25 ccm des Filtrates werden auf dem Wasserbad eingedampft; der Rückstand wird so lange mit warmem Wasser gewaschen, als dieses noch gefärbt abläuft. Das Harz wird sodann im Dampfbad getrocknet; sein Gewicht soll mindestens 0,25 g betragen = mindestens 10% Harz. Das Harz selbst wird nach folgender Vorschrift geprüft:

Wird 1 g gepulvertes Jalapenharz mit 10 g Äther etwa 6 Stunden lang in einer verschlossenen Flasche häufig geschüttelt, die Mischung filtriert und Rückstand und Filter mit 5 ccm Äther nachgewaschen, so dürfen die vereinigten Filtrate beim Eindunsten und Trocknen höchstens 0,1 g Rückstand hinterlassen. Bleibt ein wesentlich größerer Rückstand, liegt eine Verfälschung mit Kolophonium, Orizabharz oder anderen Harzen vor.

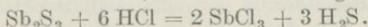
**Bestimmung des in Petrolbenzin löslichen Anteils.**

**Crocus.** Safran darf an Petrolbenzin höchstens 5% lösliche Stoffe abgeben (Fett). 1 g Safran schüttelt man mit 10–20 g Petrolbenzin, filtriert nach 1–2 Stunden ab, wäscht

mit etwas Petrolbenzin nach, verdunstet und trocknet den Rückstand; er darf höchstens 0,05 g wiegen.

**Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes.**

2 g *Stibium sulfuratum nigrum* sollen sich, mit 20 ccm Salzsäure gelinde erwärmt und schließlich gekocht, bis auf einen höchstens 0,02 g (= 1%) betragenden Rückstand lösen. Man erhitzt die sehr fein gepulverte Substanz mit der Säure, verdünnt nach dem Kochen mit 20 ccm Wasser, filtriert durch ein gewogenes Filter, wäscht zweimal mit 5proz. Salzsäure, dann dreimal mit Wasser, trocknet und wägt.



Erdige Verunreinigungen, Sand, Bolus, Ton usw. bleiben ungelöst.

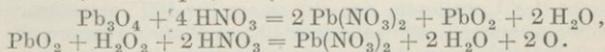
**Bestimmung des in Salpetersäure unlöslichen Rückstandes.**

**Cerussa.** Wird 1 g Bleiweiß mit 2 ccm Salpetersäure und 4 ccm Wasser erhitzt, so darf ein Rückstand von höchstens 0,01 g (= 1%) bleiben;

$$2\text{PbCO}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2 + 6\text{HNO}_3 = 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}.$$

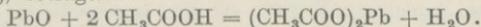
Ungelöst bleiben Bleisulfat, Schwerspat, Gips. Die Ausführung der Bestimmung geschieht wie oben; den unlöslichen Rückstand wäscht man mit Wasser aus.

**Minium.** 2,5 g Mennige werden in eine Mischung von 10 ccm Salpetersäure und 10 ccm Wasser eingetragen; der entstehende braune Niederschlag von Bleisuperoxyd muß sich auf Zusatz von 10 ccm Wasserstoffsupperoxydlösung bis auf höchstens 0,035 g Rückstand (*Caput mortuum*, Sand, Bleisulfat, Schwerspat, Ton) lösen.



**Bestimmung des in Essigsäure unlöslichen Rückstandes.**

**Lithargyrum.** Werden 5 g Bleiglätte mit 5 ccm Wasser geschüttelt und die Mischung dann mit 20 ccm verdünnter Essigsäure einige Minuten lang gekocht und nach dem Erkalten filtriert, so soll ein Rückstand bleiben, der nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen höchstens 0,05 g (= 1%) beträgt.



Ungelöst bleiben Verunreinigungen wie metallisches Blei, Bleisulfat, Bariumsulfat, Caput mortuum, Ton.

#### Bestimmung des Mannitgehaltes.

**Manna.** 2 g Manna werden mit 2 ccm Wasser und 40 ccm Weingeist 1 Stunde lang am Rückflußkühler (ein 80 cm langes Glasrohr) gekocht; die Mischung wird heiß durch ein Wattebäuschchen filtriert, dieses mit 10 ccm heißem Weingeist nachgewaschen und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand muß nach dem Trocknen bei 100° wenigstens 1,5 g betragen, was einem Mindestgehalt von 75% Mannit entspricht.

#### Bestimmung von Santonin.

4 Santoninpastillen (à 0,025 g Santonin) werden gepulvert und in einem 20-cm-Kölbchen mit 5 g warmem Chloroform ausgezogen; das Chloroform wird kalt abfiltriert, Pulver und Filter zwei- bis dreimal mit wenig Chloroform nachgewaschen und das Santonin nach dem Verdunsten des Chloroforms bei 100° getrocknet; es soll 0,09—0,1 g betragen.

Enthalten die Pastillen Schokolademasse, zieht man den trockenen Rückstand kalt zweimal mit 10 ccm Petroläther aus, filtriert die Lösung ab, wäscht Kolben und Filter mit Petroläther nach, bringt mit dem Messer nach dem Trocknen das am Filter haftende Santonin in den Kolben zurück und wägt.

**Tannalbinum.** Werden 2 g mit 93 g Wasser von 40°, 7 ccm  $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure und 0,25 g Pepsin vermischt und ohne Umrühren 3 Stunden bei 40° stehen gelassen, muß das Gewicht des Ungelösten, das auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt, dreimal mit je 10 ccm Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet wird, mindestens 1 g betragen.

Verlangt wird also, daß bei dieser „künstlichen“ Verdauung mindestens 50% Tannalbin ungelöst bleiben.

#### Bestimmung von Cantharidin<sup>1)</sup>.

**Cantharides.** Zur Bestimmung des freien und gebundenen Cantharidins werden 15 g Cantharidenpulver (mittelfein) in einem 200 ccm-Erlenmeyerkölbchen mit 150 g Chloroform und

<sup>1)</sup> Jahresbericht von Caesar und Loretz, Halle 1911, S. 89.

2 g Salzsäure (25%) entweder bei 24stündiger Maceration öfters durchschüttelt oder nach Feststellung des Bruttogewichtes 1 Stunde lang am Rückflußkühler im Wasserbade in sehr gelindem Sieden erhalten, nach dem Erkalten das etwa verdunstete Chloroform ersetzt und alsdann von dem Chloroform durch ein glattes, gut bedecktes Filter von 15 cm Durchmesser 102 g (= 10 g Canthariden) in einen gewogenen 100-cm-Erlenmeyerkolben abfiltriert, das Chloroform bei sehr gelinder Temperatur abdestilliert oder abgedampft, der Rückstand mit 10 ccm einer gesättigten Cantharidinlösung (Darstellung s. u.) übergossen und einige Stunden der Ruhe überlassen. Hiernach wird die Flüssigkeit durch ein glattes, zuvor getrocknetes und gewogenes Filter von ca. 6 cm Durchmesser filtriert und Kolben und Filter so oft mit je 2 ccm oben angegebener Cantharidinlösung (im ganzen etwa 20 ccm) nachgespült, bis keine fettige Substanz mehr vorhanden ist, Kolben und Filter erst an der Luft, dann im Exsiccator getrocknet, schließlich gewogen. Das gefundene Gewicht mit 10 multipliziert ergibt den Prozentgehalt.

Nach dem Arzneibuch sollen Canthariden mindestens 0,8% Cantharidin enthalten, der oben erhaltene Rückstand muß also mindestens 0,08 g wiegen.

#### Gesättigte Cantharidinlösung in Alkohol-Petroläther.

In einem graduierten Glaszylinder mischt man 30 ccm absoluten Alkohol und 70 ccm Petroläther, setzt dem Gemisch 0,3 g Cantharidin, das zuvor mit einigen Tropfen absolutem Alkohol sehr fein verrieben war, zu und schüttelt öfters kräftig durch. Nach mehrstündigem Stehen kann man durch ein gut bedecktes Filter filtrieren. Besser aber ist es, die Lösung nach blankem Absetzen abzugießen. Die Lösung hält sich, wenn sie luftdicht und vor Licht geschützt aufbewahrt wird.

Die Canthariden enthalten das Cantharidin teils frei, teils an Alkalien gebunden; durch die Salzsäure wird das gebundene Cantharidin in Freiheit gesetzt. Das Waschen mit reiner Cantharidinlösung bezweckt die Entfernung fettartiger und harzartiger Stoffe.

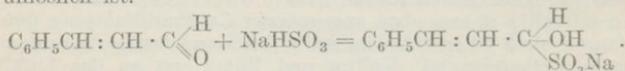
#### Zimtaldehydbestimmung.

*Oleum cinnamomi* soll 66—76% Zimtaldehyd enthalten. In ein Zimtkölbehen (ein 50-cm-Kölbehen, dessen Hals

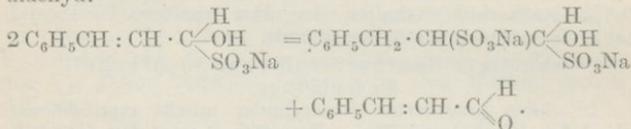
3\*

auf eine Strecke von 3—4 ccm in  $\frac{1}{10}$  ccm eingeteilt ist) bringt man 5 ccm Öl und 5 ccm Natriumbisulfittlösung (30 g  $\text{NaHSO}_3$ , Wasser ad 100 ccm) und erwärmt in einem auf dem Drahtnetz erhitzten Becherglas mit Wasser unter häufigem Schütteln, bis die zuerst entstehende Ausscheidung wieder gelöst ist. Dann erwärmt man weiter in gleicher Weise unter Zufügen von mehr Bisulfittlösung, bis das Volumen der wässerigen Lösung etwa 50 ccm beträgt und das ungelöst gebliebene Öl sich im Hals klar abgeschieden hat. Nach dem Erkalten liest man ab; die Menge des Ungelösten soll 1,2 bis 1,7 ccm betragen.

Der Zimtaldehyd des Zimtöls verbindet sich zunächst mit 1 Mol.  $\text{NaHSO}_3$  zu Zimtaldehydnatriumbisulfit, das in Wasser unlöslich ist.



Dieses zerfällt beim Erwärmen in Wasser in leicht lösliches Hydrozimtaldehydbinatriumbisulfit und freien Zimtaldehyd:



Dieses Spiel wiederholt sich, bis aller Zimtaldehyd in Lösung gegangen ist. Da von 5 ccm Öl 3,3—3,8 ccm sich lösen sollen, muß das Öl cinnam. 66—76% Zimtaldehyd enthalten.

#### Bestimmung von Thymol, Carvacrol und Kresol.

**Öleum Thymi.** Schüttelt man 5 ccm Öl kräftig mit 20 ccm Wasser und 10 ccm Natronlauge in einem graduierten Zylinder, so darf nach dem Absetzen die obere Ölschicht höchstens 4 ccm betragen, entsprechend mind. 20% Thymol + Carvacrol.

Thymol und Carvacrol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{OH}$ , verbinden sich mit  $\text{NaOH}$  zu dem in Wasser leicht löslichen Thymol- bzw. Carvacrolnatrium; die Kohlenwasserstoffe bleiben ungelöst.

**Kresolum crudum.** In einem Kolben von 1 l Inhalt erhitzt man 10 g rohes Kresol mit 30 g konzentrierter Schwefelsäure

1 Stunde auf dem Wasserbad. Das Gemisch kühlt man auf  $20^{\circ}$  ab, fügt 90 ccm rohe Salpetersäure hinzu und löst sofort durch behutsames Umschwenken. Nach Beendigung der nach 1 Minute eintretenden heftigen Reaktion läßt man noch 15 Minuten stehen, gießt den Inhalt in eine Porzellanschale (250 ccm), die 40 ccm Wasser enthält, und spült den Kolben mit 40 ccm Wasser nach. Nach 2 Stunden zerkleinert man die Krystalle mit einem Pistill, sammelt sie auf einem Saug-

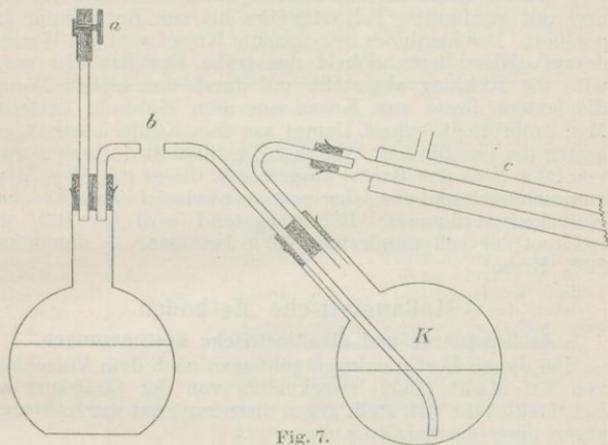


Fig. 7.

- a. Verschuß durch Gummischlauch und Quetschhahn.  
 b. Verbindung durch Gummischlauch.  
 c. Liebig'scher Kühler.

filter und wäscht mit 100 ccm Wasser Kolben, Schale und Krystalle nach. Man trocknet die Krystalle 2 Stunden bei  $100^{\circ}$ ; ihr Gewicht soll mindestens 8,7 g betragen. Da 10 g reines m-Kresol 17,4 g Trinitro-m-kresol geben, soll das Präparat des Deutschen Arzneibuches mindestens 50% m-Kresol enthalten.

Cresolum crudum enthält o-, m- und p-Kresol, die durch die Schwefelsäure in Kresolsulfosäuren,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot (SO_3H) \cdot OH$  umgewandelt werden; von diesen gibt die

Sulfosäure des m-Kresols mit Salpetersäure Trinitrometa-kresol,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot (SO_3H) \cdot OH + 3 HNO_3 = C_6H(NO_2)_3 (CH_3)OH + H_2SO_4 + 2H_2O$ , während das o- und p-Kresol vollständig (zu Kohlensäure, Oxalsäure) verbrannt werden. Wegen der großen Mengen von Stickoxyden, die sich bei der Nitrierung entwickeln, nehme man die Reaktion im Freien vor.

Bestimmung von Kresol in **Liq. Cresoli saponat**. 20 g Kresol-seifenlösung werden in einem 500-ccm-Kolben (*K*, Fig. 7) mit 60 g Wasser verdünnt, mit Dimethylaminoazobenzol versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Rotfärbung angesäuert. Das hierdurch freigemachte Kresol wird mit Wasserdampf abdestilliert. Sobald das trübe Destillat klar wird, wird die Kühlung abgestellt und durch den heißen Dampf die letzten Reste von Kresol aus dem Kühlrohr entfernt. Man unterbricht, sobald Dampf aus dem Kühler austritt, am besten die Destillation. Aus dem Destillat wird durch Zusatz von 20 g NaCl das Kresol ausgesalzen, dieses mit 80 g Äther ausgeschüttelt und der Äther portionenweise in einem 200-ccm-Kölbchen verdunstet. Der Rückstand wird bei 100° getrocknet; er soll mindestens 9,5 g betragen, = annähernd 50% Kresol.

## Maßanalytische Methoden.

### Acidimetrische und alkalimetrische Bestimmungen.

Bei diesen Bestimmungen geht man nach dem Vorschlage von Fr. Mohr (1852) zweckmäßig von der Oxalsäure als Urtitersubstanz aus, stellt gegen diese zunächst die Kalilauge, gegen diese die Salzsäure ein.

### Darstellung der Indicatorlösungen.

1. **Lackmüstinktur**. 1 T. Lackmus wird dreimal mit siedendem Weingeist ausgezogen, wodurch die Schärfe des Umschlags hindernde Farbstoffe entfernt werden; der Rückstand wird mit 10 T. Wasser 24 Stunden lang bei 15–20° ausgezogen die Flüssigkeit filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sie mit 100 T. Wasser verdünnt violett erscheint.

Lackmus kommt in Form blauer Würfel in den Handel. Auf Felsen an den Küsten des Atlantischen Ozeans und des Mittelmeers wachsende Flechten werden gemahlen, das Pulver wird mit Pottasche und Urin oder Ammoniumcarbonatlösung gemischt, und dann überläßt man das Gemisch einige Wochen

Tabelle zur Anwendung der Indicatoren.

Zu bestimmen	Normal- lösung	Indicator	Farbumschlag
Mineralsäuren	Kalilauge $\frac{1}{10} n$	Lackmus	Rot durch Violett in Blau, ziemlich scharf.
		Cochénille	Rotgelb in Violettrot, wenig scharf.
		Hämatoxylin Phenolphthalein Dimethylamino- azobenzol	Gelb in Violettrot, ziemlich scharf. Farblos in Violettrot, scharf.
		Paranitrophenol	Rot in Hellgelb, ziemlich scharf <sup>1)</sup> . Farblos in Gelb, scharf.
Organische Säuren	Kalilauge $\frac{1}{10} n$	Lackmus	Rot durch Violett in Blau, ziemlich scharf.
		Phenolphthalein Dimethylamino- azobenzol	Farblos in Violettrot, scharf. Rot, allmählich in Hellgelb, unbrauchbar.
Kautische Alkalien und alkalische Erden	Salzsäure $\frac{1}{10} n$	Lackmus	Blau über Violett in Rot, ziemlich scharf.
		Cochénille	Violettrot über Rot in Rotgelb, wenig scharf.
		Hämatoxylin	Violettrot durch Gelbrot in Gelb, ziemlich scharf.
		Phenolphthalein Dimethylamino- azobenzol Paranitrophenol	Violettrot in farblos, scharf. Hellgelb in Rot, scharf. Gelb in farblos, scharf.
Ammoniak	Salzsäure $\frac{1}{10} n$	Hämatoxylin Phenolphthalein	Violettrot in Gelb, scharf. Violettrot, allmählich verblas- send, unbrauchbar.
		Dimethylamino- azobenzol Paranitrophenol	Hellgelb in Rot, scharf. Gelb in farblos, scharf.
		Lackmus	Blau über Violett nach Rot, unbrauchbar.

<sup>1)</sup> Bei Anwendung von Dimethylaminoazobenzol ist der Umschlag bei Benützung von  $\frac{1}{2}$  normaler oder stärkerer Lösung sehr scharf.

sich selbst, wobei die braune Farbe in Blau übergeht. Lackmus enthält verschiedene rote Farbstoffe, deren Salze blau gefärbt sind; der wesentliche ist das Azolitmin. Lackmuskintur muß in einer mit einem Wattebausch verschlossenen Flasche aufbewahrt werden, da sie bei Abschluß von Luft sich rasch zersetzt.

2. **Cochenilletinktur.** 1 T. nicht gepulverter Cochenille extrahiert man 3 Tage lang mit einer Mischung aus 15 T. Alkohol und 45 T. Wasser und filtriert.

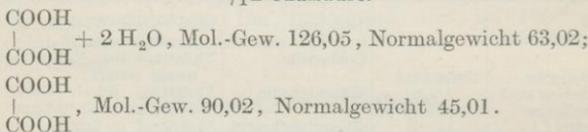
3. **Hämatoxylin.** Lösung in Weingeist 1 : 100; die Lösung ist jedesmal frisch zu bereiten.

4. **Phenolphthalein.** Lösung in verdünntem Weingeist 1 : 100.

5. **Dimethylaminoazobenzol,**  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ , Lösung in Weingeist 1 : 200.

6. **Paranitrophenol,** Lösung in Wasser 1 : 100.

#### $\frac{1}{1}$ n-Oxalsäure.



Zur Darstellung von absolut reiner Oxalsäure löst man 500 g der im Handel als rein verkauften Säure, die häufig noch durch geringe Mengen Alkalioxalat und Calciumoxalat verunreinigt ist, in 500 g siedender 12—15 proz. Salzsäure auf und filtriert die heiße Lösung mit Hilfe der Nutsche durch Asbest. Die durch schnelles Abkühlen der Lösung erhaltenen kleinen Krystalle saugt man ab, wäscht sie zweimal mit etwas reiner, verdünnter Salzsäure nach und krystallisiert sie dreimal aus heißem Wasser um, wobei man jedesmal dafür sorgt, daß die Krystalle möglichst klein ausfallen (Einstellen der Lösung in kaltes Wasser und Rühren mit einem Glasstab). Oxalsäure löst sich in etwa 3 T. heißem, in 9 T. kaltem Wasser. Die letzte Krystallisation wird nach dem Absaugen zwischen Fließpapier bei 20° getrocknet. Die so hergestellte Säure darf in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat keine Chlorreaktion mehr geben und etwa 5 g derselben dürfen beim Erhitzen mit etwas konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale einen Rückstand nicht hinterlassen.

Zur Darstellung der Normallösung verwendet man entweder diese krystallisierte Säure oder man trocknet 13 g in einem flachen, vorher auf der analytischen Wage gewogenen Wäggläschen bei 60—70° so lange, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr stattfindet.

Da das Abwägen einer bestimmten Menge einer Substanz auf der analytischen Wage sehr zeitraubend ist, wägt man bei der Darstellung einer Urlösung zweckmäßig eine kleine Menge mehr ab, als die Theorie erfordert, und berechnet dann das Volumen, auf welches die Lösung aufgefüllt werden muß.

Beispiel: Darstellung von 200 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-Oxalsäure aus krystallisierter Säure; abgewogen 12,8364 g.

Rechnung:  $12,6040 (= \frac{1}{5} \text{ Normalgewicht}) : 200 = 12,8364 : x$ ,  
 $x = 203,7$  ccm.

Man bringt die abgewogene Substanz in einen 200-ccm-Kolben, löst in etwa 150 ccm Wasser, füllt dann bis zur Marke mit Wasser und läßt aus einer Meßpipette oder Bürette die noch fehlenden 3,7 ccm zufließen.

Oxalsäurelösung hebe man im Dunkeln auf.

#### $\frac{1}{10}$ -n-Kalilauge.

Etwa 160—170 g Kaliumhydroxyd löst man in einer Porzellanschale in etwa 1900 ccm Wasser. Dann löscht man in einem kleinen Porzellanschälchen 20 g reinen Ätzkalk mit heißem Wasser, gibt die Kalkmilch zu der ersten Lösung und kocht die Mischung unter Ersatz des verdampfenden Wassers  $\frac{1}{2}$  Stunde lang. Durch das Calciumhydroxyd wird das Ätzkali verunreinigende Kaliumcarbonat als unlösliches Calciumcarbonat gefällt:  $K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2 KOH$ . Die noch warme Lösung gibt man in einen Rundkolben und läßt gut verschlossen 12 Stunden lang absetzen. Man gießt dann die klare Lösung vorsichtig ab und filtriert sie mit Hilfe der Saugpumpe durch ein Asbestfilter.

Um diese Lösung, die zu stark ist, auf die richtige Konzentration einzustellen, gibt man 25 ccm der  $\frac{1}{10}$ -n-Oxalsäurelösung in einen weithalsigen Erlenmeyerkolben, fügt 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und läßt aus einer Bürette so lange von der Kalilauge zufließen, bis dauernde Rötung eingetreten ist. Hat man z. B. 24,6 ccm Kalilauge verbraucht, so verdünnt man nach der Gleichung

$$24,6 : 25 = x : 2000,$$

$$x = 1968$$

in einem Meßzylinder 1968 ccm der Kalilauge bis zum Teilstrich 2000 mit Wasser und stellt die so dargestellte  $\frac{1}{10}$ n-Lauge nochmals gegen die Oxalsäure ein; es müssen jetzt 25 ccm der Oxalsäurelösung durch genau 25 ccm Kalilauge neutralisiert werden.

Auch bei sorgfältigster Arbeit gelingt die Verdünnung einer gegen eine andere Lösung einzustellenden Lösung selten so, daß genau ein Volumen der einen einem Volumen der anderen entspricht, was zum Teil darin seinen Grund hat, daß die Kalibrierung der Meßgefäße, namentlich der Meßzylinder, selten absolut genau ist. Deshalb bedient man sich mit Vorteil der sog. empirischen Lösungen, d. h. Lösungen, die nur annähernd normal sind (vgl. D. A. 5, S. XXIX). Man läßt die etwas zu starke Lösung so wie sie ist und berechnet ihren Faktor  $f$ , d. h. die Zahl, welche angibt, womit man die Anzahl der bei einer Titration gebrauchten Kubikzentimeter empirischer Lösung multiplizieren muß, um die Anzahl Kubikzentimeter wirklicher Normallösung zu erhalten.

Beispiel: 24,6 ccm der empirischen Lösung entsprechen

$$25 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n-Lösung,}$$

$$1 \text{ ,, der empirischen Lösung entspricht}$$

$$? \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n-Lösung:}$$

$$24,6 : 25,0 = 1 : f,$$

$$f = 1,0162.$$

Der Faktor für obige Kalilauge ist also 1,0162; braucht man also z. B. für eine Titration  $n$  ccm, so entspricht dies  $1,0162 n$  ccm  $\frac{1}{10}$ n-Lösung.

#### $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure.

300 g etwa 25 proz. Salzsäure verdünnt man in einem Meßzylinder auf 2000 ccm mit Wasser, schüttelt gut durch und stellt diese Säure gegen die Kalilauge ein, indem man 25 ccm derselben mit 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und dann Kalilauge bis zur dauernden Rötung zulaufen läßt.

Beispiel: Verbraucht 24,95 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Lauge; Berechnung des Faktors:

$$25,0 : 24,95 = 1,0 : f,$$

$$f = 0,9980.$$

Die Darstellung einer  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{10}$  n-Lösung geschieht einfach dadurch, daß man 1 Volumen der  $\frac{1}{1}$  n-Lösung im Meßkolben auf 2, 10 Volumina verdünnt und dann diese Lösung gegen die entsprechend verdünnte Oxalsäurelösung nochmals einstellt.

### Berechnung der Analysen.

a) Für Flüssigkeiten und Lösungen. Brauchen  $a$  Gramm einer Flüssigkeit oder einer Lösung von irgend-einem spezifischen Gewicht zur Neutralisation  $n$  cem einer Normallösung, und zeigt 1 cem dieser Normallösung  $i$  (= Index) Gramm der gesuchten Substanz an, so ist der Gehalt der Lösung oder der Flüssigkeit in Gewichtsprozenten gleich

$$(1) \quad \frac{100 \cdot n \cdot i}{a}$$

Brauchen  $a$  Kubikzentimeter einer Flüssigkeit oder einer Lösung vom spezifischen Gewicht  $d$  zur Neutralisation  $n$  cem einer Normallösung, und zeigt 1 cem dieser Normallösung  $i$  Gramm der gesuchten Substanz an, so ist der Gehalt der Flüssigkeit oder der Lösung in Gewichtsprozenten gleich

$$(2) \quad \frac{100 \cdot n \cdot i}{a \cdot d}$$

Ist der Faktor der Normallösung gleich  $f$  (S. 42), gehen die Formeln über in

$$(1) \quad \frac{100 \cdot n \cdot i \cdot f}{a}; \quad (2) \quad \frac{100 \cdot n \cdot i \cdot f}{a \cdot d}$$

b) Für feste Substanzen. Brauchen  $a$  Gramm einer Substanz zur Neutralisation  $n$  cem einer Normallösung, und zeigt 1 cem dieser Lösung  $i$  Gramm der gesuchten Substanz an, so ist der Gehalt in Gewichtsprozenten gleich

$$(3) \quad \frac{100 \cdot n \cdot i}{a}$$

Ist der Faktor der Normallösung gleich  $f$ , geht die Formel über in

$$\frac{100 \cdot n \cdot i \cdot f}{a}$$

Bei der Titration einheitlicher fester oder flüssiger Sub-

stanzen, die absolut rein sind, ergibt sich bei der Berechnung häufig ein Wert, der 100% um ein geringes übersteigt. Dies erklärt sich dadurch, daß bei jeder Titration von der Normallösung eine sehr geringe Menge zur Erzeugung des Umschlags mehr zugesetzt werden muß, als zu der Neutralisation selbst erforderlich ist. Diese Menge ist meistens so gering,  $\frac{1}{2}$  bis 1 Tropfen, daß der dadurch in dem Resultat hervorgerufene Fehler praktisch vernachlässigt werden kann. Will man ihn möglichst vermeiden, zieht man von der verbrauchten Normallösung 0,03—0,05 ccm ab.

Wie schon S. 41 bei der Darstellung der Oxalsäurelösung erwähnt wurde, ist das Abwägen einer bestimmten Menge einer Substanz auf der analytischen Wage zeitraubend. Aus diesem Grunde und um gleichzeitig von der betr. Substanz mehrere Titrationen nebeneinander ausführen zu können, wägt man etwa das Vierfache der für eine Titration nötigen Menge auf der analytischen Wage ab (bei Mengen über 5 g genügt eine gute Handwage), löst in einem geeigneten Lösungsmittel, füllt die Lösung in einem 200-ccm-Meßkolben bis zur Marke auf und titriert von der gut durchmischten Lösung jedesmal 50 ccm; das Resultat rechnet man dann nach obiger Formel auf Prozente um.

Die Titration von Carbonaten (Kaliumcarbonat, Kaliumbicarbonat usw.) läßt sich bei Anwendung von Dimethylaminoazobenzol direkt ausführen, indem man die Substanz in Wasser löst und kalt mit Säure auf rot titriert. Bei in Wasser schwer oder nicht löslichen Carbonaten löst man eine genau gewogene Menge der Substanz in einer bekannten Menge Normalsäure unter Zusatz von Wasser und titriert den Säureüberschuß zurück.

Beispiel: 1 g Kalium bicarbonicum wurde in 25 g Wasser und 20 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure gelöst; nach Zusatz von Dimethylaminoazobenzol wurden zum Zurücktitrieren verbraucht 10,1 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Lauge; das Salz enthielt also  $9,9 \cdot 0,10011 = 0,9910 = 99,1\%$   $\text{KHCO}_3$ .

1 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure zeigt an:

0,05611 g KOH.	0,14303 „ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$ .
0,10011 „ $\text{KHCO}_3$ .	0,0370 „ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .
0,06910 „ $\text{K}_2\text{CO}_3$ .	0,01703 „ $\text{NH}_3$ .
0,04001 „ NaOH.	0,02805 „ CaO.
0,0530 „ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .	0,03705 „ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
0,07101 „ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .	0,1010 „ Natriumtetraborat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ .

1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge zeigt an:

0,03647 g HCl.	0,06302 „ (COOH) <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O.
0,04904 „ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	0,0750 „ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>6</sub> , Weinsäure.
0,06302 „ HNO <sub>3</sub> .	0,1000 „ C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (COOH) <sub>2</sub> ,
0,04602 „ HCOOH.	▼ Camphersäure.
0,06003 „ CH <sub>3</sub> COOH.	0,09005 „ CH <sub>2</sub> CH(OH)COOH,
0,1634 „ CCl <sub>3</sub> COOH.	Milchsäure.

Acidimetrische Bestimmungen.

**Acetum und Acetum purum.** Zum Neutralisieren von 10 ccm Essig müssen 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge erforderlich sein, entsprechend 6% Essigsäure; Indicator Phenolphthalein.

**Acetum pyrolignosum crudum.** 10 ccm Holzessig dürfen nach Zusatz von 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge Lackmuspapier nicht bläuen, entsprechend mindestens 6% Essigsäure. Wegen der dunklen Farbe ist hier Phenolphthalein nicht anwendbar.

**Acetum pyrolignosum rectificatum.** Zum Neutralisieren von 10 ccm sollen 8,4—9,0 ccm  $\frac{1}{10}$ -Lauge erforderlich sein, entsprechend 5,04—5,40% Essigsäure; Indicator Phenolphthalein.

**Acetum scillae.** Zum Neutralisieren von 10 ccm sollen 7,5—8,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Lauge erforderlich sein, entsprechend 4,50 bis 5,10% Essigsäure; Indicator Phenolphthalein.

**Acidum aceticum.** 5 g werden mit Wasser ad 50 ccm verdünnt; zum Neutralisieren von 10 ccm dieser Mischung müssen mindestens 16 ccm  $\frac{1}{10}$ -Lauge nötig sein, entsprechend mindestens 96% Essigsäure; Indicator Phenolphthalein.

**Acidum aceticum dilutum.** Zum Neutralisieren von 5 ccm müssen 26 ccm  $\frac{1}{10}$ -Lauge nötig sein, entsprechend 29,98% Essigsäure; Indicator Phenolphthalein.

**Acidum camphoricum.** Zum Neutralisieren einer Lösung von 0,5 g (bei 80° getrocknet) in 20 ccm Weingeist müssen 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -Lauge nötig sein, entsprechend 100% Camphersäure; Indicator Phenolphthalein.

**Acidum formicium.** Zum Neutralisieren von 5 ccm müssen 27,6—28,9 ccm  $\frac{1}{10}$ -Lauge nötig sein, entsprechend 24—25% Ameisensäure; Indicator Phenolphthalein.

**Acidum hydrochloricum.** Zum Neutralisieren eines Gemisches von 5 ccm Salzsäure und 25 ccm Wasser müssen 38,3—38,9 ccm  $\frac{1}{10}$ -Lauge nötig sein, entsprechend 24,8 bis 25,2% HCl-Gas; Indicator: Dimethylaminoazobenzol.

**Acidum hydrochloricum dilutum.** Zum Neutralisieren eines Gemisches von 5 ccm verdünnter Salzsäure und 25 ccm

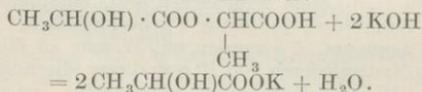
Wasser müssen 18,0—18,4 ccm  $\frac{1}{1}$ n-Lauge nötig sein, entsprechend 12,4—12,6% HCl-Gas; Indicator Dimethylaminoazobenzol.

**Acidum lacticum.** 5 g Milchsäure werden mit Wasser ad 50 ccm verdünnt; zur Neutralisation von 20 ccm dieser Lösung sollen mindestens 16,6 ccm  $\frac{1}{1}$ n-Lauge nötig sein, entsprechend 74,7% Milchsäure, Indicator Phenolphthalein; die neutralisierte Flüssigkeit wird mit weiteren 10 ccm  $\frac{1}{1}$ n-Lauge versetzt und 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt; zum Zurücktitrieren sollen etwa 6,7 ccm  $\frac{1}{1}$ n-Säure nötig sein, was annähernd 15% Milchsäureanhydrid, berechnet auf Milchsäure, entspricht.

Die Milchsäure des Arzneibuches enthält rund 75% Milchsäure,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ , und 15% Milchsäureanhydrid,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO} \cdot \text{CHCOOH}$ . Durch die erste Titration



wird nur die Milchsäure neutralisiert (1 ccm  $\frac{1}{1}$ n-Lauge = 0,09005 g Säure); beim Erhitzen mit Kalilauge geht das Anhydrid in milchsaures Kalium über:



Werden zum Zurücktitrieren 6,7 ccm  $\frac{1}{1}$ n-Säure verbraucht, so sind durch das Milchsäureanhydrid 10 — 6,7 = 3,3 ccm  $\frac{1}{1}$ n-Lauge verbraucht worden; da 1 ccm  $\frac{1}{1}$ n-Lauge 0,081 g Milchsäureanhydrid bzw. 0,09005 g Milchsäure anzeigt, entspricht dies 0,2673 g = 13,36% Anhydrid oder, auf Milchsäure berechnet, 0,297 g = 14,85%.

**Acidum nitricum.** Zum Neutralisieren eines Gemisches von 5 ccm Säure und 25 ccm Wasser sollen 22,6—23,0 ccm  $\frac{1}{1}$ n-Lauge nötig sein, entsprechend 24,8—25,2%  $\text{HNO}_3$ ; Indicator Dimethylaminoazobenzol, das erst in der Nähe des Neutralisationspunktes zuzusetzen ist.

**Acidum sulfuricum dilutum.** Zum Neutralisieren von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und 25 ccm Wasser sollen 17,7—18,5 ccm  $\frac{1}{1}$ n-Lauge nötig sein, entsprechend 15,6 bis 16,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Indicator Dimethylaminoazobenzol.

**Acidum trichloraceticum.** Zum Neutralisieren einer Lösung von 0,5 g Säure (vorher im Exsiccator getrocknet) in 20 ccm

Wasser dürfen höchstens 30,5 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Lauge verbraucht werden, entsprechend 99,7% Trichloressigsäure; Indicator Phenolphthalein. Ist das Präparat durch Monochloressigsäure verunreinigt, wird mehr Kalilauge verbraucht, da zur Neutralisation von 1 g Monochloressigsäure 105,8 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Lauge nötig sind.

**Pulpa Tamarindorum depurata.** Schüttelt man 2 g gereinigtes Tamarindenmus mit 50 ccm heißem Wasser und filtriert nach dem Erkalten, so müssen zur Neutralisation von 25 ccm Filtrat mindestens 12 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Lauge nötig sein, entsprechend mindestens 9% Säure, berechnet auf Weinsäure; Indicator Lackmuspapier.

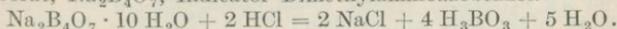
**Mel.** Zum Neutralisieren von 10 g Honig dürfen nach dem Verdünnen mit 50 g Wasser höchstens 0,5 ccm  $\frac{1}{1}$ n-Lauge nötig sein; Indicator Phenolphthalein. Es ist dies keine Gehaltsbestimmung, sondern eine Prüfung auf verdorbenen Honig.

**Mel depuratum** darf, in derselben Weise geprüft, höchstens 0,4 ccm  $\frac{1}{1}$ n-Lauge verbrauchen.

#### Alkalimetrische Bestimmungen.

**Aqua Calcariae.** Zum Neutralisieren von 100 ccm Kalkwasser sollen 4,0—4,5 ccm  $\frac{1}{1}$ n-Säure nötig sein, entsprechend 0,15—0,17%  $\text{Ca(OH)}_2$ ; Indicator Phenolphthalein.

**Borax.** Zum Neutralisieren einer Lösung von 2 g Borax in 50 ccm Wasser sollen 10,4—10,8 ccm  $\frac{1}{1}$ n-Säure nötig sein, entsprechend 52,5—54,5% wasserfreiem Natriumtetraborat,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ; Indicator Dimethylaminoazobenzol.



Die freie Borsäure wirkt auf den Indicator nicht ein.

**Kali causticum fusum.** Zum Neutralisieren von 20 ccm einer Lösung von 5,6 g ad 100 ccm sollen mindestens 17 ccm  $\frac{1}{1}$ n-Säure nötig sein, entsprechend 85% KOH; Indicator Dimethylaminoazobenzol.

**Kalium bicarbonicum.** Zum Neutralisieren einer Lösung von 2 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes in 50 ccm Wasser sollen 20 ccm  $\frac{1}{1}$ n-Säure nötig sein, entsprechend 100%  $\text{KHCO}_3$ ; Indicator Dimethylaminoazobenzol.

**Kalium carbonicum.** Zum Neutralisieren einer Lösung von 1 g in 50 ccm Wasser sollen mindestens 13,7 ccm  $\frac{1}{1}$ n-Säure nötig sein, entsprechend 94,7%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; Indicator Dimethylaminoazobenzol.

**Kalium carbonicum crudum.** Zum Neutralisieren von 1 g Pottasche sollen mindestens 13 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure nötig sein, entsprechend 89,8%  $K_2CO_3$ ; Indicator Dimethylaminoazobenzol.

**Liquor Ammonii caustici.** 5 g Ammoniakflüssigkeit sollen nach Zusatz von 30 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure zur Neutralisation des Säureüberschusses 1,8—2,0 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Lauge erfordern, entsprechend 9,94—10,0%  $NH_3$ ; Indicator Dimethylaminoazobenzol.

**Liquor Kali caustici.** Zum Neutralisieren eines Gemisches von 5 ccm Lauge und 20 ccm Wasser sollen 15,1—15,3 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure nötig sein, entsprechend 14,8—15,0% KOH; Indicator Dimethylaminoazobenzol.

**Liquor Kalicarbonici.** Zum Neutralisieren eines Gemisches von 5 ccm der Lösung und 20 ccm Wasser sollen 32,0—32,2 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure nötig sein, entsprechend 33,1—33,3%  $K_2CO_3$ ; Indicator Dimethylaminoazobenzol.

**Liquor Natriicaustici.** Zum Neutralisieren eines Gemisches von 5 ccm der Lauge und 20 ccm Wasser sollen 21,6—22,0 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure nötig sein, entsprechend 14,8—15,0% NaOH; Indicator Dimethylaminoazobenzol.

**Lithium carbonicum.** Zum Neutralisieren von 0,5 g des Salzes (bei 100° getrocknet) sollen mindestens 13,4 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure nötig sein, entsprechend 99,2%  $Li_2CO_3$ ; Indicator Dimethylaminoazobenzol. Man löst zweckmäßig das Salz in 25 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure und titriert mit  $\frac{1}{10}$ n-Lauge zurück; vgl. S. 44.

**Natrium carbonicum.** Zum Neutralisieren einer Lösung von 2 g in 50 ccm Wasser sollen mindestens 14 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure nötig sein, entsprechend 37,1%  $Na_2CO_3$ ; Indicator Dimethylaminoazobenzol.

**Natrium carbonicum crudum.** Zum Neutralisieren einer Lösung von 2 g Soda in 50 ccm Wasser sollen mindestens 13,5 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure nötig sein, entsprechend 35,8%  $Na_2CO_3$ ; Indicator Dimethylaminoazobenzol.

**Natrium carbonicum siccum.** Zum Neutralisieren einer Lösung von 1 g (vorher getrocknet) in 25 g Wasser sollen mindestens 14 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure nötig sein, entsprechend 74,2%  $Na_2CO_3$ ; Indicator Dimethylaminoazobenzol.

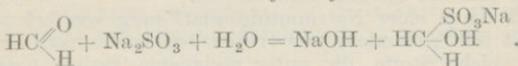
#### Bestimmung von Formaldehyd in Formaldehyd solutus.

Man löst zunächst 25 g kristallisiertes Natriumsulfit in einem 100-ccm-Kölbchen in Wasser ad 100 ccm auf. Von

dieser Lösung gibt man 12 cem in einen Kolben, gibt 80 cem Wasser und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure bis zur Entfärbung; man wird im Durchschnitt 0,3 cem Säure verbrauchen.

Dann gibt man in einen anderen Kolben 3 cem Formaldehydlösung, 50 cem der Natriumsulfitleösung, 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und titriert mit der  $\frac{1}{10}$ n-Säure bis zur Entfärbung. Formaldehyd verbindet sich mit dem Natrium-

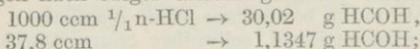
sulfid zu formaldehydschwefligsaurem Natrium  $\text{HC} \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{OH} \\ \text{H} \end{array}$   
unter Freiwerden von Natriumhydroxyd:



Für ein Molekül HCOH (Mol.-Gew. 30,02) wird ein Molekül NaOH frei, das ein Molekül HCl bindet. Da aber Natriumsulfitleösung gegen Phenolphthaleinlösung alkalisch reagiert, mithin auch Salzsäure verbraucht, muß man die kleine Menge Salzsäure, die durch das überschüssige, noch freie Natriumsulfid gebunden wird, von der bei der Titration der Formaldehydlösung verbrauchten Menge abziehen.

Verbraucht man, wie es in der Regel der Fall sein wird, zur Titration der Formaldehydmischung z. B. 38,1 cem  $\frac{1}{10}$ n-Säure, zur Titration der noch freien Natriumsulfid enthaltenden 12 cem Sulfitleösung 0,3 cem Säure, so sind 37,8 cem Säure zur Bindung des NaOH verbraucht.

Es zeigen nach obiger Gleichung an:



dies entspricht, da Formaldehydlösung ein durchschnittliches spezifisches Gewicht von 1,080 hat, 35,02% HCOH (vgl. S. 10).

### Jodometrische Bestimmungen.

Jodlösung und Thiosulfatlösung wirken gegenseitig aufeinander ein unter Bildung von Jodnatrium und tetrathionsaurem Natrium:



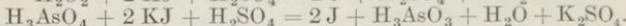
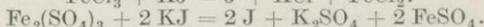
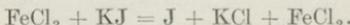
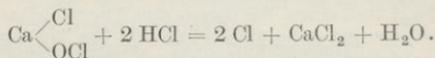
es entspricht also ein Atom Jod einem Molekül Natriumthiosulfat, mit einer Jodlösung von bekanntem Gehalt läßt sich also Natriumthiosulfat bestimmen; den Endpunkt der

Reaktion erkennt man bei allen jodometrischen Titrationen sehr scharf daran, daß die geringste Menge überschüssigen freien Jods Stärke tiefblau färbt — Bildung von Jodstärke; die Zusammensetzung dieser ist nicht sicher bekannt.

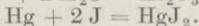
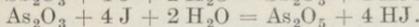
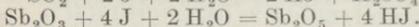
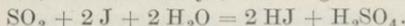
Die Reaktion ist sehr empfindlich; bei einem Gesamtvolumen von 100 ccm einer Stärke enthaltenden Lösung genügt  $\frac{1}{10}$  mg Jod zur Hervorrufung der Blaufärbung.

Umgekehrt läßt sich eine Jodlösung von unbekanntem Gehalt mit Thiosulfatlösung bestimmen; sobald die letzte Spur Jod gebunden ist, verschwindet die blaue Farbe der Jodstärke und die Lösung wird farblos.

Mit Hilfe einer Natriumthiosulfatlösung von bekanntem Gehalt läßt sich nicht nur freies Jod bestimmen, sondern auch solche Stoffe, die unter geeigneten Bedingungen aus Jodkalium Jod frei machen, z. B. Chlor, Brom, Chlorkalk, Eisenoxydsalze, Wasserstoffsperoxyd, Arsensäure u. a. m.



Ähnlich lassen sich mit einer Jodlösung von bekanntem Gehalt außer Thioschwefelsäure auch Stoffe bestimmen, welche mit Jod in bestimmter Weise reagieren, z. B. arsenige Säure, Antimontrioxyd, schweflige Säure, Quecksilber u. a.

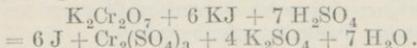


} Vgl. S. 53, 64, 65, 66.

Wie die vorletzte Gleichung zeigt, lassen sich mit einer Lösung der arsenigen Säure von bekanntem Gehalt auch Jod und ebenso auch aus Jodkalium Jod frei machende Stoffe bestimmen, ähnlich wie mit Natriumthiosulfat, eine Methode, die bei der Wertbestimmung des Chlorkalks Anwendung findet und S. 56 und 57 beschrieben ist.

Als Ursubstanz für alle obengenannten Reaktionen dient Kaliumdichromat; bei Gegenwart verdünnter Schwefel-

säure macht in wässriger Lösung ein Molekül  $K_2Cr_2O_7$  aus überschüssigem Jodkalium sechs Atome Jod frei:



Es entspricht somit  $\frac{1}{6}$  Molekül  $K_2Cr_2O_7$  einem Atom Jod. Kaliumdichromat als Urtitersubstanz hat Zulkowski 1868 vorgeschlagen; Mohr führte um 1854 das Natriumthiosulfat in die Maßanalyse ein und bestimmte damit als erster freies und gebundenes Jod, Chlor, unterchlorige Säure, überhaupt die meisten Körper, die aus Jodkalium Jod frei machen.

$\frac{1}{10}$ -n-Lösungen obengenannter Substanzen würden zu konzentriert sein, man wendet deshalb  $\frac{1}{10}$  n- oder noch mehr verdünnte,  $\frac{1}{20}$  n-Lösungen an. Die zur Herstellung von 1 l einer  $\frac{1}{10}$  n-Lösung nötigen Gewichtsmengen berechnen sich aus dem Molekulargewicht nach folgender Tabelle:

## Darstellung der Lösungen.

	Molekulargewicht	Normalgewicht	1 l $\frac{1}{10}$ n-Lösung enthält
$K_2Cr_2O_7$	294,2	$\frac{294,2}{6} = 49,03$	4,9030 g
$Na_2S_2O_3 + 5 H_2O$	248,22	248,22	24,8220 „
Jod		126,92	12,6920 „
$As_2O_3$	197,92	$\frac{197,92}{4} = 49,48$	4,948 „

**$\frac{1}{10}$  n-Kaliumdichromatlösung.** 100 g Kaliumdichromat werden aus der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge heißem Wasser umkrystallisiert, bis es sich als frei von Calcium, Chlor und Schwefelsäure erweist. Das reine Kaliumdichromat wird zerrieben und bei  $120-130^\circ$  getrocknet. Wie bei der Darstellung der Oxalsäurelösung erwähnt, wägt man etwas mehr als die theoretisch nötige Menge von 4,9030 g ab und berechnet daraus das Volumen der herzustellenden Lösung.

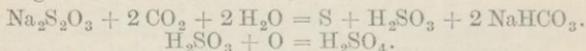
Beispiel: Abgewogen 5,0550 g.

$$4,9030 : 5,0550 = 1000 : x, \\ x = 1031 \text{ cm.}$$

Kaliumdichromatlösung ist unbegrenzt haltbar.

**$\frac{1}{10}$  n-Natriumthiosulfatlösung.** 26—27 g Natriumthiosulfat löst man in Wasser zu einem Liter auf. Um eine möglichst haltbare Lösung zu erzielen, kocht man am besten das Wasser

vorher aus, um es von Kohlensäure und Sauerstoff zu befreien; die Lösung läßt man 8 Tage stehen, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und stellt dann erst ein. Die Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren.



**Einstellung.** In 20 cem  $\frac{1}{10}$ n-Kaliumdichromatlösung löst man 1 g Jodkalium, gibt 5 cem verdünnte Schwefelsäure hinzu und läßt 10 Minuten verschlossen stehen; dann verdünnt man mit 100 cem Wasser und läßt zu der Flüssigkeit Natriumthiosulfatlösung laufen, bis sie dunkelgelb erscheint. Dann erst gibt man 10 cem Stärkelösung und weiter tropfenweise Natriumthiosulfatlösung hinzu, bis die tiefblaue Farbe plötzlich in hellgrün, herrührend von dem entstandenen Chromsulfat, umschlägt; Formel s. S. 51.

**Beispiel:** Verbraucht 19,65 cem Thiosulfatlösung; somit ist ihr Faktor, der Faktor einer  $\frac{1}{10}$ n-Lösung gleich 1,0 gesetzt,  $f = \frac{20,0}{19,65} = 1,0178$ . Um eine  $\frac{1}{10}$ n-Lösung zu bekommen, sind nach der Gleichung

$$19,65 : 20 = x : 1000$$

$x = 982,5$  cem mit Wasser auf 1 l zu verdünnen.

**$\frac{1}{10}$ n-Jodlösung.** 13 g Jod und 20 g Jodkalium löst man in 30 g Wasser, sobald alles gelöst ist, füllt man mit Wasser auf 1000 cem auf.

**Einstellung.** 20 cem  $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung verdünnt man mit 100 cem Wasser, gibt 10 cem Stärkelösung hinzu und titriert mit der Jodlösung auf Blau. Formel s. S. 49.

**Beispiel:** Verbraucht 19,2 cem Jodlösung; Faktor  $f = \frac{20,0}{19,2} = 1,0416$ ; nach der Gleichung

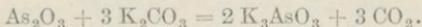
$$19,2 : 20,0 = x : 1000$$

sind  $x = 960$  cem auf 1000 cem zu verdünnen.

Titriert man freies Jod enthaltende Lösungen mit Natriumthiosulfat (siehe z. B. Chlorwasser, Chlorkalk, Tr. jodi und Jod S. 54), so gibt man die Stärkelösung erst dann zu, wenn die Lösung anfängt, eine gelbe Färbung anzunehmen.

**$\frac{1}{10}$ n-Kaliumarsenitlösung.** 5 g gepulverte arsenige Säure und 5 g Kaliumcarbonat kocht man mit 10–15 g Wasser,

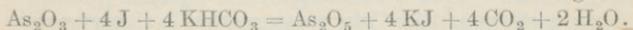
bis alles gelöst ist, verdünnt mit 500 ccm Wasser, leitet  $\frac{1}{4}$  Stunde lang Kohlensäure ein, um noch unzersetztes Kaliumcarbonat in Bicarbonat umzuwandeln (vgl. unten), löst dann 35–40 g Kaliumbicarbonat in der Flüssigkeit und füllt auf 1000 ccm auf. Die Lösung enthält wahrscheinlich orthoarsenigsäures Kalium neben viel metaarsenigsäurem Kalium.



Einstellung. 20 ccm der Lösung verdünnt man mit 50 ccm Wasser, setzt 10 ccm Stärkelösung zu und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n-Jodlösung auf Blau.

Beispiel: Verbraucht 20,40 ccm Jodlösung, mithin Faktor der Arsenlösung  $f = \frac{20,4}{20,0} = 1,02$ . Will man die Lösung auf die richtige Konzentration bringen, hat man nach der Gleichung  $20,0 : 20,4 = x : 1000$ ,  $x = 980$  ccm mit Wasser auf 1000 ccm zu verdünnen.

Wie schon S. 50 erwähnt, wird das Arsentrioxyd,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , durch Jod zu Arsenpentoxyd,  $\text{As}_2\text{O}_5$ , oxydiert,  $\text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{J} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_5 + 4 \text{HJ}$ . Die Reaktion verläuft jedoch nur dann im Sinne dieser Gleichung quantitativ, wenn der sich bildende Jodwasserstoff durch ein Bicarbonat sofort gebunden wird. Freier Jodwasserstoff würde einen Teil des Arsenpentoxyds wieder zu Arsentrioxyd reduzieren; im Sinne der Doppelgleichung  $\text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{J} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{As}_2\text{O}_5 + 4 \text{HJ}$  würde ein Gleichgewichtszustand eintreten, der ein richtiges Resultat unmöglich machen würde. Bei Gegenwart eines Bicarbonates verläuft die Reaktion nach der Gleichung



An Stelle von Kaliumbicarbonat Kaliumcarbonat zu verwenden, ist nicht gestattet, da dieses selbst mit Jod reagiert, vgl. oben.

**Stärkelösung.** 2 g lösliche Stärke reibt man mit Wasser an und kocht mit 200 g Wasser einmal auf; dann kühlt man schnell ab und filtriert. Zu einer Titration verwendet man jedesmal 10 ccm. Die Lösung ist leicht zersetzlich; sie wird sehr haltbar, wenn man etwa 0,02 g  $\text{HgJ}_2$  vor dem Kochen zugibt. Das in geringer Menge gelöst, bleibende Quecksilberjodid hat auf das Resultat der Titrations keinen Einfluß.

**Jodkalium.** Das in der Jodometrie verwendete Jodkalium muß völlig frei sein von jodsaurem Kalium; die mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser frisch bereitete Lösung (1 = 20) darf sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Stärkelösung nicht sofort blau färben.



1 cem  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
zeigt an:

0,003546 g Cl.  
0,012692 „ J.  
0,005585 „ Fe.  
0,02780 „  $\text{FeSO}_4 + 7 \text{ H}_2\text{O}$ .  
0,015192 „  $\text{FeSO}_4$ .  
0,001567 „  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , Phenol.  
0,0017 „  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  
0,003748 „ As.

1 cem  $\frac{1}{10}$  n-Jodlösung  
zeigt an:

0,004948 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ .  
0,005748 „  $\text{As}_2\text{O}_3$ .  
0,00601 „ Sb.  
0,01662 „ Tart. stib.  
0,0100 „ Hg.  
0,01355 „  $\text{HgCl}_2$ .  
0,01257 „  $\text{HgClNH}_2$ .

**Jodum.** Eine mit Hilfe von 1 g Kaliumjodid und 20 cem Wasser hergestellte Lösung von 0,2 g Jod soll zur Bindung des gelösten Jods mindestens 15,6 cem  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  verbrauchen, entsprechend 99,0% J. Das Jod muß in einem sehr gut schließenden Wäagegläschen abgewogen werden, da seine Dämpfe die Stahlteile der analytischen Wage angreifen.

**Tinctura Jodi.** 2 cem Jodtinktur sollen, nach Zusatz von 25 cem Wasser und 0,5 g Jodkalium, 13,4—14,2 cem  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zur Bindung des Jods verbrauchen, entsprechend 9,4—10,0% Jod.

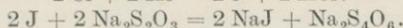
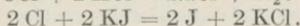
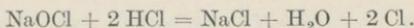
Die Theorie verlangt 10% Jod; das Arzneibuch gestattet einen geringen Mindergehalt, da ein geringer Teil des Jods bei längerer Aufbewahrung mit dem Weingeist zu Jodwasserstoff, Jodäthyl u. a. Verbindungen sich umsetzt.

**Aqua chlorata.** 25 g Chlorwasser werden in eine wässrige Lösung von 1 g Kaliumjodid in 9 g Wasser eingegossen; zur Bindung des ausgeschiedenen Jods sollen 28,2—35,3 cem  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  erforderlich sein, entsprechend 0,4—0,5% Chlor.

Bei längerem Aufbewahren geht der Gehalt an freiem Chlor merklich zurück infolge Bildung von Chlorwasserstoff,



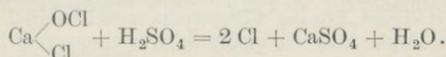
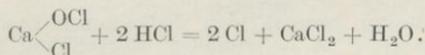
**Liquor Natrii hypochlorosi.** Zu 20 cem gibt man 20 cem Wasser, 1 g KJ, dann 20 Tropfen Salzsäure; zur Bindung des Jods sollen mindestens 28 cem  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  nötig sein, entspr. 0,5% Cl.



Es entspricht also 1 cem  $\frac{1}{10}$ n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,003546 g Cl.

**Calcaria chlorata.** 5 g Chlorkalk werden in einer Reibschale mit Wasser zu einem feinen Brei verrieben und mit Wasser in einen Meßkolben von 500 cem gespült. 50 cem der auf 500 cem verdünnten und gut durchschüttelten, trüben Flüssigkeit (= 0,5 g Chlorkalk) werden mit einer Lösung von 1 g Jodkalium in 20 cem Wasser gemischt und mit 20 Tropfen Salzsäure angesäuert. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods müssen mindestens 35,2 cem  $\frac{1}{10}$ n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nötig sein, entsprechend 25% wirksamem Chlor.

Der Wert des Chlorkalks wird bedingt durch seinen Gehalt an wirksamem Chlor, worunter man das Chlor versteht, welches durch Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) frei gemacht wird.



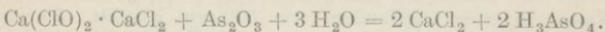
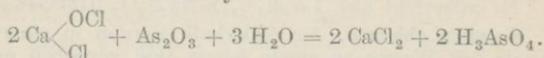
Faßt man den Chlorkalk als ein Doppelsalz von Calciumhypochlorit und Calciumchlorid auf, so lassen sich die Reaktionen veranschaulichen durch die Gleichungen:



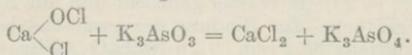
Bei längerem Aufbewahren gibt Chlorkalk, namentlich bei Einwirkung von Licht und Wärme, Chlor und Sauerstoff ab, und es entsteht chloresaurer Calcium, Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, aus dem bei obiger Methode der Wertbestimmung durch die Salzsäure auch Chlor frei gemacht werden würde. In einem solchen Präparat bestimmt man das in Form von Hypochloritchlorid vorhandene Chlor zweckmäßig nach der Methode von Penot oder Penot-Mohr, wobei ein Gehalt an chloresaurem Calcium ohne Einfluß ist. Diese beiden Methoden finden in der Technik vielfach Anwendung.

1. **Methode von Penot.** Sie beruht darauf, daß Arsen-

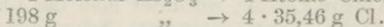
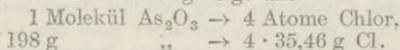
trioxyd durch das Calciumchloridhypochlorit  $\text{Ca} \begin{matrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$  des Chlorkalks zu Arsensäure oxydiert wird.



Als Normallösung benutzt man die nach S. 52 dargestellte  $\frac{1}{10}$ -n-Kaliumarsenitlösung



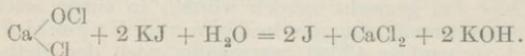
Nach der ersten Gleichung zeigt an:



Demnach zeigt an 1 cem  $\frac{1}{10}$ -n-Arsenitlösung 0,003546 g Cl, genau wie bei der Bestimmung des Arzneibuches.

Als Indicator benutzt man Jodkaliumstärkepapier; in 200 g der nach S. 53 dargestellten Stärkelösung löst man 1 g Jodkalium und 0,5 g krystallisiertes Natriumcarbonat, trinkt mit dieser Lösung Filtrierpapierstreifen und trocknet diese. Das Papier hält sich im Dunklen in einem verschlossenen Gefäß sehr lange.

Die Ausführung der Titration geschieht in folgender Weise: 50 cem der nach S. 55 bereiteten, gut durchmischten Chlorkalkmilch gibt man in einen Erlenmeyerkolben und läßt dann von der Kaliumarsenitlösung so lange zufließen, bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläut, ein Zeichen, daß aller Chlorkalk zersetzt ist. Solange noch viel Hypochlorit da ist, wird der Fleck braun durch ausgeschiedenes Jod, erst gegen Ende der Titration wird er erst dunkelblau, dann hellblau; der Endpunkt ist sehr scharf zu erkennen.



Beispiel: Für 50 cem Chlorkalklösung = 0,5 g Chlorkalk verbraucht 40,0 cem Arsenlösung, mithin Prozentgehalt gleich

$$\frac{100 \cdot 40,0 \cdot 0,003546}{0,5} = 28,36.$$

2. **Methode nach Penot-Mohr.** Man gibt zu 50 ccm der Chlorkalkmilch einen gemessenen Überschuß der Kaliumarsenitlösung, so viel, daß ein herausgenommener Tropfen Jodkaliumstärkepapier nicht mehr blau färbt; dann gibt man 1 g Natriumbicarbonat (vgl. S. 53) und 10 ccm Stärkelösung hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n-Jodlösung auf Blau.

Beispiel: Chlorkalklösung 50 ccm = 0,5 g Chlorkalk. Zugesezt 50 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Kaliumarsenitlösung, zurücktitriert 12 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Jodlösung. Demnach ist der Prozentgehalt an Chlor:

$$\frac{100 \cdot (50 - 12) \cdot 0,003546}{0,5} = 26,95\%$$

#### Chlorometrische oder Gay-Lussacsche Grade oder Prozente.

Die Deklaration des Chlorkalks nach „Graden“ stammt aus Frankreich und findet in der Technik vielfach Anwendung. Diese Art der Wertbestimmung gibt an, wieviel Liter Chlorgas (gemessen bei 0° und 760 mm Druck) 1 kg Chlorkalk bei der Einwirkung von Säure entwickelt. 1 l Chlor wiegt bei 0° und 760 mm Druck 3,18 g; ein hundertgrädiger Chlorkalk ist ein solcher, von dem 1 kg 100 l = 318 g Chlor entwickeln; ein fünfundzwanziggrädiger Chlorkalk entwickelt 25 l = 25 · 3,18 g Chlor.

Somit entsprechen:

100° Gay-Lussac → 31,8 Gewichtsprozente des D. A. V.

1° Gay-Lussac → 0,318 Gewichtsprozent.

Oder umgekehrt:

31,8 Gewichtsprozent → 100° Gay-Lussac.

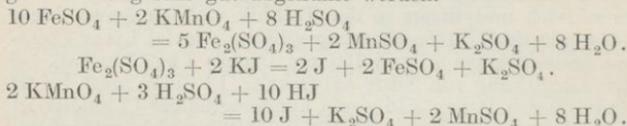
1,0 „ „ → 3,144° Gay-Lussac.

Ein Chlorkalk, der nach dem Arzneibuch 34% Chlor enthält, ist also nach Gay-Lussacs Bezeichnung 107 prozentig oder -grädig.

**Ferrum pulveratum.** 1 g gepulvertes Eisen wird in etwa 50 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung werden mit Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zur schwachen Rötung versetzt. Nachdem die Flüssigkeit durch Zusatz von Weinsäurelösung wieder entfärbt ist, gibt man 2 g Jodkalium hinzu und läßt die Mischung 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Gefäße stehen. Zur Bindung des

ausgeschiedenen Jods sollen mindestens 17,5 cem  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  verbraucht werden, entsprechend 97,80% Fe.

Das Auflösen des Eisens hat in der Wärme zu geschehen, nach dem Auffüllen auf 100 cem muß die Lösung filtriert werden. 10 cem dieser Lösung verdünnt man mit 25 cem Wasser und oxydiert die heiße Lösung mit Kaliumpermanganat. Färbt sich während dieser Oxydation die Lösung braun unter Abscheidung von braunen Flocken, so fehlt es an Schwefelsäure. Statt der Weinsäure kann man zur Reduktion des überschüssigen Kaliumpermanganats auch einige Zentigramm Rohrzucker nehmen. Die Entfernung des überschüssigen Kaliumpermanganats ist deshalb nötig, weil Kaliumpermanganat aus dem Jodkalium auch Jod frei machen würde. Vor dem Zusatz des Jodkaliums muß die völlig klare, gelbe Lösung sehr gut abgekühlt werden.



Nach Weinland<sup>1)</sup> fällt bei genauer Innehaltung der Arzneibuchvorschrift das Resultat um etwa 1% zu niedrig aus; man soll für 0,1 g Eisen statt 2 g 3 g KJ, außerdem noch 10–20 cem verdünnte Salzsäure hinzufügen; das dann erhaltene Resultat stimmt mit dem gewichtsanalytischen überein. Diese Änderung empfiehlt sich für alle jodometrischen Eisenbestimmungen.

**Ferrum reductum.** Genau wie bei Ferrum pulv. läßt das Arzneibuch im reduzierten Eisen das Gesamteisen bestimmen; zur Bindung des Jods sollen mindestens 17,3 cem  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  nötig sein, entsprechend einem Mindestgehalt von 96,6% Gesamteisen.

Ferrum reductum enthält neben elementarem Eisen noch Eisenoxyduloxyd,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (vgl. Bd. I, S. 128). Enthalten die titrierten 0,1 g  $x$  g Fe und  $y$  g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , so ist

$$(1) \quad x + y = 0,1.$$

55,85 g Fe brauchen 10 000 cem  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,

$$x \text{ g } \text{''} \quad \text{''} \quad \frac{10000 x}{55,85} \text{''} \quad \frac{1}{10} \text{ n-''}$$

<sup>1)</sup> Weinland, Anleitung zur Maßanalyse, S. 102, 104.

231,55 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Mol.-Gew.) brauchen 30 000 cem  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
 $y$  g „ „ „  $\frac{30000 y}{231,55}$  „  $\frac{1}{10}$  n- „

Braucht man zur Titration 17,3 cem  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  
 lautet mithin die 2. Bestimmungsgleichung

$$(2) \quad \frac{10\,000 x}{55,85} + \frac{30\,000 y}{231,55} = 17,3.$$

Hieraus ergibt sich  $x = 0,0877$ ,  $y = 0,0123$ , das Präparat enthält demnach 87,7% Fe und 12,3%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

**Ferrum sulfuricum siccum.** 0,2 g werden in 10 cem verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung wird mit Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zur schwachen Rötung versetzt. Nachdem die Flüssigkeit durch Zusatz von Weinsäurelösung wieder entfärbt worden ist, gibt man 2 g Jodkalium hinzu und läßt 1 Stunde lang verschlossen stehen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods sollen mindestens 10,8 cem  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  erforderlich sein, entsprechend 30,20% Fe oder 82,04%  $\text{FeSO}_4$ .

Für die Formel  $\text{FeSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  berechnen sich 29,72% Fe und 80,83%  $\text{FeSO}_4$ . Über den Verlauf der Reaktion vgl. S. 58.

**Liquor ferri sesquichlorati.** 5 g der Lösung werden mit Wasser auf 100 cem verdünnt; 20 cem dieser Mischung werden mit 2 g Salzsäure und 2 grm Jodkalium versetzt und verschlossen 1 Stunde lang stehen gelassen. Zur Bindung des Jods sollen 18 cem  $\frac{1}{10}$  cem n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  nötig sein, entsprechend 10% Fe.

**Ammonium chloratum ferratum,**  $x \text{NH}_4\text{Cl} + y \text{FeCl}_3$ . 1 g Eisensalmiak wird in 10 cem Wasser unter Zusatz von 2 cem Salzsäure gelöst. Die Lösung versetzt man mit 2 g Kaliumjodid, läßt sie 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Gefäße stehen und titriert sie darauf mit  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; zur Bindung des ausgeschiedenen Jods sollen 4,4—4,6 cem erforderlich sein, entsprechend 2,46 bis 2,57% Fe.

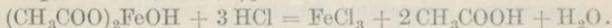
Für ein absolut trockenes Präparat, dargestellt aus 32 T. Ammoniumchlorid und 9 T. Eisenchloridlösung, berechnen sich 2,73% Eisen.

**Liquor ferri oxychlorati dialysati.** 10 cem werden in einem 100 cem fassenden Meßkolben mit 10 cem Salzsäure erwärmt, bis eine klare, hellgelbe Lösung entstanden ist. Nach dem

Erkalten wird die Lösung mit 2 g Kaliumjodid versetzt und in dem verschlossenen Glase 1 Stunde lang stehen gelassen. Hierauf wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. 20 ccm dieser Lösung müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 12,5—13,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erfordern, was einem Gehalt von 3,3—3,6% Eisen entspricht.

**Liquor ferri albuminati.** Eine Mischung von 20 g der Lösung und 30 g verdünnter Schwefelsäure wird im Wasserbade erwärmt, bis der anfangs rotbraune Niederschlag eine weißliche Färbung zeigt. Die Säure bewirkt eine Fällung von rostfarbigem Ferrialbuminat, das allmählich mit der Säure zu Ferrisulfat und Eiweiß sich umsetzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und filtriert. 50 ccm des Filtrats werden mit  $\frac{1}{2}$  proz. KMnO<sub>4</sub>-Lösung (wie bei den vorigen Präparaten) oxydiert, nach Entfärbung mit 1 g KJ versetzt und nach 1 Stunde titriert. Es sollen 7,0—7,2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nötig sein, entsprechend 0,39—0,40% Fe. Das Resultat soll genauer werden, wenn man 2 Stunden lang die Lösung auf das Jodkali einwirken läßt.

**Liquor ferri subacetici,** enthält 4,8—5,0% Eisen. 2 ccm werden mit 1 ccm Salzsäure versetzt, nach dem Verschwinden der rotbraunen Färbung mit 20 ccm Wasser verdünnt und hierauf, nach Zusatz von 1,0 g Kaliumjodid, bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenen Gefäße 1 Stunde lang stehen gelassen. Diese Mischung soll alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 18,5—19,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verbrauchen, entsprechend 4,75—5,0% Fe.



**Ferrum oxydatum saccharatum,** enthält Ferrihydroxyd, Natriumhydroxyd und Zucker neben geringen Mengen Ferrihydroxyd.

1 g Eisenzucker wird in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst, die Lösung nach dem vollständigen Verschwinden der rotbraunen Farbe und nach dem Erkalten mit Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zur schwachen, kurze Zeit bestehenden bleibenden Rötung, und nach der Entfärbung mit 2 g Kaliumjodid versetzt. Diese Mischung läßt man 1 Stunde lang im geschlossenen Gefäße stehen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods sollen 5,0—5,3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erforderlich sein, entsprechend 2,8—3,0% Fe.

Durch die Schwefelsäure wird aus dem Eisensaccharat zunächst rotbraunes Eisenhydroxyd ausgeschieden, das sich dann in der Säure mit gelber Farbe zu Ferrisulfat  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  löst.

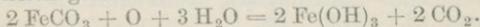
Ein geringer Teil des in dem Präparat vorhandenen Eisens ist durch die Einwirkung des Lichtes reduziert worden und geht als Ferrosulfat in Lösung; aus diesem Grunde ist die Oxydation mit Kaliumpermanganat erforderlich.

Die Bestimmung des Eisens kann auch gewichtsanalytisch geschehen; s. S. 29.

**Ferrum carbonicum saccharatum**, eine Mischung von Ferrocyanat mit Zucker.

1 g wird in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure ohne Anwendung von Wärme gelöst; diese Lösung wird mit Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zur schwachen, vorübergehend bleibenden Rötung und nach eingetretener Entfärbung mit 2 g Kaliumjodid versetzt. Diese Mischung läßt man 1 Stunde lang im geschlossenen Gefäße stehen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods sollen 17,0—17,8 ccm  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  erforderlich sein, entsprechend 9,5—10,0% Fe.

Durch die Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit entsteht allmählich etwas Ferrihydroxyd, eine Zersetzung, die auf das Resultat ohne Einfluß ist, wenn die Eisenbestimmung jodometrisch geschieht.



Die Bestimmung des Eisens kann auch gewichtsanalytisch geschehen, s. S. 29.

**Ferrum citricum oxydatum**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Fe} + 3 \text{H}_2\text{O}$ . 0,5 g werden in 2 ccm Salzsäure und 15 ccm Wasser in der Wärme gelöst. Die Lösung versetzt man nach dem Erkalten mit 2 g Kaliumjodid, läßt sie 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Gefäße stehen und titriert sie darauf mit  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; zur Bindung des ausgeschiedenen Jods sollen 17,0—18,0 ccm erforderlich sein, entsprechend 18,99 bis 20,11% Eisen.

Für obige Formel berechnen sich 18,68% Fe.

Die Bestimmung des Eisens kann auch gewichtsanalytisch geschehen, s. S. 29.

**Ferrum citricum ammoniatum**. Ausführung wie bei Ferr. citr. oxydat., es sollen nötig sein für 0,5 g 12—13 ccm  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , entsprechend 13,4—14,5% Fe.

**Extractum Ferri pomati.** 1 g Extrakt wird in einem Porzellantiegel eingäschert, die Asche wiederholt mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, der Verdunstungsrückstand gegläht und alsdann in 5 ccm heißer Salzsäure gelöst. Die Lösung verdünnt man mit 20 ccm Wasser, versetzt sie nach dem Erkalten mit 2 g Kaliumjodid, läßt sie 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Gefäße stehen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods sollen mindestens 9 ccm  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  erforderlich sein, entsprechend 5,03% Fe.

**Ferrum peptonatum.** enthält 24—25% Eisen. 0,5 g Eisenpeptonat werden in 20 ccm heißem Wasser gelöst, mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure erhitzt, bis die entstandenen Ausscheidungen (vgl. S. 60) wieder gelöst sind. Alsdann wird die Lösung mit 200 ccm heißem Wasser verdünnt, mit Ammoniak im Überschuß versetzt und so lange im Wasserbade erhitzt, bis der Niederschlag sich völlig ausgeschieden hat und die Flüssigkeit farblos erscheint. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit heißem Wasser ausgewaschen und sodann durch Auftropfen heißer, verdünnter Schwefelsäure auf dem Filter in Lösung gebracht. Die Lösung wird mit Wasser auf etwa 100 ccm verdünnt, nach völligem Erkalten 3 g Jodkalium zugesetzt und dann 1 Stunde lang stehen gelassen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods müssen 21,4—22,3 ccm  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  verbraucht werden, entsprechend 23,9—24,9% Fe.

**Ferrum lacticum.** vgl. S. 29. Nach Lehmann löst man 0,5 g des feingepulverten Präparates in 15 g offizineller Wasserstoffsuperoxydlösung (3%), gibt dann 10 g konzentrierte Schwefelsäure hinzu, erhitzt zum Sieden und kocht 2 Minuten lang. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 25 g Wasser, gibt 1—2 g Jodkalium hinzu und läßt 1 Stunde verschlossen stehen. Zur Bindung des Jods müssen mindestens 16,9 ccm  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  verbraucht werden, entsprechend 18,9% Fe.

Durch das Wasserstoffsuperoxyd wird unter Gasentwicklung ( $\text{CO}_2$  und O) die organische Substanz vollkommen und schnell zerstört, und das überschüssige Superoxyd durch das nachfolgende Kochen zerstört.

**Sirupus Ferri iodati.** 5 g Sirup gibt man in eine 200-g-Flasche mit Glasstopfen; dann gibt man 4 g Liq. ferri sesquichlorati hinzu, mischt durch Umschwenken und läßt ver-

geschlossen 1—1½ Stunde lang stehen. Dann verdünnt man mit 100 g Wasser, fügt 10 ccm Phosphorsäure und nach dem Umschwenken 1 g Jodkalium hinzu und titriert sogleich mit  $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfat; es sollen 15,8—16,2 ccm verbraucht werden, entsprechend 4,01—4,11% Jod.

Das Eisenchlorid macht aus dem Eisenjodür das Jod frei, das sich fast ganz in Krystallen ausscheidet,  $\text{FeJ}_2 + 2 \text{FeCl}_3 = 2 \text{J} + 3 \text{FeCl}_2$ . Das überschüssige Eisenchlorid wird durch den Zusatz der Phosphorsäure in Ferriphosphat übergeführt, das aus Jodkalium kein Jod frei macht. Man muß die Titration sofort nach dem Zusatz der Phosphorsäure und des KJ ausführen, da, wenn man länger wartet, das freie Jod auf das Eisenchlorür einwirkt. Die Vorschrift ist in allen Punkten (Reihenfolge der Zusätze usw.) genau einzuhalten.

**Hydrogenium peroxydatum solutum.** Gehalt mindestens 3 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

10 g Wasserstoffsuperoxydlösung werden mit Wasser auf 100 ccm verdünnt; 10 ccm dieser Lösung werden mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und 10 ccm Kaliumjodidlösung (1 : 10) versetzt und die Mischung in einem verschlossenen Glase  $\frac{1}{2}$  Stunde lang stehen gelassen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods müssen mindestens 17,7 ccm  $\frac{1}{10}$ n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  erforderlich sein, was einem Mindestgehalte von 3% Wasserstoffsuperoxyd entspricht; s. S. 50.

Ein Wasserstoffsuperoxyd mit 3 Gewichtsprozenten  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird im Handel als 10 volumenprozentig bezeichnet, weil aus ihm sein zehnfaches Volumen Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden kann.

**Acidum arsenicosum.** 10 ccm einer aus 0,5 g arseniger Säure und 3 g Natriumbicarbonat in 20 ccm siedendem Wasser bereiteten und nach dem Erkalten auf 100 ccm verdünnten Lösung sollen 10 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung entfärben, entsprechend 99%  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Da arsenige Säure bei Gegenwart von Natriumbicarbonat sich nur schwer löst und das durch das Erhitzen aus dem Bicarbonat entstandene Carbonat die Genauigkeit des Resultates beeinträchtigt (s. S. 53), verfährt man zweckmäßig so: 1,0 g arseniger Säure und 2,0 g Kaliumcarbonat kocht man mit 3 ccm Wasser, bis alles gelöst ist, verdünnt mit etwa 100 ccm Wasser und leitet  $\frac{1}{4}$  Stunde lang Kohlendioxyd

ein. Diese Lösung gibt man in einen 200-cem-Meßkolben, löst 5 g Kalium bicarbonicum darin, füllt dann bis zur Marke auf und titriert von dieser Lösung 10 cem; Indicator Stärkelösung.  $\text{As}_2\text{O}_3 + 4 \text{J} + 4 \text{KHCO}_3 = \text{As}_2\text{O}_5 + 4 \text{KJ} + 4 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ; vgl. S. 53.

**Liquor Kali arsenicosi.** 5 g der Lösung, mit einer Lösung von 1 g  $\text{NaHCO}_3$  in 20 g Wasser und 10 cem Stärkelösung gemischt, sollen 10,0—10,1 cem  $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung verbrauchen, entsprechend 0,99—1,0%  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; vgl. S. 50, 53.

Bei längerer Aufbewahrung oxydiert sich ein kleiner Teil der arsenigen Säure zu Arsensäure und entgeht damit der Titration.

**Natrium arsanilicum, Atoxyl.** In einem Fettgläschen (S. 89) wägt man 0,2 g genau ab, gibt Gläschen mit Inhalt in einen 300-cem-Stehkolben, fügt 10 cem konzentrierte Schwefelsäure und 1 cem rauchende Salpetersäure hinzu und erhält die Mischung 1 Stunde lang im Sandbade im gelinden Sieden. Nach dem Erkalten gibt man zweimal je 50 cem Wasser hinzu, die man jedesmal durch Kochen wieder verdampft (dieses Verdampfen des Wassers geschieht besser in einer Schale auf dem Wasserbade, in die man den Inhalt des Kolbens spült). Dann gibt man 100 g Wasser und nach dem Erkalten 2 g Jodkalium hinzu und titriert nach  $\frac{1}{2}$  Stunde mit  $\frac{1}{10}$ n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; Indicator Stärkelösung. Zur Bindung des Jods sollen 12,9—13,1 cem nötig sein, entsprechend 24,1 bis 24,6% As; s. u.

Die organische Substanz wird durch die Säuren vollständig zerstört und das As zu Arsensäure  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  und Metaarsensäure  $\text{HAsO}_3$  oxydiert; durch das Abdampfen mit Wasser wird etwa noch vorhandene schweflige und salpetrige Säure und Salpetersäure verjagt und die Metaarsensäure in Arsensäure übergeführt. Verlauf der Reaktion s. S. 50. Löst man nach dem D. A. 5. das KJ in der sehr stark sauren Lösung, fällt häufig ein Niederschlag von  $\text{AsJ}_3$ , das sich aber auf Zusatz von mehr Wasser wieder löst.

**Natrium acetylarsanilicum, Arsacetin.** Die Bestimmung des As geschieht genau wie beim Atoxyl mit 0,2 g Substanz; es sollen 11,3—11,6 cem  $\frac{1}{10}$ n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  verbraucht werden, entsprechend 21,2—21,7% As.

1 Atoxyl bzw. 1 Arsacetin = 1  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  = 1 As = 2 J = 2 Thios.  
 1 cem  $\frac{1}{10}$ n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  = 0,00375 g As  
 = 0,01555 g Atoxyl bzw. 0,01765 g Arsacetin.

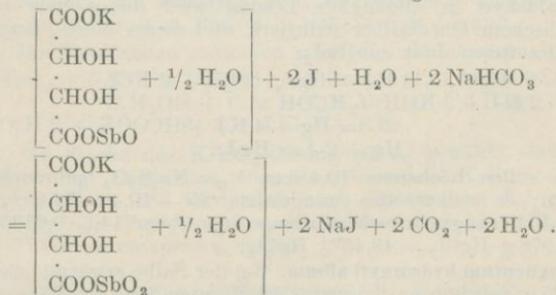
Nach Rupp und Lehmann<sup>1)</sup> läßt sich in Atoxyl und in Arsacetin das Arsen schneller auf folgende Weise bestimmen: 0,2 g Substanz werden in einem 200-cm-Kolben auf dem Wasserbad mit 10 ccm konzentrierter  $H_2SO_4$  auf  $70^\circ$  angewärmt; dann nimmt man den Kolben fort, gibt 1 g kristallisiertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen hinzu, nach jedem Zusatz die lebhaft Gasentwicklung abwartend; dann gibt man tropfenweise 5—10 ccm offiz.  $H_2O_2$ -Lösung hinzu, bis die Braunfärbung ( $MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2O + 2H_2O$ ) verschwunden und die Lösung wasserklar ist; man kocht dann nach Zusatz von 20 ccm Wasser 10—15 Minuten auf dem Drahtnetz, wodurch überschüssiges  $H_2O_2$  entfernt wird (Probe darauf: auf Zusatz von 1 Tropfen  $\frac{1}{10}$   $KMnO_4$ -Lösung muß die Rosafärbung bleiben).

Nach dem Erkalten Zusatz von 50 g Wasser, 2 g KJ, nach 1 Stunde Titration mit  $\frac{1}{10}$  n- $Na_2S_2O_3$ . (Bei Zusatz von 100 g Wasser und 10 ccm Stärkelösung ist der Umschlag scharf zu erkennen.) Berechnung genau wie S. 64.

Genau so wie im Atoxyl bez. Arsacetin läßt sich im Salvarsan das Arsen bestimmen; Salvarsan (Bd. II. S. 105) enthält 31,6% As: mithin müssen für 0,2 g 16,9 ccm  $\frac{1}{10}$  n- $Na_2S_2O_3$ -Lösung erforderlich sein.

**Tartarus stibiatus.** Zur Blaufärbung einer Lösung von 0,5 g Brechweinstein und 0,5 g Weinsäure in 100 ccm Wasser sollen, nach Zusatz von 5 g Natriumbicarbonat und 10 ccm Stärkelösung, 30 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Jodlösung erforderlich sein.

Die Einwirkung von Jod auf Brechweinstein bei Gegenwart von Natriumbicarbonat verläuft nach folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Apothekerzeitung 1911, Nr. 21.

Ebenso wie bei Arsen geht also auch das Antimon bei der Oxydation aus dem dreiwertigen Zustand in den fünf-wertigen über. Die Gegenwart von Natriumtartrat, aus der zugesetzten Weinsäure und einem Teil des Natriumbicarbonats entstanden, verhindert durch Bildung löslicher komplexer Salze die Fällung von basischen Salzen des Antimontrioxyds. Eine Trübung, die beim Zusatz der Jodlösung bisweilen entsteht und aus Metaantimonsäure  $\text{HSbO}_3$  besteht, ist in- dessen auf das Resultat ohne Einfluß. Es zeigen an:

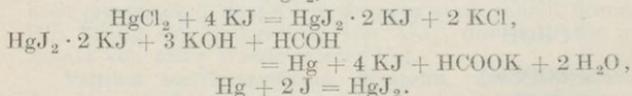


1 cem  $\frac{1}{10}$  n-Jodlösung  $\rightarrow$  0,00601 g Sb  $\rightarrow$  0,0166175 g T. stib.

Das Arzneibuch verlangt also 36,06% Sb = 99,70% Tart. stib. Der Gehalt an Antimon berechnet sich zu 36,16%.

**Pastilli Hydrargyri bichlorati.** 1 Pastille von 2 g (oder 2 Pastillen von je 1 g) Gewicht gibt man in ein 100-cem-Kölbchen, löst in Wasser und füllt bis zur Marke auf. In 20 cem dieser Lösung (Glasstöpselglas von 150 cem) löst man 1 g Jodkalium, fügt 10 cem Kalilauge, dann eine Mischung von 3 cem Formaldehydlösung und 10 cem Wasser hinzu, schüttelt 1 Minute lang gelinde, um die Abscheidung von Quecksilberoxydul zu vermeiden, und säuert dann mit 25 cem verdünnter Essigsäure an. Dann fügt man sofort 25 cem  $\frac{1}{10}$  n-Jodlösung hinzu, schwenkt gelinde um, bis alles Hg gelöst ist, und titriert das überschüssige Jod nach Zusatz von Stärkelösung mit  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zurück.

Das Jodkalium führt den Sublimat in  $\text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{ KJ}$  über, ein Salz, das durch Kalilauge nicht gefällt wird; durch den Formaldehyd in alkalischer Lösung wird dieses Salz zu metallischem Quecksilber reduziert, und dieses bindet einen Teil des freien Jods zu  $\text{HgJ}_2$ :



Es sollen höchstens 10,4 cem  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gebraucht werden; es sollen also mindestens 25 — 10,4 = 14,6 cem  $\frac{1}{10}$  n-Jodlösung gebraucht werden, entsprechend  $14,6 \cdot 0,01355 = 0,1978$  g  $\text{HgCl}_2 = 49,45\%$   $\text{HgCl}_2$ .

**Unguentum hydrargyri album.** 5 g der Salbe erwärmt man mit 25 g verdünnter Salzsäure 10 Minuten lang im Wasser-

bad, gibt dann 30 cem Wasser hinzu. Nach dem Erkalten gießt man die Lösung in einen 100-cem-Meßkolben, wäscht nach und füllt bis zur Marke auf. 25 cem dieser Lösung gibt man in ein 150-g-Glasstöpselglas, fügt 1 g Jodkalium, dann 10 cem Kalilauge, eine Mischung von 3 cem Formaldehydlösung und 10 cem Wasser, dann nach 1 Min. 25 cem verdünnte Essigsäure hinzu. Das ausgeschiedene Quecksilber (vgl. S. 66) löst man in 20 cem  $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung; zum Zurücktitrieren sollen 10,1 cem  $\frac{1}{10}$ n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gebraucht werden. Indicator Stärkelösung.

$\text{HgClNH}_2 + 2 \text{HCl} = \text{HgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ; weiter wie S. 66. 1 cem  $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung = 0,01257 g  $\text{HgClNH}_2$ ; es sollen also vorhanden sein  $20 - 10,1 = 9,9 \cdot 0,01257 \text{ g} = 0,1244 \text{ g}$   $\text{HgClNH}_2 = 10\%$ .

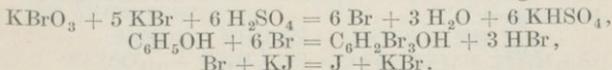
#### Bestimmung von Phenol in Acidum carbolium liquefactum<sup>1)</sup>.

Nötige Lösungen. 1. Annähernd 1 g verflüssigte Carbonsäure wird genau abgewogen und in Wasser zu 1 l gelöst.

2. Kaliumbromat,  $\text{KBrO}_3$ , 1,6702 g (anal. Wage), Wasser ad 1000 cem.

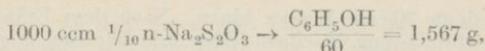
Ausführung: 25 cem Phenollösung gibt man in eine 250-g-Glasstöpselflasche, gibt 50 cem Wasser, 50 cem Bromatlösung und 1 g Bromkalium zu, mischt und versetzt mit 5 cem konzentrierter Schwefelsäure (besser 30 cem verdünnter Schwefelsäure). Nach 15 Minuten gibt man 2 g KJ hinzu, läßt nach kräftigem Umschütteln 5 Minuten stehen und titriert mit  $\frac{1}{10}$ n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; Indicator Stärkelösung. Die Anzahl verbrauchter Kubikzentimeter Thiosulfat wird von 30 subtrahiert, die Differenz gibt, mit 0,001567 multipliziert, die Anzahl Gramm Phenol in den 25 cem Lösung.

Die Reaktionen verlaufen nach den Gleichungen:



Die Stärke der  $\text{KBrO}_3$ -Lösung ist so gewählt, daß aus 50 cem bei Gegenwart von überschüssigem Kaliumbromid so viel Brom frei wird, daß nach Zusatz von KJ genau 30 cem  $\frac{1}{10}$ n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gebraucht werden; da 1 J  $\rightarrow$  1 Br  $\rightarrow$   $\frac{1}{6}$  Mol. Phenol entspricht, zeigen

<sup>1)</sup> Nach Lehmann, Apothekerzeitung 1911, S. 55 (Nr. 6).



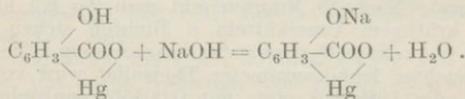
1 ccm 0,001567 g Phenol an.

Beispiel. Nach dem Arzneibuch sollen höchstens 16 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verbraucht werden; dies entspricht 30 — 16 = 14 · 0,001567 g = 0,0219 g Phenol = 87,60%.

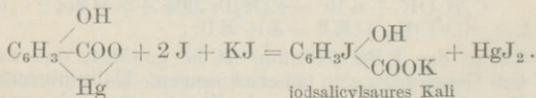
Der Titer der KBrO<sub>3</sub>-Lösung läßt sich kontrollieren, indem man in 50 ccm derselben 1—2 g KJ löst, mit 25 ccm verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ansäuert und nach 5 Minuten mit Thio-sulfat titriert (Stärke-lösung).

KBrO<sub>3</sub> + 6 KJ + 6 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 6 J + KBr + 6 KHSO<sub>4</sub> + 3 H<sub>2</sub>O.  
Verbrauchen 50 ccm KBrO<sub>3</sub>-Lösung nicht 30 ccm, sondern etwas mehr oder weniger, hat man natürlich diesen Wert in Rechnung zu setzen.

**Hydrargyrum salicylicum.** 0,3 g wägt man in einem Fettgläschen (S. 89) ab, bringt beides in ein enghalsiges 150-g-Glasstopfenglas und löst das Salz in einigen Tropfen Natronlauge und Wasser; dann säuert man mit Essigsäure an, fügt 25 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Jodlösung hinzu und läßt 3 Stunden lang verschlossen stehen. Zur Bindung des noch freien Jods sollen höchstens 8,6 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung nötig sein. Indicator Stärke.



Durch die Essigsäure wird das Hydr. salicyl. in sehr fein verteiltem Zustande wieder ausgefällt, in dem es sehr leicht mit Jod reagiert.



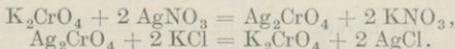
Es entspricht 1 Atom J  $\frac{1}{2}$  Atom Hg, also zeigt an 1 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Jodlösung = 0,0100 g Hg. Es sollen 25 — 8,6 = 16,4 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Jodlösung gebraucht werden, entsprechend 16,4 · 0,0100 = 0,164 g Hg = 54,67%.

**Fällungsanalysen.**

Bei der Bestimmung der Halogene nach Mohr (um 1855) wird das Halogen durch Silbernitrat ausgefällt; z. B.



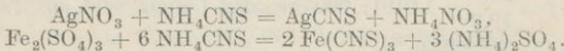
Als Indicator dient Kaliumchromat  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Zunächst fällt neben dem Halogensilber stets etwas chromsaures Silber aus; dieses setzt sich aber beim Umrühren der Flüssigkeit mit noch nicht gefälltem Halogensalz immer wieder zu Halogensilber und Kaliumchromat um:



Erst wenn alles Halogen als Halogensilber gefällt ist, bleibt das chromsaure Silber bestehen und zeigt durch seine rote Färbung das Ende der Titration scharf an. Da das chromsaure Silber in saurer wie auch in ammoniakalischer Lösung löslich ist, ist die Methode nur in neutraler Lösung anwendbar.

Umgekehrt kann man nach Mohr außer Chloriden, Bromiden und Jodiden auch Silber bestimmen, indem man aus der neutralen Silberlösung mit einer bekannten überschüssigen Menge Chlornatrium das Silber herausfällt, dann Kaliumchromat hinzugibt und das noch vorhandene Chlornatrium zurücktitriert; siehe *Argentum nitricum cum kalio nitrico* S. 76.

Nach Charpentier bestimmt man Silber direkt, indem man dasselbe bei Gegenwart freier Salpetersäure durch Rhodanammium als Rhodansilber fällt. Als Indicator setzt man Ferriammoniumsulfat zu; sobald alles Silber gefällt ist, zeigt die bleibende Rotfärbung von Eisenrhodanid das Ende der Titration an:



Auch hier entsteht schon vor Beendigung der Titration stets Rhodaneisen, das aber mit noch unverändertem Silbernitrat und dem Ammoniumsulfat zu Ferrisulfat sich wieder umsetzt.

Halogensalze lassen sich nach dieser Methode auch in salpetersaurer Lösung bestimmen, indem man mit einer bekannten Menge Silbernitrat das Halogen fällt und dann

den Überschuß mit Rhodanammonium zurücktitriert; man hat nicht nötig, das Halogensilber abzufiltrieren. Titrationsen mit Rhodanammonium sind, da Salpetersäure in der Wärme auf Rhodanwasserstoff einwirkt, in der Kälte auszuführen.

## Darstellung der Lösungen.

	Mol.-Gewicht	Normalgewicht	11 $\frac{1}{10}$ n-Lösung enthält
NaCl . . . . .	58,46	58,46	5,846 g
AgNO <sub>3</sub> : . . . . .	169,89	169,89	16,989 g
CNSNH <sub>4</sub> . . . . .	76,12	76,12	7,612 g

$\frac{1}{10}$  n-NaCl-Lösung. In eine kalte, gesättigte Lösung von reinem Chlornatrium des Handels (100 g NaCl, 275 g H<sub>2</sub>O) leitet man HCl-Gas bis zur Sättigung ein. In Ermangelung von Salzsäuregas versetzt man die Lösung mit 550 g rauchender Salzsäure. Das ausgefallene Krystallmehl wird abgesaugt, 3—4 mal mit Salzsäure gewaschen und unter häufigem Zerreiben zuerst im Wasserbade, schließlich bei 130—150° scharf getrocknet.

Beispiel: Abgewogen 5,9046 g; mithin ist die Lösung nach der Gleichung

$$5,846 : 5,9046 = 1000 : x$$

aufzufüllen auf  $x = 1010,0$  cem.

Die Lösung ist sehr beständig.

$\frac{1}{10}$  n-AgNO<sub>3</sub>-Lösung. 17,5 g Silbernitrat löst man in Wasser zu 1000 cem auf und stellt die Lösung gegen die Chlornatriumlösung ein. 20 cem der Chlornatriumlösung verdünnt man mit 25 cem Wasser, gibt 1 cem Kaliumchromat-lösung (s. u.) zu und dann Silbernitratlösung, bis eine bleibende rötliche Färbung auftritt.

Beispiel: Verbraucht 19,8 cem AgNO<sub>3</sub>-Lösung; Faktor  $f = \frac{20,0}{19,8} = 1,0101$ ; 990 cem der Lösung sind auf 1000 cem zu verdünnen.

$\frac{1}{10}$  n-Rhodanammoniumlösung. 8 g Rhodanammonium löst man in Wasser zu 1000 cem auf. Zur Einstellung verdünnt man 20,0 cem  $\frac{1}{10}$  n-Silbernitratlösung auf etwa 100 cem, gibt 10 cem Ferriammoniumsulfatlösung<sup>1)</sup> und 10 cem Sal-

<sup>1)</sup> 1 cem oder gar nur einige Tropfen der Lösung, wie das Arzneibuch schreibt, genügen nicht; vgl. E. Mannheim, Die Bestimmung des Silbers durch Rhodanlösung, Apothekerzeitung 1910, S. 200 und Weinland, MaAnalyse, S. 134.

petersäure hinzu und läßt dann von der Rhodanlösung zufließen, bis eine bleibende rötliche Färbung auftritt.

Beispiel. Verbraucht 20,05 cem Rhodanlösung; Faktor

$$f = \frac{20,0}{20,05} = 0,9975.$$

**Kaliumchromatflösung.** 1 g Kaliumchromat wird in 100 cem Wasser gelöst; von dieser Lösung setzt man 1,0 cem zu.

**Ferriammoniumsulfatflösung.** 10 g Eisenammoniumalaun löst man in 80 g Wasser und 10 cem 25 proz. Salpetersäure; von dieser Lösung setzt man 10,0 cem zu.

**Salpetersäure.** Man verwendet die 25 proz. Säure; zu einer Titration nimmt man 10 cem davon. Sie sei frei von salpetriger Säure, da diese schon in der Kälte Rhodanwasserstoffsäure zerstört. Eine Mischung von 5 cem Salpetersäure, 10 cem Wasser, 1 cem verdünnter Schwefelsäure und 1 cem Metaphenylen-diaminlösung darf sich innerhalb 10 Minuten nicht gelb bis braun färben. (Metaphenylen-diaminlösung: Metaphenylen-diamin 1,0, verdünnte  $H_2SO_4$ , 5,0,  $H_2O$  200. Man hebe die Salpetersäure an einem vor direktem Sonnenlicht geschützten Orte auf.)

1 cem  $\frac{1}{10}$  n -  $AgNO_3$  - Lösung zeigt an:

0,003546 g Cl.	0,007992 g Br.	0,012692 g J.
0,003647 „ HCl.	0,008093 „ HBr.	0,012793 „ HJ.
0,00746 „ KCl.	0,011902 „ KBr.	0,016602 „ KJ.
0,005846 „ NaCl.	0,01029 „ NaBr.	0,014992 „ NaJ.
0,004246 „ LiCl.	0,008692 „ LiBr.	0,013392 „ LiJ.
0,005350 „ $NH_4Cl$ .	0,009796 „ $NH_4Br$ .	0,014496 „ $NH_4J$ .
0,002702 g HCN	} nach Mohr S. 75.	
0,006511 „ KCN		
0,005404 „ HCN	} nach Liebig — Denigès S. 74, 76.	
0,013022 „ KCN		
0,004956 „ $CSN \cdot C_3H_5$	Allylsenföf.	

1 cem  $\frac{1}{10}$  n -  $NH_4CNS$  - Lösung zeigt an:

0,01079 g Ag.
0,01699 „ $AgNO_3$ .
0,01 „ Hg.
0,0108 „ $HgO$ .

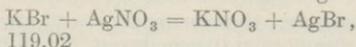
1 cem  $\frac{1}{10}$  n - NaCl - Lösung zeigt an:

0,01079 g Ag.
0,01699 „ $AgNO_3$ .

**Halogenbestimmungen.**

In Ammonium bromatum, Kalium bromatum und Natrium bromatum wird der Halogengehalt durch Titration mit Silbernitrat bestimmt; das Arzneibuch gestattet einen geringen Chloridgehalt, was darin zum Ausdruck kommt, daß es eine höchste Grenze für die Anzahl der zur Titration nötigen Anzahl Kubikzentimeter der  $\frac{1}{10}$ -n-AgNO<sub>3</sub>-Lösung festgesetzt hat.

Die Umsetzung zwischen Bromkalium bzw. Chlorkalium und Silbernitrat verläuft nach den Gleichungen:



119,02



74,56

Mithin brauchen zur Fällung:

$$119,02 \text{ g KBr} \rightarrow 10\,000 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-n-AgNO}_3,$$

$$1,0 \text{ ,, KBr} \rightarrow 84,02 \text{ ,, } \frac{1}{10} \text{ ,,}$$

$$74,56 \text{ ,, KCl} \rightarrow 10\,000 \text{ ,, } \frac{1}{10} \text{ ,,}$$

$$1,0 \text{ ,, KCl} \rightarrow 134,12 \text{ ,, } \frac{1}{10} \text{ ,,}$$

Titriert man also die gleichen Mengen KBr und KCl, so ist die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Silbernitratlösung umgekehrt proportional dem Molekulargewicht der Halogensalze; bei der Titration von 1 g eines Gemisches von KBr und KCl liegt diese Zahl zwischen 84,02 und 134,12, und man wird um so mehr Silbernitrat verbrauchen, je mehr das Gemisch KCl enthält; die Anzahl Kubikzentimeter Silbernitratlösung steigt in demselben Maße, als der Prozentgehalt an KCl in 1 g des Salzgemisches zunimmt.

Auf Grund dieser durch die Molekulargewichte bedingten Verhältnisse läßt sich in einem Gemische zweier Halogenide, die dasselbe Metall enthalten, durch eine Titration der Prozentgehalt an beiden Salzen berechnen.

**Kalium bromatum.** 50 ccm der wässrigen Lösung des bei 100° getrockneten Kaliumbromids (3 g = 500 ccm) sollen, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, 25,1 bis 25,4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-AgNO<sub>3</sub> bis zur bleibenden Rötung verbrauchen.

**Berechnung.** 1. Methode. Angenommen, die 0,3 g des Salzgemisches enthielten  $x$  g KBr und  $y$  g KCl, so heißt die 1. Bestimmungsgleichung:

$$(1) \quad x + y = 0,3.$$

119,02 g KBr erfordern zur Fällung 10 000 cem  $\frac{1}{10}$ n-AgNO<sub>3</sub>.  
 $x$  g somit  $\frac{10\,000\,x}{119,02}$  cem; ebenso erfordern die  $y$  g KCl zur  
 Fällung  $\frac{10\,000\,y}{74,56}$  cem; ihre Summe ist gleich 25,4. Die zweite  
 Bestimmungsgleichung ist also

$$(II) \quad \frac{10\,000\,x}{119,02} + \frac{10\,000\,y}{74,56} = 25,4.$$

Hieraus ergibt sich  $y = 0,00387$ ; diese Menge KCl darf  
 in 0,3 g des Salzgemisches enthalten sein, das Arzneibuch  
 gestattet also einen Gehalt von 1,29% KCl.

2. Methode. Es erfordern zur Fällung:

119,02 g	KBr	→	10 000 cem	$\frac{1}{10}$ n-AgNO <sub>3</sub> ,
0,3 „	KBr	→	25,206 „	$\frac{1}{10}$ „
74,56 „	KCl	→	10 000 „	$\frac{1}{10}$ „
0,3 „	KCl	→	40,236 „	$\frac{1}{10}$ „

Bei einem Mehrverbrauch von 40,236 — 25,206 = 15,03 cem  
 über 25,206 cem hinaus kann also kein KBr mehr in den  
 0,3 g vorhanden sein, die 0,3 g enthalten reines KCl.

Nach dem Arzneibuch ist ein Mehrverbrauch von  
 25,40 — 25,206 = 0,194 cem gestattet. Hieraus ergibt sich:  
 ein Mehrverbrauch von

15,03 cem	entspricht	100%	KCl,
0,194 „	„	?	% „

Die Rechnung ergibt direkt 1,29% KCl.

**Ammonium bromatum.** 50 cem der wässerigen Lösung  
 des bei 100° getrockneten Ammoniumbromids (3 g = 500 cem)  
 sollen, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung,  
 30,6—30,9 cem  $\frac{1}{10}$ n-AgNO<sub>3</sub> bis zur bleibenden Rötung er-  
 fordern.

Das Salz darf höchstens 1,10% NH<sub>4</sub>Cl enthalten; 0,3 g  
 reines NH<sub>4</sub>Br brauchen 30,62 cem, 0,3 g reines NH<sub>4</sub>Cl 56,07cem  
 $\frac{1}{10}$ n-AgNO<sub>3</sub>.

**Natrium bromatum.** 50 cem einer wässerigen Lösung des  
 bei 100° getrockneten Natriumbromids (3 g = 500 cem) sollen,  
 nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, 29,0 bis  
 29,30 cem  $\frac{1}{10}$ n-AgNO<sub>3</sub> bis zur bleibenden Rötung ver-  
 brauchen.

Das Salz darf 0,68% NaCl enthalten; 0,3 g NaBr brauchen 29,15 cem, 0,3 g NaCl 51,32 cem  $\frac{1}{10}$  n-AgNO<sub>3</sub>.

Bei der Prüfung von Jodkalium auf Chlorkalium fällt das Arzneibuch aus 0,2 g KJ in NH<sub>3</sub>-Lösung mit 13,0 cem  $\frac{1}{10}$  n-AgNO<sub>3</sub> (theoretisch sind 12,0 cem nötig) das Jod aus; etwa vorhandenes AgCl würde sich im Filtrat (AgJ ist in Ammoniak unlöslich) durch überschüssige HNO<sub>3</sub> zu erkennen geben. Nach demselben Prinzip wird Jodnatrium auf Chlornatrium geprüft.

### Blausäurebestimmungen.

#### Aqua amygdalarum amararum.

1. Bestimmung des Gesamtblausäuregehaltes nach Liebig-Denigès (Methode des D. A. 5): Werden 25 cem Bittermandelwasser mit 100 cem Wasser verdünnt und mit 2 cem Jodkaliumlösung (1 = 10) und 1 cem Ammoniakflüssigkeit versetzt, so müssen bis zum Eintritt einer bleibenden Trübung 4,5—4,8 cem  $\frac{1}{10}$  n-AgNO<sub>3</sub>-Lösung verbraucht werden, entsprechend 0,099 bis 0,107% HCN (1 cem  $\frac{1}{10}$  n-AgNO<sub>3</sub> = 0,005404 g HCN; Jodkalium als Indicator).

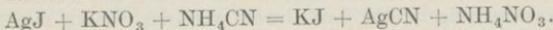
Sehr trübes Wasser macht man durch Zusatz von 10 cem Alkohol klar.

Bittermandelwasser enthält die Blausäure teils frei, teils gebunden als Benzaldehydcyanhydrin C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(OH)CN; diese letztere Verbindung ist durch AgNO<sub>3</sub> nicht fällbar; durch das Ammoniak wird sie aber zerlegt in Cyanammonium und Benzaldehyd: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(OH)CN + NH<sub>3</sub> = NH<sub>4</sub>CN + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COH; gleichzeitig wird die freie Blausäure gebunden zu Cyanammonium: HCN + NH<sub>3</sub> = NH<sub>4</sub>CN. Das Silbernitrat fällt aus der sehr schwach ammoniakalischen Lösung zunächst Cyansilber AgCN als weiße Trübung aus, das jedoch beim Umschütteln mit noch unverändertem Cyanammonium sofort zu dem leicht löslichen Cyansilber-Cyanammonium sich verbindet:



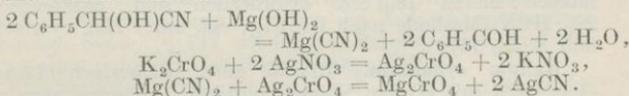
Sobald die letzte Spur HCN in die Verbindung AgCN · NH<sub>4</sub>CN übergeführt ist, zeigt ein weiterer Tropfen Silbernitrat durch die Bildung von gelblichem, unlöslichem Jodsilber das Ende der Reaktion an, AgNO<sub>3</sub> + KJ = AgJ + KNO<sub>3</sub>. Das anfangs ausfallende AgJ setzt sich, solange

noch nicht alle Blausäure in das Doppelsalz übergeführt ist, wieder um:



Es zeigt 1 Mol.  $\text{AgNO}_3$  2 Mol.  $\text{HCN}$ , 1 ccm  $\frac{1}{10}$ n- $\text{AgNO}_3$ -Lösung also 0,005404 g  $\text{HCN}$  an; das Arzneibuch verlangt also 0,099—0,107%  $\text{HCN}$ . Die III. Ausgabe des Arzneibuches ließ nach Liebig die Zersetzung des Cyanhydrins durch Kalilauge vornehmen und als Indicator eine Spur Natriumchlorid zusetzen; dieses gibt nach Beendigung der Reaktion mit  $\text{AgNO}_3$  eine Trübung von Chlorsilber  $\text{AgCl}$ .

2. Nach Mohr, Ph. G. II. Man verdünnt 25 ccm Aqua amygd. am. mit 50 ccm Wasser, gibt breiförmiges Magnesiahydrat (s. u.) bis zur Undurchsichtigkeit und 1 ccm Kaliumchromatlösung (1%) hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ n- $\text{AgNO}_3$ , bis die entstehende rote Färbung ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) beim Umrühren nicht mehr verschwindet.



Es zeigt somit 1 ccm  $\frac{1}{10}$ n- $\text{AgNO}_3$ -Lösung 0,002702 g  $\text{HCN}$  an.

Magnesiumhydrat: 2 g Magnesia usta (chlorfrei!) reibt man mit 50 ccm Wasser an und läßt vor dem Gebrauch 2 Tage stehen; von der durchgeschüttelten Mischung läßt man vor jeder Titration 3 ccm auf das Bittermandelwasser 15 bis 30 Minuten lang einwirken.

3. Im Anschluß an die maßanalytischen Methoden sei die gewichtsanalytische erwähnt: 50 ccm Bittermandelwasser verdünnt man, um die Reduktion des  $\text{AgNO}_3$  durch den Benzaldehyd zu verhindern, mit 75 ccm Wasser, gibt 0,6 g  $\text{AgNO}_3$ , gelöst, dann 1—2 g Ammoniak, 10 proz., hinzu, rührt um und fügt dann sofort Salpetersäure bis zur sauren Reaktion hinzu. Die Flüssigkeit wird erwärmt, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat. Man kann diesen auf einem Filter (100°) wägen oder in einem Porzellantiegel glühen und aus dem  $\text{Ag}$  den Gehalt berechnen. 1 g  $\text{AgCN} = 0,2018$  g  $\text{HCN}$ ; 1 g  $\text{Ag} = 0,2504$  g  $\text{HCN}$ .

Verhältnis der direkt fällbaren Blausäure zur Gesamtblausäure. Werden 10 ccm Bittermandelwasser

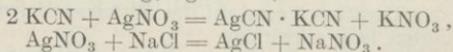
mit 0,8 ccm  $\frac{1}{10}$  n-AgNO<sub>3</sub> und einigen Tropfen Salpetersäure vermischt, so soll das Filtrat den Geruch des Bittermandelwassers zeigen und darf durch weiteren Zusatz von Silbernitratlösung nicht mehr getrübt werden.

In der sauren Lösung wird nur die freie Blausäure gefällt, während das Benzaldehydcyanhydrin nicht angegriffen wird.

Da in diesem Falle 1 Mol. AgNO<sub>3</sub> 1 Mol. HCN, 1 ccm  $\frac{1}{10}$  n-AgNO<sub>3</sub> also 0,002702 g anzeigt, entsprechen 0,8 ccm 0,00216 g = 0,0216%. Enthält die von dem Cyansilber abfiltrierte Lösung noch durch AgNO<sub>3</sub> direkt fällbare Blausäure, liegt der Verdacht nahe, daß ein nicht ausschließlich aus bitteren Mandeln hergestelltes Präparat vorliegt.

**Acidum hydrocyanicum dilutum.** 5 ccm Blausäure verdünnt man mit 100 ccm Wasser, setzt 2 ccm Kalilauge und unter fortwährendem Umrühren so lange  $\frac{1}{10}$  n-AgNO<sub>3</sub> hinzu, bis eine bleibende, weißliche Trübung eingetreten ist. Es müssen hierzu 18,5 ccm erforderlich sein, entsprechend 2% HCN (Methode nach Liebig, vgl. unter Kal. cyanatum und S. 74, 75).

**Kalium cyanatum.** 10 ccm einer wässrigen Lösung (1 = 100), mit 90 ccm Wasser verdünnt, versetzt man mit einer Spur Natriumchlorid und füge unter fortwährendem Umrühren so lange  $\frac{1}{10}$  n-AgNO<sub>3</sub> hinzu, bis eine bleibende, weißliche Trübung eingetreten ist. Es müssen hierzu mindestens 7,5 ccm erforderlich sein, entsprechend 97,66% KCN: Methode nach Liebig, vgl. S. 74, 75.



Bestimmungen von Silber und Quecksilber.

**Argentum proteicicum.** 1,0 g bei 80° getrocknetes Proteinsilber wird im Porzellantiegel verascht. Der Rückstand wird mit etwa 20 ccm Salpetersäure so lange erhitzt, als sich gefärbte Dämpfe entwickeln. Die Lösung wird in ein Kölbchen gespült und mit Wasser auf etwa 100 ccm verdünnt. Nach Zusatz von 10 ccm Ferriammoniumsulfatlösung müssen mindestens 7,4 ccm  $\frac{1}{10}$  n-NH<sub>4</sub>CNS bis zum Eintritt einer rötlichen Färbung verbraucht werden, entsprechend 7,98% Ag.

**Argentum nitricum cum Kalio nitrico.** 1,0 g wird in 10 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird mit 20 ccm  $\frac{1}{10}$  n-NaCl und 1 ccm Kaliumchromatlösung (1 = 100) gemischt und mit

$\frac{1}{10}n$ -AgNO<sub>3</sub> titriert; hierzu sollen 0,5—1,0 ccm erforderlich sein, entsprechend 32,28—33,13% AgNO<sub>3</sub>.

**Unguentum hydrargyri rubrum.** 5 g Salbe erhitzt man auf dem Wasserbade mit 20 ccm reiner, Cl-freier (!) Salpetersäure (50—60%), bis das HgO gelöst ist, etwa 10 Minuten lang. Dann fügt man 25 ccm Wasser hinzu und erhitzt, bis die Fettschicht sich klar abgeschieden hat. Nach dem Erkalten gießt man die Lösung durch ein Flöckchen Watte in ein 100-ccm-Kölbchen, spült mit Wasser nach und versetzt die Lösung mit so viel Kaliumpermanganatlösung (5%), daß sie rotgefärbt bleibt oder sich braune Flocken abscheiden; dann entfärbt oder klärt man die Lösung durch Ferrosulfatlösung<sup>1)</sup> und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Zu 50 ccm des Filtrates gibt man 10 ccm Eisenalaunlösung und titriert mit  $\frac{1}{10}n$ -Rhodanlösung, es sollen 23,1 ccm nötig sein, entsprechend 10% HgO.

Die Säure löst das Quecksilberoxyd zu Nitrat Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; das Kaliumpermanganat oxydiert die dadurch entstandene salpetrige Säure (S. 71) wieder zu Salpetersäure, und das Ferrosulfat reduziert das überschüssige KMnO<sub>4</sub>.

Rhodanammon fällt Mercurinitrat als Mercurirhodanid; bei Gegenwart von viel HNO<sub>3</sub> kommt der Niederschlag erst nach einiger Zeit, was aber auf das Resultat ohne Einfluß ist.



$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10}n\text{-NH}_4\text{CNS} = 0,0108 \text{ g HgO}.$$

**Unguentum hydrargyri cinereum.** Die Bestimmung des Hg wird genau wie bei der roten Quecksilbersalbe ausgeführt, nur nimmt man 2 g Salbe und titriert nachher 25 ccm der Lösung; alle anderen Zahlen bleiben unverändert. Für 25 ccm sollen 15 ccm Rhodanlösung nötig sein, entsprechend 30% Hg; 1 ccm  $\frac{1}{10}n$ -Rhodanlösung = 0,01 g Hg.

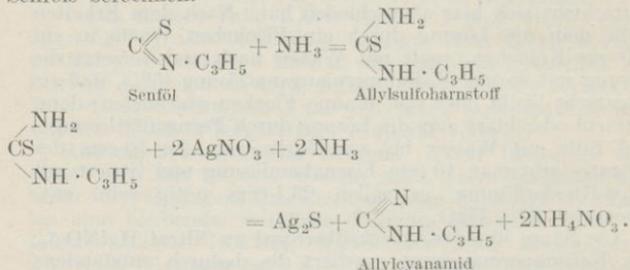
**Emplastrum hydrargyri.** Die Bestimmung des Hg geschieht genau wie bei Ungt. hydr. rubr., man nimmt 3 g Pflaster und titriert 25 ccm der Lösung; es sollen 14,0—15,0 ccm Rhodanlösung nötig sein = 18,7—20,0% Hg. Alle anderen Zahlen bleiben unverändert.

#### Bestimmungen von Senföl.

Bringt man eine alkoholische Lösung von Senföl mit Ammoniak zusammen, so entsteht Allylsulfoharnstoff (Thio-

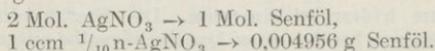
<sup>1)</sup> Ferrosulfat, Wasser, verdünnte Schwefelsäure  $\bar{a}\bar{a}$ .

sinamin); bei Gegenwart von Silbernitrat reagiert dieses mit dem Allylsulfoharnstoff unter Bildung von Allyle cyanamid und Abscheidung von Schwefelsilber; wendet man eine überschüssige, bekannte Menge der  $\frac{1}{10}$ n-AgNO<sub>3</sub>-Lösung an, so läßt sich durch Rücktitration des Silbers die Menge des Senföls berechnen.



Silbernitrat wird durch Ammoniak zunächst als Silberoxyd gefällt; in einem Überschuß von Ammoniak löst sich das Silberoxyd wieder auf als Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, das sich Senföl gegenüber wie eine einfache Lösung von AgNO<sub>3</sub> in Ammoniakflüssigkeit verhält und das durch Salpetersäure in Silbernitrat und Ammoniumnitrat wieder zerlegt wird.

Es zeigen somit an:



Die Bildung des Schwefelsilbers vollzieht sich in 1 Stunde, wenn man die Mischung aus Silbernitratlösung, Senföl und Ammoniak in einem mit Steigrohr versehenen Rundkölbchen 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt; man kühlt dann ab und verfäht weiter wie oben angegeben.

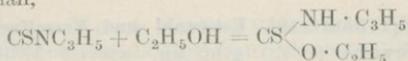
Nach E. Dieterich<sup>1)</sup> kann man auch so verfahren, daß man das aus der kalten Lösung nach 12—24stündigem Stehen abgeschiedene Schwefelsilber auf einem gewogenen Filter sammelt, mit wenig heißem Wasser, dann mit Alkohol und Äther wäscht, bei 100° trocknet und wägt. Das Gewicht des Ag<sub>2</sub>S ergibt mit 0,4 multipliziert die Menge des Senföls.

<sup>1)</sup> Helffenberger Annalen 1886, 59; 1896, 332; 1900, 182; 1901, 116.

**Oleum sinapis.** 5 cem einer Lösung des Senföls in Weingeist (1 = 50) werden in einem 100-cem-Meßkölbchen mit 50 cem  $\frac{1}{10}$ n-AgNO<sub>3</sub> und 10 cem Ammoniakflüssigkeit versetzt und 1 Stunde lang auf 70—80° erhitzt. Nach dem Abkühlen und Auffüllen (mit H<sub>2</sub>O) bis zur Marke sollen auf 50 cem des klaren Filtrats, nach Zusatz von 15 cem Salpetersäure und 10 cem Ferriammoniumsulfatlösung, höchstens 16,8 cem  $\frac{1}{10}$ n-NH<sub>4</sub>CNS bis zum Eintritt der Rotfärbung erforderlich sein, entsprechend 97% Senföl.

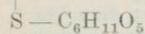
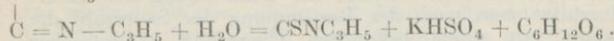
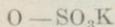
**Spiritus sinapis.** Die Bestimmung geschieht mit 5 cem genau wie mit den 5 cem der weingeistigen Öllösung; es sollen für 50 cem Filtrat höchstens 16,8 cem Rhodanlösung nötig sein = 1,94% Öl.

Senföl gibt mit Alkohol allmählich ein halbgeschwefeltes Allylurethan,



**Semen sinapis.** 5 g gepulverter schwarzer Senf werden in einem Kolben mit 100 cem Wasser von 20—25° übergossen. Man läßt den verschlossenen Kolben unter häufigem Umschwenken 2 Stunden lang stehen, setzt alsdann dem Inhalt 20 cem Weingeist und 2 cem Olivenöl zu und destilliert ihn unter sorgfältiger Kühlung. Die zuerst übergehenden 40 bis 50 cem werden in einem 100 cem fassenden Meßkolben, der 10 cem Ammoniakflüssigkeit enthält, aufgefangen und mit 20 cem  $\frac{1}{10}$ n-AgNO<sub>3</sub> versetzt. Alsdann wird 1 Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen und Auffüllen bis zur Marke (mit H<sub>2</sub>O) werden 50 cem des Filtrats wie oben (S. 78) titriert. Es sollen höchstens 6,5 cem  $\frac{1}{10}$ n-Rhodanlösung nötig sein = 0,7% Senföl.

Senfsamen enthält ein Glykosid, das myronsaure Kalium oder Sinigrin, und einen Eiweißkörper, das Ferment Myrosin. Das Sinigrin zerfällt bei 20—25° bei Gegenwart von Wasser durch die Einwirkung des Myrosins in Allylsenföl, Traubenzucker und Kaliumbisulfat:



Kaliummyronat

Senföl

Der nach 2 Stunden erfolgende Zusatz des Weingeists hebt die Einwirkung des Myrosins auf; der Zusatz des Olivenöls soll das Schäumen bei der Destillation verhindern.

**Charta sinapisata.** 100 qcm in Streifen geschnittenes Senfpapier werden in einem Kolben mit 50 ccm Wasser von 20—25° übergossen. Man läßt den verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschwenken 2 Stunden stehen, setzt 10 ccm Weingeist und 2 ccm Olivenöl zu und destilliert unter guter Kühlung. Die zuerst übergewandenen 30 ccm werden in einem 100 ccm fassenden Meßkolben, der 10 ccm Ammoniakflüssigkeit enthält, aufgefangen und mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ n-AgNO<sub>3</sub> versetzt. Die weitere Ausführung ist wie bei Öl. sinapis; zu 50 ccm des Filtrats sollen höchstens 3,8 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Rhodanlösung nötig sein = 0,0119 g Öl in 100 qcm Senfpapier.

#### Bestimmung der Säurezahl, Esterzahl und Verseifungszahl.

Die Säurezahl (S.-Z.) gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd nötig sind, um die in 1 g Substanz vorhandenen freien Säuren zu neutralisieren. Die Esterzahl (E.-Z.) gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd nötig sind, um die in 1 g Substanz vorhandenen Ester zu zerlegen. Die Verseifungszahl (Vs.-Z.) ist gleich der Summe von Säurezahl und Esterzahl. Verhältniszahl ist =  $\frac{\text{Esterzahl}}{\text{Säurezahl}}$ .

Eine Anzahl von Drogen (Cera, Colophonium, Öl. lavandulae, Öl. jecoris, Balsamum peruvianum, -copaivae, -tolutanum) enthält als wesentliche Bestandteile organische Säuren und Ester. Da der Gehalt daran bei reinen, unverfälschten Naturprodukten innerhalb gewisser Grenzzahlen sich bewegt, bietet die Bestimmung der Säurezahl, Esterzahl und Verseifungszahl ein Mittel, festzustellen, ob eine solche Droge mit minderwertigen Stoffen verfälscht ist oder nicht.

Die Bestimmung der Säurezahl geschieht in der Weise, daß man eine gewogene Menge der Substanz in Weingeist löst, je nach ihrer Natur heiß oder kalt, und dann mit alkoholischer  $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge titriert; zur Bestimmung der Esterzahl erhitzt man nach der Bestimmung der Säurezahl die Substanz mit einem bekannten Überschuß alkoholischer Kalilauge, bis die Ester verseift sind, und titriert dann die noch nicht verbrauchte Kalilauge mit  $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure zurück.

$\frac{1}{2}$ n - Salzsäure. 500 ccm  $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure verdünnt man mit Wasser auf 1000 ccm.

Alkoholische  $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge. 35 g KOH löst man in 1000 ccm Weingeist. Nach der Lösung titriert man 20 ccm der unfiltrierten Lösung mit  $\frac{1}{2}$ n-HCl und fügt zu dem Rest von 1000 ccm dann so viel Weingeist, daß die Lösung ungefähr  $\frac{1}{2}$ normal ist. Von der dann erst filtrierten Lösung (Rückstand  $K_2CO_3$ ,  $K_2SO_4$  usw.) bestimmt man den Faktor  $f$  (S. 42) und läßt die Lösung so wie sie ist. Um eine Gelbfärbung der Lauge möglichst zu vermeiden, hebe man sie im Licht (am Fenster) auf.

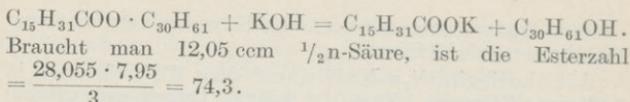
1 ccm  $\frac{1}{2}$ n-Lauge enthält 28,055 mg KOH. Brauchen z. B. 20 ccm der Lauge 21 ccm  $\frac{1}{2}$ n-Säure, ist der Faktor  $\frac{21}{20} = 1,05$ .

Als Indicator dient in allen Fällen Phenolphthalein, von dessen alkoholischer Lösung man jedesmal 2—3 ccm zusetzt.

**Cera flava.** Die wesentlichen Bestandteile des Bienwaxes sind freie Cerotinsäure, sog. Cerin,  $C_{25}H_{51}COOH$ , und Palmitinsäuremelissylester, sog. Myricin,  $C_{15}H_{31}COO \cdot C_{30}H_{61}$ . Auf 1 T. Cerin kommen etwa 6 T. Myricin; das Cerin bildet den aus einer heißen alkoholischen Wachslösung beim Erkalten sich wieder ausscheidenden Bestandteil.

Bestimmung der Säurezahl. 3 g Wachs gibt man in ein 200 ccm fassendes Rundkölbchen, gibt 50 ccm Weingeist hinzu und erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Umschütteln auf dem Wasserbade. Als Rückflußkühler benutzt man ein 1 m langes, nicht zu enges Glasrohr. Man titriert die heiße Lösung mit alkoholischer  $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge,  $C_{25}H_{51}COOH + KOH = C_{25}H_{51}COOK + H_2O$ . Es sollen 2—2,2 ccm Lauge nötig sein; werden z. B. 2,2 ccm Lauge verbraucht, ist die Säurezahl 
$$= \frac{28,055 \cdot 2,2}{3} = 20,6.$$

Bestimmung der Esterzahl. Zu der titrirten Lösung läßt man aus der Bürette 20 ccm  $\frac{1}{2}$ n-Lauge zufließen und erhitzt den Inhalt 1 Stunde lang, indem man den Kolben in das siedende Wasser stellt und häufig den Inhalt durch Schütteln gut durchmischt. Dann titriert man mit  $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure den Überschuß der Lauge zurück; es sollen 11,8 bis 12,2 ccm Säure verbraucht werden.



Aus den Zahlen des gewählten Beispiels würde sich ergeben: Verseifungszahl = 20,6 + 74,3 = 94,9; Verhältniszahl

$$= \frac{74,3}{20,6} = 3,6.$$

Wie sich aus der Zusammenstellung auf S. 83 ergibt, hat eine Verfälschung von Wachs mit einem der dort genannten Stoffe eine Änderung von mindestens einer Konstanten zur Folge. Liegt eine Verfälschung nur durch Paraffin vor, läßt sich dessen Menge annähernd berechnen nach der Formel:

$$\% \text{ Paraffin} = 100 - \frac{100 \cdot Vs.-Z.}{95},$$

wobei 95 als Verseifungszahl für reines Wachs angenommen wird.

Beispiele.

Verseifungszahl 47,5, % Paraffin =  $100 - 50 = 50\%$ ;  
 „ 31,7, % „ =  $100 - 33,3 = 66,7\%$ .

Es sind aber Fälschungen möglich, welche durch die Bestimmung obiger Zahlen allein nicht erkannt werden können. Nimmt man z. B. eine Mischung aus 56 g Paraffin, 37,5 g Japanwachs und 6,5 g Stearinsäure, so erhält man, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt, bei der Titration folgende Werte:

S.-Z.	E.-Z.			S.-Z.	E.-Z.
0	0	Paraffin	0,560 g	0	0
20	200	Japanwachs	0,375 „	7,5	75,0
195	0	Stearinsäure	0,065 „	12,7	0
			1,000 g	20,2	75,0

Ein solches „Wachs“ würde also ergeben: Säurezahl 20,2, Esterzahl 75,0, Verseifungszahl 95,2 und Verhältniszahl 3,71; in diesem Fall würde die Fälschung durch die eine oder andere der folgenden 3 Proben sicher erkannt werden.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes;
2. „ „ Schmelzpunktes.

## Werte der Konstanten für Bienenwachs und seine wichtigsten Verfälschungen.

	Säurezahl	Esterzahl	Verhältnis- zahl	Verseifungs- zahl
Cera flava <sup>1)</sup> .....	19,2—21,3	72,9—76,7	3,6—3,8	92,1—95,0
Cera alba <sup>1)</sup> .....	19,7—21,3	74,8—76,7	3,6—3,8	94,4—98,5
Japanwachs .....	21,7—32,6	200,0	8,0	217,0—237,0
Chinesischem Wachs	0	63,0	—	63,0
Carnaubawachs ...	4,0—8,0	76,0	12,5	80,0—84,0
Paraffin, Ceresin ..	0	0	—	0
Kolophonium .....	151,5—179,6	7,0—12,0	0,056	190,0
Sebum .....	5,0	191,0	38,0	195,0
Stearinsäure .....	195,0	0	0	195,0

Verfälschung von Wachs mit:	Säurezahl	Esterzahl	Verhältnis- zahl	Verseifungs- zahl
Japanwachs .....	—	wird größer	wird größer	wird größer
Chinesischem Wachs	wird kleiner	„ kleiner	—	„ kleiner
Carnaubawachs ...	„ kleiner	bleibt richtig	wird größer	„ kleiner
Paraffin, Ceresin ..	„ kleiner	wird kleiner	bleibt richtig	„ kleiner
Kolophonium .....	„ größer	„ kleiner	wird kleiner	„ größer
Sebum .....	„ kleiner	„ größer	„ größer	„ größer
Stearinsäure .....	„ größer	„ kleiner	„ kleiner	„ größer

3. Prüfung auf Stearinsäure, Harze. Ein Gemisch von 5 g Wachs, 85 g Wasser und 15 g Weingeist hält man 5 Minuten lang auf dem Wasserbad im Sieden; dann kühlt man die Mischung ab, ersetzt die verdampfte Flüssigkeit und filtriert. Bei reinem Wachs verbrauchen 50 ccm Filtrat höchstens 2,3 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Kalilauge, bei einer Verfälschung mit Stearinsäure, Harzen, die sich in dem Lösungsmittel leichter lösen als die Cerotinsäure, verbraucht man mehr Lauge.

**Cera alba.** Die Prüfung des weißen Wachses geschieht in derselben Weise wie beim gelben Wachs angegeben ist. Mineralische Zusätze (Gips, Schwerspat) geben sich schon

<sup>1)</sup> Die Angaben des D. A. 5 stimmen z. T. nicht.

beim Schmelzen zu erkennen. Bei der Bestimmung der Säurezahl sollen für 3 g Cera 2—2,4 ccm  $\frac{1}{2}$ n-Lauge, bei der der Esterzahl 8—8,2 ccm  $\frac{1}{2}$ n-Lauge verbraucht werden.

**Colophonium** besteht der Hauptsache nach aus Abietinsäure,  $C_{19}H_{28}O_2$ , Pimarsäure,  $C_{20}H_{30}O_2$ , und deren Anhydriden.

Zur Bestimmung der Säurezahl löst man 1 g Kolophonium (kleine Stückchen) bei gewöhnlicher Temperatur in 25 ccm alkoholischer  $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge und titriert dann mit  $\frac{1}{2}$ n-HCl zurück; es sollen 18,6—19,6 ccm Säure nötig sein.

Verbraucht man z. B. 18,8 ccm Säure, so ist die Säurezahl = 173,94.

Das Arzneibuch verlangt als Säurezahl 151,5—179,6; für Colophonium citrinum liegen die Grenzzahlen zwischen 168,0 und 175,4; für Colophonium rubrum zwischen 168,0 und 183,4.

**Oleum lavandulae** enthält Limonen,  $C_{10}H_{16}$ , Linalool,  $C_{10}H_{17}OH$ , Linalylacetat,  $CH_3COO \cdot C_{10}H_{17}$ , und Linalylbutyrat,  $C_3H_7COO \cdot C_{10}H_{17}$ .

Zur Bestimmung der Esterzahl erhitzt man 2,0 g Öl, genau gewogen, mit 20 ccm  $\frac{1}{2}$ n-alkoholischer Kalilauge  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler im Wasserbade und titriert nach Zusatz von 150 ccm Wasser mit  $\frac{1}{2}$ n-HCl zurück. Es sollen höchstens 14 ccm Säure verbraucht werden.



Beispiel. Verbraucht 13,4 ccm Säure; danach ist die Verseifungszahl gleich 92,5. Aus der Verseifungszahl läßt sich der Gehalt an den beiden Estern ungefähr berechnen. Das Molekulargewicht des Linalylacetats ist rund 196, das des Butyrats rund 224; 1 ccm  $\frac{1}{2}$ n-Lauge entspricht somit 0,098 g Linalylacetat und 0,112 g Linalylbutyrat; nimmt man an, daß beide Ester zu ungefähr gleichen Gewichtsmengen in dem Öle vorhanden sind, zeigt 1 ccm  $\frac{1}{2}$ n-Lauge 0,105 g an. Bei dem obigen Beispiel würden also vorhanden sein in 2,0 g Öl  $6,6 \cdot 0,105 = 0,693$  g = 34,65% Ester.

Gute Öle enthalten mindestens 30—40% Ester; das Arzneibuch verlangt als Verseifungszahl mindestens 84, was nach obiger Berechnung 31,5% Ester entspricht.

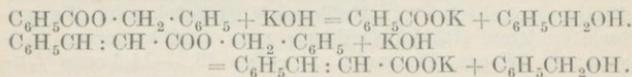
In genau derselben Weise wie beim Lavendelöl kann auch in anderen ätherischen Ölen die Wertbestimmung geschehen, z. B. beim **Bergamottöl**, dessen Qualität ebenfalls durch Linalylacetat bedingt wird; gutes Bergamottöl enthält

mindestens 36% davon. Die Esterzahl wird durch eine Verfälschung mit fettem Öl wesentlich erhöht; sie liegt zwischen 97—115. Man erfährt eine Verfälschung durch die Bestimmung des spezifischen Gewichts, der Löslichkeit in Weingeist und vor allem durch die Bestimmung des Verdampfungsrückstandes. Zur Bestimmung desselben wägt man 5 g Bergamottöl in ein Glasschälchen, erwärmt auf dem Wasserbad, bis der Inhalt geruchlos geworden ist, und wägt den Rückstand. Bei gutem Bergamottöl beträgt er 5—6%, bei einem Zusatz von 10% Olivenöl schon 15—16%.

**Balsamum peruvianum** enthält als wesentliche Bestandteile 56—77% Cinnamein (ein Gemisch von Benzoesäurebenzylester  $C_6H_5COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  und Zimtsäurebenzylester  $C_6H_5CH : CH \cdot COO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ), ferner freie Zimtsäure, Vanillin, Harz.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl löst man 1 g Balsam, genau gewogen, in 20 ccm Weingeist, fügt 50 ccm alkoholische  $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge hinzu und erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stunde lang im Wasserbad. Dann gibt man 200 ccm Wasser zu und titriert mit  $\frac{1}{2}$ n-HCl zurück. Nach dem Arzneibuch sollen höchstens 42 ccm Säure erforderlich sein, die Verseifungszahl soll also nicht kleiner sein als 224,6. Gute Balsame zeigen eine Verseifungszahl von 240,0—270,0.

Der Zusatz von Wasser ist, wie auch bei Tolubalsam und Copaivabalsam, nötig, um den Endpunkt der Titration gut erkennen zu können. Die Kalilauge bindet die freie Säure und verseift die Ester:



Bestimmung des Cinnameins. 2,5 g Balsam, 5 g Wasser, 5 g Natronlauge und 50 g (nicht ccm) Äther schüttelt man in einer 150-g-Flasche 5 Minuten lang; die Lauge bindet die freien Säuren, Cinnamein löst sich im Äther. Nach dem Absetzenlassen filtriert man die Ätherlösung ab und verdunstet 25 g derselben in einem genau gewogenen 100-ccm-Rundkölbchen (Sandkörnchen). Dann trocknet man  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 100° und wägt. Das Gewicht soll mindestens 0,7 g betragen = 56% Cinnamein.

Esterzahl des Cinnameins. Man erhitzt das Cinnamein mit 25 ccm alkoholischer  $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem

Wasserbade (Rückflußkühler) und titriert mit  $\frac{1}{2}$ n-Säure zurück. Die Esterzahl des Cinnameins soll mindestens 235 betragen. Sind z. B. 0,744 g Cinnamein gewogen und 18,7 cem  $\frac{1}{2}$ n-HCl verbraucht, ist die Esterzahl =  $\frac{(25 - 18,7) \cdot 28,055}{0,744} = 237$ .

**Balsamum copaivae** besteht aus einer Lösung von Harz in ätherischem Öl; das Harz besteht zum größten Teil aus Säuren, zum geringeren Teil aus Estern.

Zur Bestimmung der Säurezahl löst man 1 g Balsam, genau gewogen, in 50 cem Weingeist und titriert mit alkoholischer  $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge. Es dürfen verbraucht werden 2,7 bis 3,0 cem Lauge. Zur Bestimmung der Verseifungszahl erhitzt man 1 g Balsam, genau gewogen, mit 50 cem Weingeist und 20 cem alkoholischer  $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade, gibt dann 200 cem Wasser zu und titriert mit  $\frac{1}{2}$ n-HCl zurück; es sollen verbraucht werden 16,7—17,0 cem  $\frac{1}{2}$ n-Säure.

Die Säurezahl soll sein 75,8—84,2, die Verseifungszahl 84,2—92,7.

**Bals. toltutan.** enthält 7,5% Cinnamein, 12—15% freie Benzoe- und Zimtsäure und hauptsächlich den Benzoe- und Zimtsäureester von einem Harzalkohol.

Säurezahl 112,3—168,5; 1 g Balsam in 50 cem Weingeist und 10 cem alkoholischer  $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge lösen; zum Zurücktitrieren sollen 4—6 cem  $\frac{1}{2}$ n-Säure nötig sein. Verseifungszahl: 154,4—190,9; 1 g Balsam mit 50 cem Weingeist und 20 cem alkoholischer  $\frac{1}{2}$ n-Kalilauge  $\frac{1}{2}$  Stunde lang im Wasserbade erhitzen (Rückflußkühler); zum Zurücktitrieren (Zusatz von 200 cem Wasser, s. o.) sollen 13,2—14,5 cem  $\frac{1}{2}$ n-Säure nötig sein.

Über die Bestimmung der Verseifungszahl von Ol. arachidis, -jecoris Aselli, -lini und -sesami s. S. 91.

**Öleum Santali.** Der Hauptbestandteil des Sandelöls ist der Alkohol Santalol,  $C_{15}H_{23}OH$ , von dem es mindestens 90% enthalten soll; nebenher enthält es zwei Säuren, die Santal- und Teresantalsäure, das Santen,  $C_9H_{14}$ , und das Santalon,  $C_{11}H_{16}O$ .

Die Bestimmung des Santalols geschieht dadurch, daß man es durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in den Essigsäuresantalylester überführt; durch Bestimmung der Ester-

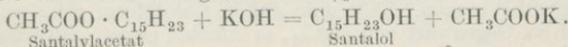
zahl des so acetylierten Öles läßt sich dann der ursprüngliche Gehalt an Santalol berechnen.

Etwa 5 g des Öles erhitzt man mit 5 g Essigsäureanhydrid und 2 g wasserfreiem Natriumacetat in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen auf dem Drahtnetz 1 Stunde lang zum gelinden Sieden. Durch das Natriumacetat wird der Siedepunkt erhöht und dadurch die Acetylierung gefördert.



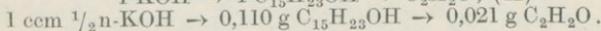
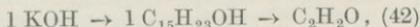
Nach dem Erkalten gibt man 20 ccm Wasser hinzu und erhitzt  $\frac{1}{4}$  Stunde lang unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbade; hierdurch wird das in Wasser nur sehr schwer lösliche Essigsäureanhydrid in Essigsäure umgewandelt:  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_3\text{COOH}$ . Dann gießt man die erkaltete Flüssigkeit in einen Scheidetrichter (S. 93), läßt die wässrige Schicht ab und wäscht das Öl so oft mit je 10 ccm Wasser, bis dieses neutral abläuft; um das Öl zu trocknen, gibt man dann 1 g Natrium sulfuricum siccum hinzu und läßt unter häufigem Schütteln damit 1 Stunde stehen; dann filtriert man durch ein kleines Faltenfilter in ein 5-g-Glas.

Etwa 1,5 g dieses Öles (genau gewogen, 150-ccm-Kölbchen) löst man in 3 ccm Weingeist und neutralisiert durch Zusatz von alkoholischer Kalilauge (Phenolphthalein als Indicator) die freien Säuren (Santalsäure, Teresantalsäure); dann erhitzt man mit 20 ccm alkoholischer  $\frac{1}{2}$ -n-Lauge  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad (Rückflußkühler) und titriert nach dem Erkalten mit  $\frac{1}{2}$ -n-HCl zurück. Für 1,5 g Öl sollen höchstens 9,5 ccm Säure nötig sein = 90% Santalol.



Santalol: Mol.-Gew. = 220.

Die 1,5 g Öl entsprechen nicht 1,5 g ursprünglichem Öl, sie enthalten durch die Acetylierung eine gewisse Menge  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$  (Essigsäure minus  $\text{H}_2\text{O}$ ); nach obiger Gleichung entspricht:



Da 20 — 9,5 = 10,5 ccm Lauge verbraucht sind, zeigen diese an:

$$10,5 \cdot 0,110 = 1,155 \text{ g Santalol und}$$

$$10,5 \cdot 0,021 = 0,2205 \text{ g C}_2\text{H}_2\text{O};$$



Die Menge  $\text{Cl} \cdot \text{J}$ , die ein Öl addiert, hängt ab von der Art und der Menge der in ihm vorhandenen Glyceride ungesättigter Säuren. Wendet man eine bekannte, überschüssige Menge Jod an, läßt sich durch Rücktitration des noch freien Jods das gebundene Jod berechnen, da ja die für die Titration nicht mehr in Betracht kommenden 2 Jodatome des nebenher entstehenden  $\text{HgJ}_2$  den 2 Cl-Atomen in dem Glycerid äquivalent sind. Die Jodzahl gibt nun an, wieviel Gramm Jod durch (nicht an) 100 g Öl oder Fett gebunden werden.

An Lösungen sind nötig:

1. Jodlösung, 25 g Jod in 500 ccm Weingeist.
2. Quecksilberchloridlösung, 30 g  $\text{HgCl}_2$  in 500 ccm Weingeist.
3. Jodkaliumlösung, 10 proz.
4.  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Das Öl oder Fett muß bis auf 1 mg (besser noch  $\frac{1}{10}$  mg) genau gewogen werden; man verwendet hierzu sog. Fettgläschen, kleine 1—2 ccm fassende Gläschen von nebenstehender Form und Größe, die man mit dem Öl in das Gefäß gibt, in dem titriert wird.

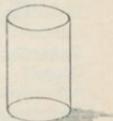


Fig. 8.

**Ausführung.** Man bringt die vorgeschriebene Menge<sup>1)</sup> Öl oder Fett in eine 300-g-Glasflasche mit Glasstopfen, löst das Öl (Fett) in 15 ccm Chloroform, gibt dann 30 ccm einer etwa 48 Stunden vor dem Gebrauche hergestellten Mischung gleicher Volumina obiger Jod- und  $\text{HgCl}_2$ -Lösung hinzu. Man läßt dann bei Leinöl, Mohnöl und Lebertran 18 Stunden, bei den übrigen Ölen (Fetten) 2 Stunden stehen<sup>2)</sup>. Nach dieser Zeit müssen die Lösungen noch stark braun gefärbt sein.

Man gibt dann zu der Mischung 15 ccm Jodkaliumlösung und 100 ccm Wasser; scheidet sich hierbei Quecksilberjodid aus, gibt man bis zu dessen Lösung noch Jodkali hinzu; durch das KJ wird das in Wasser unlösliche Jod und  $\text{HgJ}_2$  in Lösung

<sup>1)</sup> Allgemein nimmt man von trocknenden Ölen 0,15 g, von nicht-trocknenden Ölen 0,3 g, von festen Fetten 0,8 g; vgl. S. 90, Tabelle.

<sup>2)</sup> Bei einigen Ölen lasse man 6 Stunden lang stehen; siehe Tabelle S. 90. Die Jod- und  $\text{HgCl}_2$ -Lösung hebe man getrennt auf und mische 48 Stunden vor dem Gebrauch so viel, als man nötig hat. Die fertige Mischung verliert mit der Zeit an Wirkungswert und wird unbrauchbar. 30 ccm der Lösung verbrauchen nach 3 Wochen statt rund 50, nur noch 30 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Thiosulfatlösung.

## Jodzahlen der Fette und Öle.

	Zur Bestimmung der Jodzahl sind zu nehmen Gramm	Dauer der Einwirkung der Jodsublimatlösung Stunden	Jodzahl
Olivenöl . . . . .	0,3—0,4	2	80—88
Sesamöl . . . . .	0,3—0,4	2	103—112
Cottonöl . . . . .	0,3—0,4	6	102—111
Ricinusöl . . . . .	0,3—0,4	6	93—94
Mohnöl . . . . .	0,15—0,18	18	130—150
Leinöl . . . . .	0,15—0,18	18	168—176
Arachisöl . . . . .	0,3—0,4	2	83—100
Rüböl . . . . .	0,3—0,4	6	97—105
Bucheckernöl . . . . .	0,3—0,4	6	etwa 104
Mandelöl . . . . .	0,3—0,4	2	95—100
Pfirsichkernöl . . . . .	0,3—0,4	6	92—100
Aprikosenkernöl . . . . .	0,3—0,4	6	96—108
Lebertran . . . . .	0,15—0,18	18	155—175
Crotonöl . . . . .	0,3—0,4	6	102—105
Kakaool . . . . .	0,8—1,0	2	34—38
Cocosöl . . . . .	0,8—1,0	6	8,9—9,4
Schweineschmalz . . . . .	0,6—0,7	2	46—66
Hammeltalg . . . . .	0,8—1,0	2	33—42

gehalten. Man titriert dann mit  $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung unter kräftigem Umschütteln auf farblos, Indicator Stärkelösung.

Mit jeder Bestimmung ist zugleich ein blinder Versuch in gleicher Weise, aber ohne Öl (Fett) zur Feststellung des Wirkungswertes der Jod-HgCl<sub>2</sub>-Lösung auszuführen. Bei Leinöl und Lebertran ist zu Beginn und am Ende der Bestimmung ein blinder Versuch auszuführen und der Berechnung des Wirkungswertes der Jod-HgCl<sub>2</sub>-Lösung das Mittel aus den zwei Titrationen zugrunde zu legen.

Beispiele. Jodzahl von Olivenöl.

Öl 0,333 g. \*

Blinder Versuch 50,1 cem  $\frac{1}{10}$ n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Titration mit Öl 28,0 „

22,1 cem

Durch 0,333 g Öl war also so viel Jod gebunden worden, als 22,1 cem  $\frac{1}{10}$ n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entspricht;

1 cem	$\frac{1}{10}$ n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	→	0,012692 g J,
22,1 „	$\frac{1}{10}$ n- „	→	0,2805 „ „
0,333 g Öl	„	→	0,2805 „ „
100 „	„	→	84,2 „ „

Die Jodzahl des Öles war also 84,2.

Jodzahl von Leinöl.

Öl 0,164 g.

1. Blinder Versuch	50,15 cem	$\frac{1}{10}$ n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
2. „ „ nach 18 Stdn.	47,85 „	$\frac{1}{10}$ n- „
	$98,00 : 2 =$	49,0 cem

Titration mit Öl

$$\frac{27,0}{22,0} \text{ cem}$$

$$\frac{22,0 \cdot 0,012692 \cdot 100}{0,164} = 170.$$

Die Jodzahl des Leinöls war also = 170.

2. Bestimmung der Verseifungszahl; Definition s. S. 80. 1—1,5 g des Öles in einem Kölbchen aus Jenaer Glas von 150 cem (genau gewogen) erhitzt man mit 25 cem alkoholischer  $\frac{1}{2}$  n-Kalilauge 15 Minuten lang auf dem Wasserbade; Rückflußkühler 1 m langes Glasrohr. Dann titriert man mit  $\frac{1}{2}$  n-Salzsäure zurück; Indicator: Phenolphthalein, 1 cem der Lösung.

Beispiel. Lebertran, 1,246 g; verbraucht 16,5 cem  $\frac{1}{2}$  n-HCl; die Verseifungszahl war also  $\frac{28,055 \cdot 8,5}{1,246} = 191,4$ .

Nach dem D. A. 5. soll die Verseifungszahl sein bei:

Oleum arachidis . . . . .	188—196,6
„ jecor. Aselli . . . . .	184—196,6
„ lini . . . . .	187—195
„ sesami . . . . .	188—193

3. Bestimmung des Säuregrades.

Unter dem Säuregrad eines Fettes versteht man die Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{1}{4}$  n-Kalilauge, die nötig sind, um die in 100 g Fett vorhandene freie Säure zu neutralisieren.

Man löst 5—10 g Fett (bis auf 0,05 g genau gewogen) in 30—40 cem einer Mischung gleicher Volumina Alkohol und Äther und titriert mit  $\frac{1}{40}$  n-Kalilauge, Indicator Phenolphthalein. Verbraucht man z. B. für 5,05 g Adeps 0,9 cem

$$\frac{1}{10} \text{ n-Lauge, ist der Säuregrad} = \frac{100 \cdot 0,09}{5,05} = 1,78.$$

Nach dem D. A. 5. soll der Säuregrad sein bei:

Adeps suillus nicht über 2,

Sebum ovile „ „ 5.

4. Elaidinprobe. Nach dem D. A. 5 sollen 1 cem rauchende Salpetersäure, 1 cem Wasser und 2 cem Öl bei 10° kräftig durchgeschüttelt werden. Je nach der Art und der Zusammensetzung des Öles nimmt die Mischung nach 2 bis 6 Stunden verschiedene Farbe und Konsistenz an; bei Olivenöl soll z. B. die Mischung grünlichweiß, nicht rot werden (fremde Öle). Bei trocknenden Ölen (Leinöl) bleibt die Mischung flüssig, bei nicht trocknenden Ölen (Olivenöl, Mandelöl), die viel Ölsäureglycerinester enthalten, wird die Mischung ganz oder teilweise fest, da durch die salpetrige Säure die flüssige Ölsäure in die isomere, feste Elaidinsäure umgelagert wird; s. Bd. II, S. 56. Zweckmäßig kühlt man vor dem Zusatz des Öles das Wasser-Säuregemisch gut ab. Die Elaidinreaktion ist nicht sehr zuverlässig.

#### 5. Probe auf Sesamöl.

Reaktion von Baudouin: Schüttelt man 5 cem Öl, das mit Sesamöl vermischt ist, mit 10 cem rauchender Salzsäure und 0,1 cem alkoholischer, 2proz. Furfurolösung  $\frac{1}{2}$  Minute lang kräftig in einem Glasstöpselzylinder, zeigt die wässrige Schicht nach der Trennung von der öligen eine rote Farbe. Die Reaktion wird bei Arachisöl ausgeführt; statt der Furfurolösung kann man auch 0,1 g Rohrzucker, in 1—2 Tropfen Wasser gelöst, nehmen.

Reaktion von Soltsien: Wird eine gleichmäßige Mischung von 5 cem Olivenöl mit 10 cem Petroläther und 2,5 cem Zinnchlorürlösung bis zur Abscheidung der Zinnchlorürlösung in Wasser von 40° gehalten, dann in Wasser von 80° getaucht, so daß nur die Zinnchlorürschicht erwärmt wird, darf in 3 Minuten keine deutliche Rotfärbung auftreten (Sesamöl).

6. Probe auf Baumwollsamöln. Erhitzt man in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben 5 cem Olivenöl mit 5 cem Amylalkohol und 5 cem einer 1proz. Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff 15 Minuten auf dem Wasserbad, darf weder hierbei noch nach weiterem Zusatz von 5 cem der Schwefellösung und weiterem  $\frac{1}{4}$ stündigen Erhitzen das Gemisch sich rot färben.

### Bestimmung von Alkaloiden in Drogen und Präparaten.

Die Alkaloide sind in den Drogen und Präparaten in der Regel an Säuren gebunden (vgl. Bd. II, S. 124); sie können aus diesen Salzen durch Alkalilauge oder Ammoniak freigemacht und dann durch ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel (Äther, Chloroform) ausgeschüttelt werden. Man kann aber nun nicht einfach das Lösungsmittel verdunsten und den Rückstand wägen, da es aus den Drogen noch andere Bestandteile (Farbstoffe, Fette u. ä.) aufnimmt. Deshalb reinigt man die Alkaloide, indem man den 1. Auszug mit verdünnter Säure ausschüttelt, die nur die Alkaloide, nicht die Verunreinigungen aufnimmt. Dann übersättigt man den sauren Auszug wieder mit einem Alkali und schüttelt die jetzt rein ausfallenden Alkaloide von neuem mit Äther oder Chloroform aus, verdunstet und wägt den Rückstand. Diese gewichtsanalytische Bestimmung verbindet man meist zweckmäßig mit der maßanalytischen, indem man die gewogenen Alkaloide in einer bekannten Menge  $\frac{1}{10}$ -n-Säure löst und den Überschuß der Säure zurückeritriert.

Bei Chininum ferro-citricum und -tannicum läßt sich der Äther direkt verdunsten, da er außer Chinin nichts enthält.

Als Indicatoren wendet das D. A. 5 Jodeosin und Hämatoxylin an, mit deren Gebrauch man sich an den folgenden Übungsbeispielen, ausgeführt mit reinen Alkaloidsalzlösungen, vertraut macht.

1. Bestimmung von Chinin in Chinin. hydrochlor. Man löse 4 g Chinin. mur. (= 3,2688 g Chinin. pur.) in Wasser und 1,5 g Salzsäure in einem Meßkölbchen zu 100 ccm; 10 ccm dieser Lösung gibt man in ein 150-g-Arzneiglas, fügt 5 g Ammoniakflüssigkeit und 60,0 g Äther hinzu und schüttelt 10 Minuten lang durch; dann nimmt man die wässrige Lösung mit einer Pipette weg und filtriert auf der Rezepturwaage von der Ätherlösung durch ein Faltenfilter von 12 cm Durchmesser 50 g in ein 150-ccm-Erlenmeyer-

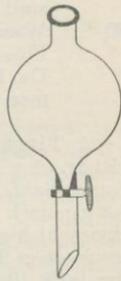


Fig. 9.  
Scheidetrichter  
für Alkaloid-  
bestimmungen.

Kölbchen, das vorher auf der analytischen Wage gewogen wurde. In das Kölbchen gibt man vorher 4—5 Sandkörnehen zur Verhütung des Siedeverzuges. Der Äther wird in gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand 1 Stunde bei 100° getrocknet und gewogen; er muß 0,2724 g wiegen.

Dann wird<sup>1)</sup> dieses reine Chinin in

- 10 ccm Spiritus gelöst, mit
- 10 „ Äther und
- 30 „ Wasser versetzt und unter jedesmaligem Umschütteln mit  $\frac{1}{10}$  n-Salzsäure nach Zusatz von einigen Tropfen Hämatoxylinlösung<sup>2)</sup> auf Braunrot titriert; darauf sind noch weitere
- 30 „ Wasser zuzusetzen und weiter zu titrieren, bis die Flüssigkeit citronengelbe Farbe angenommen hat. Da 1 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Säure 0,03242 g Chinin bindet, wird man 8,4 ccm brauchen müssen.

2. Titration von Morphin mit Jodeosin als Indicator. 1 g Morph. mur. löst man in 25 g Wasser und fügt Ammoniakflüssigkeit in geringem Überschuß hinzu (ca. 0,7 bis 0,8 g); nach 2—3 Stunden sammelt man das Morphin auf einem kleinen, glatten Filter, wäscht mit Wasser nach und trocknet es bei 120°; die so ausgeschiedene Base ist wasserfrei (s. S. 108).

Etwa 0,3 g dieses Morphins (genau gewogen) löst man in 20 ccm  $\frac{1}{10}$  n-HCl, gibt die Lösung in ein 200-g-Glas und fügt etwa 80 g Wasser, 10 g Äther und einige Tropfen Jodeosinlösung<sup>3)</sup> hinzu; dann gibt man  $\frac{1}{10}$  n-Lauge hinzu, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig umschüttelnd, bis die wässrige Schicht eine blaßrötliche Farbe angenommen hat. Jodeosin ist in Wasser, das freie Säure enthält, unlöslich, in Wasser, das auch nur eine Spur freies Alkali enthält, mit roter Farbe löslich. Da 1 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Säure 0,02852 g Morphin anzeigt, wird man für genau 0,3 g Morphin 10,5 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Säure (= 20 — 10,5 = 9,5 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Lauge) brauchen müssen.

Bei allen Titrationen mit Jodeosin ist zu berücksichtigen, daß das Wasser, mit dem man die zu titrierende Lösung verdünnt, Alkali aus dem Glas enthalten kann. Deshalb bringt

<sup>1)</sup> Caesar und Loretz, Jahresbericht 1911, S. 93.

<sup>2)</sup> Hämatolixylin 1,0 g in Weingeist 100 g.

<sup>3)</sup> Jodeosin 10 g, Weingeist 500 g.

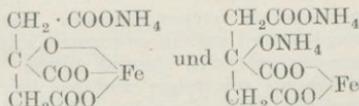
man zunächst nur die 80 g Wasser in das 200-g-Arzneiglas, fügt Äther und Jodeosin hinzu und schüttelt gut durch; in der Regel ist das Wasser dann rot gefärbt; dann gibt man tropfenweise  $\frac{1}{10}$ -n-Säure hinzu, nach jedem Zusatz gut umschüttelnd, bis die wässrige Schicht eben farblos ist, und fügt dann wieder 1 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n-Lauge hinzu, wodurch die Lösung eben gerötet wird; dann erst gibt man zu dem so neutralisierten Wasser die zu titrierende saure Alkaloidlösung und titriert wieder bis zur gleichen Rötung. Genau so verfährt man bei der Einstellung von Lauge und Säure und bei den Alkaloidtitrationen, wo Jodeosin als Indicator gebraucht wird.

Die Bestimmung der Alkaloide erfordert große Übung und sehr exaktes Arbeiten.

### Chininbestimmungen.

**Chininum ferro-citricum**<sup>1)</sup>. 1,2 g bei 100° getrocknetes Eisenchinincitrat löst man in einer 150 g-Flasche in 5 g Wasser, gibt 60 g Äther und 10 g Ammoniakflüssigkeit hinzu und schüttelt 10 Minuten lang gut durch. Nach dem Absetzen nimmt man die klare, braune, wässrige Lösung mit einer Pipette fort, filtriert 50 g des Äthers durch ein Faltenfilter in ein 100-cem-Erlenmeyerkölbchen (Sandkörnchen), verdunstet den Äther und trocknet 1 Stunde bei 100°. Es soll mindestens 0,09 g Chinin = 9% Chinin hinterbleiben.

Dieses Verfahren ist weit bequemer als das des D. A. 5; durch das Ammoniak wird das Eisen nicht gefällt, da sich in Ammoniak leicht lösliches Ferri- bzw. Ferroammoniumcitrat,



bildet. Der Niederschlag von Ferroferrihydroxyd läßt sich auch dadurch vermeiden, daß man statt des Ammoniaks 10 g Natronlauge und 0,6 g Weinsäure nimmt.

<sup>1)</sup> E. Mannheim, Darstellung und Prüfung von Chininum ferro-citricum; Apothekerzeitung 1912, Nr. 3, 4.

**Chininum tannicum**<sup>1)</sup>. 1,2 g bei 100° getrocknetes Chinintannat schüttelt man in einem 150-g-Glas mit 5 g Wasser an, gibt 60 g Äther und nach dem Durchschütteln 5 g Natronlauge hinzu und schüttelt 10—15 Minuten lang gut durch. Nach dem Absetzen zieht man die klare, braune, wässrige Lösung mit einer Pipette ab, filtriert 50 g des Äthers durch ein Faltenfilter in ein 100-ccm-Erlenmeyerkölbchen (Sandkörnchen!), verdunstet den Äther und trocknet den Rückstand 1 Stunde bei 100°; es muß mindestens 0,3 g Rückstand = 30% Chinin hinterbleiben.

#### Coffeinbestimmung.

**Coffeinum-Natrium salicylicum.** Wird die Lösung von 1 g des Salzes in 5 ccm Wasser in einem Scheidetrichter viermal mit je 5 ccm Chloroform ausgeschüttelt, so müssen nach dem Verdunsten des Chloroforms und Trocknen des Rückstandes bei 100° mindestens 0,4 g Coffein = 40% hinterbleiben. Das Resultat ist nur annähernd richtig.

#### Theobrominbestimmung.

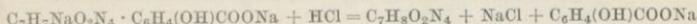
**Theobromino-Natrium salicylicum, Diuretin,** soll, in nachstehender Weise geprüft, mindestens 40% Theobromin ergeben.

- 2 g des Salzes werden in einem Schälchen in  
10 ccm Wasser durch gelindes Erwärmen gelöst. Die Lösung wird mit  
5 „ oder so viel  $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure versetzt, daß blaues Lackmuspapier eben gerötet wird, hierauf wird  
1 Tropfen verdünnte Ammoniakflüssigkeit (1 = 10) hinzugefügt und die jetzt sehr schwach alkalische Mischung nach gutem Umrühren 3 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wird auf ein gewogenes Filter von 8 cm Durchmesser gebracht, viermal mit je  
5 ccm kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet und gewogen; sein Gewicht soll mindestens 0,8 g betragen.

Die Salzsäure zersetzt zunächst das Theobrominnatrium in freies Theobromin und Chlornatrium, die Lösung bleibt neutral; sobald alles Theobrominnatrium zerlegt ist, zerlegt

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Bd. IV: Prüfung und Darstellung von Chininum tannicum.

die nunmehr zugefügte Salzsäure das Natriumsalicylat in freie Salicylsäure und Chlornatrium, die Lösung reagiert sauer. Diese freie Salicylsäure wird durch den Zusatz von Ammoniak wieder in Lösung gebracht, da sie sonst als Theobromin mitgewogen würde; auf das Theobromin wirkt das verdünnte Ammoniak nicht ein.



Theobromin-Na-Natr. salicyl.		Theobromin
362,15 g	1000 ccm $\frac{1}{1}$ n	180,10 g
2,0 g	5,52 ccm $\frac{1}{1}$ n	0,994 g
100,0 g		→ 49,70%

2 g des Doppelsalzes erfordern also theoretisch 5,52 ccm  $\frac{1}{1}$  n-Salzsäure zur Zersetzung des Theobrominnatriums und ergeben 0,994 g Theobromin = 49,7%; das Arzneibuch verlangt nur einen Mindestgehalt von 0,8 g = 40%; freies Theobromin ist in Wasser nicht ganz unlöslich, ein Teil (nach Vulpius 0,13 g) bleibt in der Mutterlauge und im Waschwasser gelöst, welchem Umstände das Arzneibuch Rechnung trägt. Aus diesem Grunde ist auch die gegebene Vorschrift in allen Punkten genau einzuhalten.

### Radix ipecacuanhae.

Alkaloide: Emetin,  $C_{30}H_{44}N_2O_4$  (496)<sup>1)</sup>, zweiwertig, in Natronlauge unlöslich, in Äther löslich; Cephaelin,  $C_{28}H_{40}N_2O_4$  (468), zweiwertig, in Natronlauge löslich, in Äther löslich; Psychotrin, in Äther unlöslich; gebunden an Ipecacuanhasäure.

#### Gewichtsanalytisch.

- 7,5 g feingepulverte Wurzel werden in einem trockenen 200 g-Arzneiglas mit  
 75 g Äther übergossen und einmal umgeschüttelt. Dann werden  
 5 g Liq. Am. caust. hinzugefügt und die Mischung unter öfterem Umschütteln 3 Stunden lang stehen gelassen [A].  
 50 g (= 5 g Radix) des durch ein Faltenfilter (15 cm Durchmesser) in den Scheidetrichter filtrierten Äthers werden mit  
 5 ccm verdünnter Salzsäure und  
 5 „ Wasser ausgeschüttelt; die Säure wird durch ein kleines glattes Filter in ein 150-g-Glas filtriert und Äther

<sup>1)</sup> Die Zahlen in Klammern hinter den Formeln sind die abgerundeten Molekulargewichte.

- und Filter zweimal mit je etwa 10 ccm Wasser nachgewaschen. Dann wird die saure Lösung mit 50 g Äther und 5 g Liq. Am. caust. 5 Minuten lang geschüttelt. Nach dem Absetzen nimmt man die wässrige Schicht mit einer Pipette weg, filtriert 40 g (= 4 g Radix) des Äthers auf der Rezepturwage durch ein Faltenfilter (12 cm Durchmesser) in ein auf der analytischen Wage gewogenes 100-ccm-Erlenmeyerkölbchen (Sandkörnchen) und verdunstet den Äther; der Rückstand wird bei 100° getrocknet; sein Gewicht gibt die Anzahl Gramm Emetin und Cephaelin in 4 g radix an, es muß mindestens 0,08 g betragen. Das D. A. 5 verlangt mindestens 1,99%. Das unwirksame Psychotrin wird nach dieser Methode, da es in Äther unlöslich ist, nicht mitbestimmt.

Maßanalytisch<sup>1)</sup>.

- Der gewogene Rückstand wird in 5 ccm Alcohol absol. gelöst, mit 20 „ Äther, 10 ccm Wasser und 3 Tropfen Hämatoxylinlösung versetzt, mit  $\frac{1}{10}$ n-Säure nach S. 94 titriert. Da das Verhältnis zwischen Emetin und Cephaelin in der Wurzel wechselt, berechnet das D. A. 5 die verbrauchte Menge Säure einfach auf Emetin<sup>2)</sup>; 1 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure = 0,02482 g Emetin; es sollen für 4 g radix mindestens 3,2 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure verbraucht werden = 0,0794 g Emetin =  $0,0794 \cdot 25 = 1,99\%$ .

**Tinctura ipecacuanhae.**

60 g Tinktur dampft man in einer Schale auf etwa 10 g ein, bringt diese in ein 150 g-Glas und spült die Schale zweimal mit je 5 ccm Wasser und 1 Tropfen Salzsäure nach. Nach dem Erkalten fügt man 60 g Äther und 5 g Liq. Am. caust. hinzu und schüttelt 5—10 Minuten gut durch. Nachdem man die wässrige Schicht mit einer Pipette fortgenom-

<sup>1)</sup> Siehe Caesar und Loretz, Jahresbericht 1911, S. 124.

<sup>2)</sup> Auch aus diesem Grunde kann bei den Drogen, in denen mehrere Alkaloide mit verschieden großem Molekulargewicht bestimmt werden, das maßanalytische Resultat nicht mit dem gewichtsanalytischen übereinstimmen.

men, werden im Scheidetrichter 50 g des Äthers (= 50 g Tinktur u. s. w. . .) (weiter wie bei Rad. ipecac. von [A] an).

Da die Tinktur mindestens 0,194% Alkaloide enthalten soll und man die Alkaloide aus 40 g Tinktur erhält, muß der Rückstand mindestens 0,0776 g wägen; zur Titration muß man mindestens 3,1 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure verbrauchen.

#### Cortex chinae<sup>1)</sup>.

Alkaloide: Chinin	)	$C_{20}H_{24}N_2O_2$	(324)
Chinidin	)	einwertig,	
Cinchonin	)	$C_{19}H_{22}N_2O$	(294)
Cinchonidin	)	einwertig,	

gebunden an Chinasäure, Chinagerbsäure, Chinovasäure.

#### Gewichtsanalytisch.

2,5 g feines oder grobes Pulver,

2 ccm Salzsäure (25%),

20 „ Wasser werden in einer 200-g-Flasche 10 Minuten im Wasserbade erhitzt (die Alkaloide gehen in die löslichen Chloride über) [A], nach dem Erkalten

50 g Äther und 25 g Chloroform zugesetzt, einmal gut durchgeschüttelt, dann mit

5 ccm Natronlauge übersättigt und 10 Minuten lang anhaltend kräftig geschüttelt. Dann werden

1,5 g Traganthpulver zugesetzt und wieder gut geschüttelt.

Von der klaren Alkaloidlösung werden durch Watte

60 g (= 2 g Cortex) in den Scheidetrichter abfiltriert, das Filtrat nacheinander mit

20—10—10 ccm Salzsäure (1%) ausgeschüttelt. Die sauren Ausschüttelungen filtriert man durch ein kleines, glattes Filter in einen zweiten Scheidetrichter, fügt zum Filtrat

15 ccm Chloroform hinzu, schüttelt durch, übersättigt eben mit Liq. Am. caust. (3,5—4 g) und schüttelt sofort kräftig durch. Nach dem Absetzen wird das Chloroform durch ein glattes Filter in ein gewogenes Erlenneyerkölbchen (150 ccm) filtriert, die wässrige Lösung nacheinander mit

10—10 ccm Chloroform ausgeschüttelt und dieses durch dasselbe Filter filtriert. Das Chloroform wird abgedunstet, der Rückstand mit 5 g Äther übergossen, dieser weg-

<sup>1)</sup> Nach Fromme, s. Caesar und Loretz, Jahresbericht 1911, S. 92.

gekocht, der Rückstand (= 2 g cortex)  $\frac{1}{2}$  Stunde bei  $80^\circ$  getrocknet und gewogen.

Da das Arzneibuch mindestens 6,5% Alkaloide verlangt, muß der Rückstand mindestens 0,130 g wägen.

Maßanalytisch.

Obiger Rückstand wird in

10 ccm Spiritus gelöst, mit

10 „ Äther und 30 ccm Wasser versetzt und nach S. 94 mit  $\frac{1}{10}$ -n-Säure und Hämatoxylin titriert. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-Säure = 0,0309 g Alkaloide. Nach dem D. A. 5 müssen mindestens 4,2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-Säure nötig sein = mindestens 0,130 g = 6,5%.

#### Tinctura chinae.

25 g Tinktur,

2 ccm Salzsäure dampft man in einem Schälchen auf 5 g ein, bringt den Rückstand unter Nachspülen mit 15 g Wasser in ein 200-g-Glas (dann weiter von [A] ab bei Cortex chinae).

Da die Tinktur mindestens 0,74% Alkaloide enthalten soll und man die Alkaloide aus 20 g erhält, muß der Rückstand mindestens 0,148 g wiegen und 4,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-Säure verbrauchen.

#### Tinctura chinae composita.

50 g dampft man in einem Schälchen mit

2 ccm Salzsäure auf 10 g ein, bringt den Rückstand mit 10 g Wasser in ein 200-g-Glas usw. genau wie bei Tinct. chinae.

Da die Tinktur mindestens 0,37% Alkaloide enthalten soll und man die Alkaloide aus 40 g erhält, muß der Rückstand mindestens 0,148 g wiegen und 4,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-Säure verbrauchen.

#### Extractum chinae aquosum<sup>1)</sup>.

3 g werden auf einer analytischen Wage in ein gewogenes Erlenmeyerkölbchen (100 ccm) gewogen, dann auf der Rezepturwaage mit 26,5 g Wasser und 0,5 g Salzsäure (25%) gemischt und geschüttelt, bis — nötigenfalls unter Einstellen in heißes Wasser — eine gleichmäßige Mischung entstanden ist. Von dem kalten Gemisch werden

<sup>1)</sup> Caesar und Loretz, Jahresbericht 1911, S. 102.

25 g (= 2,5 g Extrakt) in eine 200-g-Flasche abfiltriert, mit 25 g Chloroform und 50 g Äther und, nach einmaligem kräftigen Umschütteln, mit

3 g Natronlauge versetzt, dann einige Minuten anhaltend und kräftig geschüttelt, dann mit

3 g Tragantpulver gemischt und abermals kräftig geschüttelt. Von dem Alkaloidauszug werden

60 g (= 2 g Extrakt) durch einen Wattebausch in den Scheidetrichter filtriert und weiter behandelt wie bei *Cort. chinæ*.

Da hier wie bei der Rinde die Alkaloide aus 2 g zur Wägung und Titration kommen und das Arzneibuch mindestens 6,18% verlangt, muß man mindestens 0,1236 g wägen und mindestens 4 cm  $\frac{1}{10}$ n-Säure verbrauchen.

#### **Extractum chinæ spirituosum<sup>1)</sup>.**

2 g (analytische Wage) feinerriesenes Extrakt reibt man mit Wasser an, gibt die Mischung in eine 50-g-Flasche und gibt Wasser hinzu, bis das Gesamtgewicht 29,5 g beträgt, dann gibt man

0,5 g Salzsäure (25%) hinzu und läßt 10 Minuten unter öfterem Schütteln stehen. Zu

25,5 g Filtrat (= 1,7 g Extrakt) fügt man in einer 150-g-Flasche

25 g Chloroform und 43 g Äther und nach kräftigem Schütteln 3 g Natronlauge zu, schüttelt einige Minuten gut durch, gibt 3 g Tragant zu, schüttelt wieder, bis die Äther-Chloroformschicht sich klar absetzt.

60 g (= 1,5 g Extrakt) gießt man durch einen Wattebausch in den Scheidetrichter ab und behandelt sie weiter wie bei *Cortex chinæ*. Da das Arzneibuch mindestens 12% Alkaloide verlangt, muß man mindestens 0,18 g wägen und mindestens 5,8 cm  $\frac{1}{10}$ n-Säure brauchen.

#### **Extractum chinæ fluidum<sup>1)</sup>.**

3 g Extrakt (genau gewogen) löst man in 27 g Wasser, wägt davon 25 g (= 2,5 g Extrakt) in eine 150-g-Flasche. Man gibt zu

50 g Äther, 25 g Chloroform, schüttelt gut durch, fügt 3 g Natronlauge zu und schüttelt einige Minuten lang kräftig.

<sup>1)</sup> Nach Caesar und Loretz, Jahresbericht 1911, S. 104.

Dann gibt man

- 3 g Tragantpulver zu, schüttelt wieder, filtriert von der klaren Alkaloidlösung  
 60 g (= 2 g Extrakt) durch Watte in den Scheidetrichter und behandelt diese weiter wie bei *Cortex chinae*. Das D. A. 5 verlangt mindestens 3,5% Alkaloide, man muß also mindestens 0,07 g wägen und mindestens 2,3 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure brauchen.

#### Semen strychni.

Alkaloide: Strychnin,  $C_{21}H_{22}N_2O_2$  (334) } einwertig,  
 Brucin,  $C_{23}H_{26}N_2O_4$  (394) }  
 geb. an Äpfelsäure, Gerbsäure.

Gewichtsanalytisch.

Die Bestimmung geschieht wie bei *Rad. ipecacuanhae*; nur nimmt man, da die Alkaloide in Äther sich schwer lösen, statt 75 g Äther: 50 g Äther + 25 g Chloroform,

„ 50 „ „ : 35 „ „ + 15 „ „

Da das D. A. 5 mindestens 2,5% verlangt und man die Alkaloide aus 4 g Samen bekommt, muß man mindestens 0,1 g wägen.

Maßanalytisch<sup>1)</sup>.

Man löst die Alkaloide in

- 2 ccm Chloroform, gibt  
 20 „ Äther,  
 20 „ Wasser zu, spült in eine 100 g Arzneiflasche, gibt dann  
 5 „  $\frac{1}{10}$ n-HCl zu, schüttelt gut durch und titriert mit  
 $\frac{1}{10}$ n-Lauge; Indicator Jodeosin. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure bindet 0,0364 g Alkaloide, man muß also mindestens 2,75 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure brauchen.

#### Tinctura strychni<sup>2)</sup>.

- 50 g Tinktur und 1 g verdünnte  $H_2SO_4$ , dampft man auf 10 g ein, spült den Rückstand mit 10 g Wasser in eine 200-g-Flasche, gibt  
 50 g Äther, 25 g Chloroform und 5 g Salmiakgeist zu und behandelt weiter wie bei *Sem. strychni*. Da das D. A. 5 0,25% Alkaloide verlangt und man diese aus 26,65 g

<sup>1)</sup> Caesar und Loretz, Jahresbericht 1911, S. 140.

<sup>2)</sup> Vgl. Caesar und Loretz, Jahresbericht 1911, S. 142.

Tinktur wägt, muß der Rückstand mindestens 0,0666 g wägen.

Maßanalytisch. Genau wie bei Sem. strychni: man muß mindestens 1,85 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure brauchen.

### Extractum strychni.

#### Gewichtsanalytisch.

1,2 g Extrakt löst man in einem 200-g-Glas in

5 g Wasser und 1,2 ccm verdünnter  $H_2SO_4$  unter Erwärmen, gibt nach dem Erkalten

25 g Chloroform, nach dem Umschütteln

2 ccm Natronlauge und 5 ccm Natriumcarbonatlösung hinzu und läßt 1 Stunde unter öfterem Schütteln stehen, dann gibt man

50 g Äther zu, schüttelt gut durch und filtriert ab.

50 g des Filtrates (= 0,8 g Extrakt) schüttelt man im Scheidetrichter mit 5 ccm verdünnter HCl und 5 ccm Wasser aus; die Säure filtriert man in ein 150-g-Glas und wäscht Äther und Filter zweimal mit je 5 ccm Wasser nach. Dann schüttelt man die saure Lösung mit 35 g Äther, 15 g Chloroform und 5 g Salmiakgeist 5 Minuten lang; von der Äther-Chloroformschicht werden 40 g (= 0,64 g Extrakt) verdunstet, der Rückstand getrocknet und gewogen; da das D. A. 5 16% verlangt, muß der Rückstand 0,1024 g wägen.

Maßanalytisch. Man verfährt mit dem Rückstand wie bei Sem. strychni.

### Cortex Granati.

Alkaloide: Pelletierin, }  $C_8H_{15}NO$  (141)  
 Isopelletierin, } einwertig;  
 Pseudopelletierin, }

Methylpelletierin,  $C_9H_{17}NO$  (155) einwertig;

als Tannate. Gewichtsanalytisch. Die drei erstgenannten Alkaloide sind in der Wärme z. T. flüchtige Öle; man bringt deshalb nicht die reinen Alkaloide, sondern die salzsauren Salze zur Wägung. Die Ausführung geschieht wie bei Rad. ipecacuanhae.

Die letzten 40 g Äther durchschüttelt man vor dem Verdunsten mit 5 Tropfen Salzsäure und 5 Tropfen Wasser; die gefundene Menge ist das Gewicht der salzsauren Alkaloide; 1 g dieser ist gleich 0,802 g reiner Alkaloide.

Da das D. A. 5 mindestens 0,4% Alkaloide verlangt und man die Alkaloide aus 4 g Cortex wägt, muß man mindestens 0,02 g Salze wägen.

Maßanalytisch.

Den ersten ätherischen Auszug von 50 g (= 5 g Cortex) dampft man auf  $\frac{1}{3}$  ein, schüttelt dann im Scheidetrichter mit 5 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure und 5 ccm Wasser, filtriert (glattes Filter) in eine 100-g-Flasche, wäscht den Äther zweimal mit je 10 g Wasser und filtriert jedesmal das Wasser durch das Filter. Man gibt dann 10 g Äther hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ n-Lauge (Jodeosin) zurück. Da 1 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure 0,0148 g Alkaloide anzeigt, muß man mindestens 1,35 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure brauchen.

**Extractum granati fluidum.**

10 g Extrakt dampft man nach Zusatz von 5 Tropfen Salzsäure in einem Schälchen auf 5 g ein, spült mit 3–4 g Wasser in eine 200-g-Flasche, setzt 5 g Natriumcarbonatlösung und 60 g Äther hinzu und schüttelt gut durch. Dann filtriert man 48 g des Äthers (= 8 g Extrakt) in einen Scheidetrichter, schüttelt mit 5 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure aus, filtriert den sauren Auszug in ein 100-g-Glas, wäscht wie oben den Äther dreimal mit je 5 ccm Wasser nach und titriert mit  $\frac{1}{10}$ n-Lauge (Jodeosin) zurück. Da das Extrakt mindestens 0,2% Alkaloide enthalten soll, muß man mindestens 1,1 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure brauchen.

**Folia belladonnae<sup>1)</sup>.**

Alkaloide: Hyoscyamin, }  $C_{17}H_{23}NO_3$  (289),  
Atropin, } einbasisch,

als Malate.

Gewichtsanalytisch.

15 g Pulver werden mit 150 g Äther in einer 250-g-Flasche übergossen, nach 5 Minuten mit 10 g Salmiakgeist versetzt und während  $\frac{1}{2}$  Stunde gut durchgeschüttelt, dann durch Watte der Äther in eine Arzneiflasche rasch abfiltriert, dieser mit etwa 1 g Wasser versetzt, damit kräftig geschüttelt und einige Zeit der

<sup>1)</sup> Vgl. Caesar und Loretz, Jahresbericht 1911, S. 111.

Ruhe überlassen. Wenn Wasser und Unreinigkeiten sich abgesetzt haben, werden

100 g (oder soviel als möglich, 10 g = 1 g Droge) klar abgegossen, im Schütteltrichter mit

15—10—10 ccm Salzsäure (1%) ausgeschüttelt, die sauren Ausschüttelungen nach dem Absetzen in einen zweiten Scheidetrichter filtriert, dann mit

5 g Salmiakgeist alkalisiert, nacheinander mit

20—15—10 ccm Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformausschüttelungen in ein gewogenes Erlenmeyerkölbchen (100 ccm) durch ein doppeltes, glattes Filter von 3—4 cm Durchmesser abfiltriert, das Chloroform sofort verdunstet, der Rückstand dreimal mit je 5 ccm Äther aufgenommen, dieser auch verdunstet und der Rückstand im Exsiccator getrocknet. Da das D. A. 5 mindestens 0,3% verlangt, muß (für 100 g Auszug) das Gewicht mindestens 0,03 g sein.

Maßanalytisch.

Rückstand wird in 1—2 ccm absolutem Alkohol gelöst, nach Zusetzen von 20 ccm Wasser und Hämatoxylin mit  $\frac{1}{10}$  n-Säure titriert. Da 1 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Säure 0,0289 g Alkaloide anzeigt, muß man mindestens 1,05 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Säure brauchen.

#### **Extractum belladonnae.**

Gewichtsanalytisch.

10 g Extrakt löse man in einem Schälchen in

10 g Wasser;

16 g der Lösung (= 8 g Extrakt) übergieße man in einem 200-g-Glas mit

80 g Äther, 10 ccm Natriumcarbonatlösung und lasse unter öfterem, kräftigem Schütteln  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen. Dann werden vom Äther

60 g (= 6 g Extrakt) in einen Scheidetrichter filtriert, nacheinander mit

15—10—10 ccm Salzsäure (1%) ausgeschüttelt und diese Auszüge weiter behandelt wie bei Fol. belladonnae. Da das D. A. 5 1,5% Hyoscyamin verlangt und man den Rückstand von 6 g Extrakt wägt, muß der Rückstand 0,09 g wägen.

Maßanalytisch.

Behandlung des gewogenen Alkaloides wie bei Fol. belladonnae; für 0,09 g muß man mindestens 3,1 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Säure brauchen.

**Folia hyoseyami und Extractum hyoseyami**

enthalten ebenfalls Hyoseyamin; die Bestimmung erfolgt genau wie bei Fol. und Extract. belladonnae; die Blätter sollen mindestens 0,07%, das Extrakt 0,5% enthalten.

**Rhizoma hydrastis<sup>1)</sup>.**

Alkaloide: Hydrastin und Berberin.

- 6 g feingepulverte Wurzel,  
 120 g Äther,  
 5 g Salmiakgeist werden in einer 200-g-Flasche bei  $\frac{1}{2}$ stündiger Maceration oft und kräftig durchgeschüttelt, dann mit 5–6 g Wasser versetzt, nochmals geschüttelt und 100 g (= 5 g Wurzel) durch Watte abgessogen, diese nacheinander mit 20–10–10–10 ccm Salzsäure (1%) ausgeschüttelt. Die sauren Ausschüttelungen werden in eine 200-g-Flasche filtriert, zunächst gut mit 75 g Äther durchgeschüttelt, dann mit 5 g Salmiakgeist übersättigt, mit 3 g Tragantpulver nochmals kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen werden 60 g des filtrierten Äthers (= 4 g Wurzel) in einem 100-ccm-Erlenmeyerkolben verdunstet, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Gewicht  $\times 25$  = Prozentgehalt; das D. A. 5 verlangt mindestens 2,5% Hydrastin. Das Berberin wird als quartäre Base durch Ammoniak nicht frei gemacht, also nicht mitbestimmt. Ein für die Titration des Hydrastins geeigneter Indicator ist nicht bekannt.

**Extractum hydrastis fluidum<sup>2)</sup>.**

- 8 g Extrakt werden unter Zusatz von 8 g Wasser in einem Erlenmeyerkölbchen auf dem Drahtnetz auf 7 g eingekocht, nach dem Erkalten mit 1 ccm conc. Salzsäure versetzt und mit Wasser auf 16 g gebracht, mit 1 g Talk kräftig geschüttelt und in eine 200-g-Flasche 12 g (= 6 g Extrakt) abfiltriert, diese mit 90 g Äther und 5 g Salmiakgeist versetzt und 1 Minute stark geschüttelt. Dann werden im Scheidetrichter 75 g des Äthers (= 5 g Extrakt) nacheinander mit

<sup>1)</sup> Vgl. Caesar und Loretz, Jahresbericht 1911, S. 126.

<sup>2)</sup> Vgl. Caesar und Loretz, Jahresbericht 1911, S. 106.

- 15—10—10 g Salzsäure (1%) ausgeschüttelt, die sauren Auszüge filtriert, mit  
 75 g Äther, 2 g Tragant und  
 5 g Salmiakgeist 1 Minute lang stark geschüttelt und von dem filtrierten Äther  
 60 g (= 4 g Extrakt) verdunstet, der Rückstand bei 100° getrocknet. Gewicht  $\times 25$  = Prozentgehalt; das D. A. 5 verlangt mindestens 2,2% Hydrastin.

#### Bestimmung von Morphin in Opium<sup>1)</sup>.

Opium enthält eine ganze Reihe von Alkaloiden (vgl. Bd. II, S. 131); für die Bestimmungen kommen in Betracht das Morphin, das bis zu 18%, das Narkotin, das bis zu 10%, und das Codein, das bis zu 2% sich darin findet. Morphin und Codein sind in Form der in Wasser leicht löslichen Mekonate und Sulfate im Opium enthalten, während Narkotin sich frei darin findet und beim Behandeln des Opiums mit Wasser nur zum Teil in Lösung geht. Das vom D. A. 5 aufgenommene Verfahren zur Bestimmung des Morphins ist das von Eugen Dieterich 1886—1890 ausgearbeitete „Abgekürzte Helfenberger Verfahren“<sup>2)</sup>. Das natürliche, bei 60° getrocknete Opium soll mindestens 12% Morphin enthalten.

7 g mittelfein gepulvertes Opium reibt man mit Wasser an, spült die Mischung mit Wasser in ein Kölbchen, füllt mit Wasser ad 63 g auf und läßt unter öfterem Schütteln 1 Stunde stehen.

Dann filtriert man durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser, gibt zu 42 g Filtrat (= 4,88 g Opium) 2 ccm einer Mischung von 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser, mischt durch gelindes Schwenken (nicht Schütteln) und filtriert sofort durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

36 g Filtrat (= 4 g Opium) gibt man in das Morphin-kölbchen (s. Fig. 10) (100-ccm-Erlenmeyer mit Ausguß und Glasstopfen), versetzt unter Umschwenken mit 10 ccm Essigäther (s. u.) und 5 ccm obiger Ammoniakmischung und schüttelt das verschlossene Kölbchen 10 Minuten anhaltend und kräftig.

<sup>1)</sup> Vgl. G. Frerichs und E. Mannheim, Die Bestimmung des Morphins im Opium, Apothekerzeitung 1911, Nr. 60.

<sup>2)</sup> Helfenberger Annalen, 1887, S. 64; 1890, S. 66.

Dann fügt man noch 20 ccm Essigäther zu und läßt bei bisweiligem Umschwenken  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen.



Fig. 10.

Man filtriert dann durch ein bei 120—125° getrocknetes und mit dem Kölbchen gewogenes glattes Filter (8 cm Durchmesser) zunächst den Essigäther möglichst ab, gibt in das Kölbchen nochmals 10 ccm Essigäther, filtriert auch diesen und dann den wässerigen Inhalt ab und wäscht Kölbchen, Stopfen und Filter dreimal mit je 5 ccm äthergesättigtem Wasser. Zum Filtrieren benutzt man eine Saugflasche und beschleunigt es durch gelindes Saugen mit dem Munde oder der Saugpumpe.

Dann trocknet man Glas + Filter + Morphin 1 Stunde bei 120—125° und wägt; bei 120° wird Morphin wasserfrei.

Von Opium gehen 60% in Lösung, so daß die 36 g Filtrat 4 g Opium entsprechen. Das erste Filtrat enthält alles Morphin, Codein und einen Teil des Narkotins; die 2 cem ca.  $\frac{1}{10}$ n-Ammoniak fällen nur das Narkotin sofort aus, das sofort abfiltriert wird; die 5 cem verdünntes Ammoniak machen alles Morphin frei, das durch das Schütteln krystallinisch abgeschieden wird; der Zusatz von Essigäther und das Waschen mit äthergesättigtem Wasser hat den Zweck, die letzten Spuren Narkotin zu entfernen; Morphin ist in Äther (1 : 1250) und Essigäther (1 : 1665) nur sehr schwer, Narkotin in Äther (1 : 178), in Essigäther (1 : 31) löslich; Codein wird durch Ammoniak überhaupt nicht gefällt. Der Niederschlag, der sich in dem letzten wässerigen Filtrat nach Stunden in der Regel zeigt, ist mekonsaures Calcium.

Beispiel. Gefunden: 0,3485 g Morphin, entsprechend  $0,3485 \cdot 25 = 8,71\%$ .

Um das Morphin zu titrieren, übergießt man es samt dem Filter mit 25 cem  $\frac{1}{10}$ n-HCl, löst durch Schütteln, gibt noch 25 cem Wasser zu und filtriert. 25 cem des Filtrates gibt man zu ca. 80 cem neutralisiertem Wasser und titriert mit  $\frac{1}{10}$ n-Lauge (Jodeosin) zurück; vgl. S. 94; 1 cem  $\frac{1}{10}$ n-Säure = 0,02852 g Morphin. Für obige Menge Morphin wurden gebraucht 12,1 cem  $\frac{1}{10}$ n-Säure = 0,3451 g = 8,63%.

Hätte man z. B. gefunden 13,8% Morphin, müßte man 100 g dieses Opiums, um aus ihm das Op. pulv., das genau

10% Morphin enthalten soll, herzustellen, mit 38 g Reisstärke verdünnen.

Der bei der Morphinbestimmung verwendete Essigäther darf „mit Wasser angefeuchtetes blaues Lackmuspapier nicht sofort röten“. Tut er dieses, enthält er freie Essigsäure, wodurch das Resultat zu gering ausfällt; solchen sauren Essigäther reinigt man, indem man 100 T. mit 10 T. Liq. kal. carb. und 10 T. Wasser durchschüttelt; nach dem Ablassen der wässrigen Schicht schüttelt man einmal mit 20—30 T. Wasser durch, läßt auch dieses ablaufen und läßt den Essigäther unter öfterem Schütteln 1—2 Stunden lang mit 8—10 T. Natr. sulfur. sicc. stehen. Man filtriert dann ab.

**Extractum Opii.** 3 g löst man in 40 g Wasser, versetzt mit 2 ccm des verdünnten Ammoniaks (17 + 83, s. o.), mischt durch Schwenken und filtriert sofort durch ein Faltenfilter, Durchmesser 10 cm.

30 g Filtrat (= 2 g Extrakt) versetzt man im Morphinkölbchen mit 10 ccm Essigäther und 5 ccm der Ammoniakmischung, schüttelt 10 Minuten kräftig, gibt noch 20 ccm Essigäther hinzu und läßt  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen. Man filtriert das Morphin dann ab, usw. wie bei Opium angegeben. Das Extrakt soll 20% Morphin enthalten, man muß also 0,4 g Morphin finden.

**Tinctura Opii simplex, - - crocata.** 50 g Tinktur dampft man in einem Schälchen auf 15 g ein, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser ad 38 g, fügt 2 ccm der verdünnten Ammoniakmischung (s. o.) hinzu, rührt um und filtriert sofort durch ein Faltenfilter, 10 cm Durchmesser. 32 g Filtrat (= 40 g Tinktur) versetzt man im Morphinkölbchen mit 10 ccm Essigäther und 5 ccm der verdünnten Ammoniakmischung usw. wie bei Opium.

Da die Tinkturen 1% Morphin enthalten sollen, muß das Gewicht des Morphins 0,4 g betragen.

Will man das Morphin aus der Tr. opii croc. titrieren, läßt man die Lösung in den 25 ccm  $\frac{1}{10}$ n-Säure und 25 ccm Wasser einige Zeitlang mit etwa 0,1 g frisch ausgeglühter Tierkohle zwecks Entfärbung stehen. Das Ausglühen der Kohle geschieht in einem geschlossenen Porzellantiegel oder in einem an einem Ende geschlossenen Rohr aus Kaliglas.

**Lösungen von Reagenzien.**

- Ammoniumcarbonatlösung; 1 Teil Ammoniumcarbonat ist in 4 Teilen Wasser und 1 Teil Ammoniakflüssigkeit zu lösen.
- Ammoniumcarbonatlösung, gesättigte; 20 proz. wässrige Lösung.
- Ammoniumchloridlösung; 10 proz. wässrige Lösung.
- Ammoniumoxalatlösung; 4 proz. wässrige Lösung.
- Barytwasser; 5 proz. wässrige Lösung des krystallisierten Bariumhydroxyds.
- Bariumnitratlösung; 5 proz. wässrige Lösung.
- Bleiacetatlösung; 10 proz. wässrige Lösung.
- Bleiacetatlösung, weingeistige; 3,3 proz. Lösung.
- Calciumchloridlösung; 10 proz. wässrige Lösung.
- Calciumsulfatlösung, gesättigte, wässrige Lösung.
- Chlorkalklösung; 1 Teil Chlorkalk wird mit 9 Teilen Wasser angerieben und die Mischung filtriert.
- Chromsäurelösung; 3 proz. wässrige Lösung.
- Ferrosulfatlösung; Ferrosulfat, Wasser, verdünnte Schwefelsäure aa.
- Gerbsäurelösung; 5 proz. wässrige Lösung.
- Jodzinkstärkelösung s. S. 20.
- Kaliumchromatlösung; 5 proz. wässrige Lösung.
- Kaliumdichromatlösung; 5 proz. wässrige Lösung.
- Kaliumferricyanidlösung; 5 proz. wässrige Lösung.
- Kaliumferrocyanidlösung; 5 proz. wässrige Lösung.
- Magnesiumsulfatlösung; 10 proz. wässrige Lösung.
- Natriumacetatlösung; 25 proz. wässrige Lösung.
- Natriumbicarbonatlösung; 5 proz. wässrige Lösung.
- Natriumcarbonatlösung; 33,3 proz. wässrige Lösung.
- Natriumchloridlösung; 10 proz. wässrige Lösung.
- Natriumnitritlösung; 10 proz. wässrige Lösung.
- Natriumphosphatlösung; 10 proz. wässrige Lösung.
- Nitroprussidnatriumlösung; 2,5 proz. wässrige Lösung.
- Oxalsäurelösung; 10 proz. wässrige Lösung.
- Quecksilberchloridlösung; 5 proz. wässrige Lösung.
- Silberlösung, ammoniakalische; Silbernitratlösung wird tropfenweise mit Ammoniak versetzt, bis der entstandene Niederschlag sich eben wieder gelöst hat.
- Weinsäurelösung; 25 proz. wässrige Lösung.
- Zinkacetatlösung; gesättigte, filtrierte, weingeistige Lösung.
- Zinnchlorürlösung s. S. 22.

## Internationale Atomgewichte für 1910.

Aluminium . . . . .	Al	27,1	Magnesium . . . . .	Mg	24,32
Antimon . . . . .	Sb	120,2	Mangan . . . . .	Mn	54,93
Arsen . . . . .	As	74,96	Natrium . . . . .	Na	23,0
Barium . . . . .	Ba	137,37	Phosphor . . . . .	P	31,0
Blei . . . . .	Pb	207,10	Platin . . . . .	Pt	195,0
Bor . . . . .	B	11,0	Quecksilber . . . . .	Hg	200,0
Brom . . . . .	Br	79,92	Sauerstoff . . . . .	O	16,0
Calcium . . . . .	Ca	40,09	Schwefel . . . . .	S	32,07
Chlor . . . . .	Cl	35,46	Silber . . . . .	Ag	107,88
Chrom . . . . .	Cr	52,0	Silicium . . . . .	Si	28,3
Eisen . . . . .	Fe	55,85	Stickstoff . . . . .	N	14,01
Jod . . . . .	J	126,92	Wasserstoff . . . . .	H	1,008
Kalium . . . . .	K	39,10	Wismut . . . . .	Bi	208,0
Kohlenstoff . . . . .	C	12,0	Zink . . . . .	Zn	65,37
Kupfer . . . . .	Cu	63,57	Zinn . . . . .	Sn	119,0
Lithium . . . . .	Li	7,0			

## Register.

- Acetanilid 12, 26.  
 Acetum 10, 24, 45.  
 — purum 45.  
 — pyrolognosum crudum 45.  
 — — rectific. 45.  
 — scillae 45.  
 Acidimetrie 38.  
 Acidum aceticum 10, 14, 22, 45.  
 — — dilut. 10, 22, 45.  
 — acetylosalicilicum 12, 13, 26.  
 — arsenicosum 63.  
 — camphoricum 12, 19, 26, 45.  
 — carbolicum 14, 17, 26.  
 — — liquef. 10, 67.  
 — citricum 26.  
 — diaethylbarbituricum 12, 26.  
 — — formicicum 10, 45.  
 — gallicum 24, 26.  
 — hydrochloricum 10, 22, 45.  
 — — dilutum 10, 45.  
 — — fumans 11.  
 — hydrocyanicum dilutum 76.  
 — lacticum 10, 26, 45.  
 — nitricum 10, 46.  
 — — crudum 10.  
 — — fumans 10.  
 — phosphoricum 10, 22.  
 — salicylicum 12, 26.  
 — sulfuricum 10, 22.  
 — — crudum 10, 22.  
 — — dilutum 10, 46.  
 — tannicum 24, 26.  
 — tartaricum 26.  
 — trichloroaceticum 12, 17, 46.  
 Adeps lanae anhydricus 14, 26.  
 — suillus 14, 90.  
 Aether 10, 17.  
 — acetius 10, 17.  
 — bromatus 10, 17.  
 — chloratus 17.  
 Aethylmorphinum hydrochloricum 12, 24, 26.
- Agaricinum 12, 26.  
 Alcohol absolutus 10, 17.  
 Alkalimetrie 26.  
 Alkaloide, Bestimmung 93.  
 Aloe 26.  
 Alumen ustum 24.  
 Aluminium sulfuricum 22  
 Ammoniacum 26, 32.  
 Ammonium bromatum 24, 73.  
 — chloratum ferratum 59.  
 Ammoniumrhodanidlö-  
 sung,  $\frac{1}{10}$ -normal 71.  
 Amylalkohol 11, 17.  
 Amylenum hydratum 10, 17.  
 Amylium nitrosum 10, 17.  
 Amylum Oryzae 24, 26.  
 — Tritici 24, 26.  
 Anaesthesinum 12, 26.  
 Anilin 17.  
 Apomorphinum hydrochloricum 26.  
 Aprikosenkernöl 90.  
 Aqua amygdalarum amararum 10, 74, 75.  
 — Calcariae 47.  
 — chlorata 54.  
 Arachisöl 90.  
 Arecolinum hydrobromicum 12, 26.  
 Argentum nitricum cum Kalio nitrico 76.  
 — proteinicum 76.  
 Arsacetin 64.  
 Arsen, Nachweis 22.  
 Asa foetida 26, 32.  
 Aschengehalt, Bestimmung 25.  
 Atomgewichtstabelle 111  
 Atoxyl 64.  
 Atropinum 12.  
 — sulfuricum 13, 24, 26.
- Balsamum copaivae 10, 86.  
 — peruvianum 10, 85.  
 — toltanum 86.
- Baumwollsamensöl, Probe auf 92.  
 Benzaldehyd 10, 17.  
 Benzinum petrolei 10, 17.  
 Benzoe 26, 32.  
 Benzol 11, 17.  
 Bettendorfs Reagens 22.  
 Bienenwachs 81, 83.  
 Bismutum nitricum 22, 23, 27.  
 — subgallicum 22, 27.  
 — subnitricum 22, 23, 27.  
 — subsalicilicum 22, 27, 28.  
 Blausäurebestimmungen 74.  
 Borax 47.  
 Bromoforn 10, 14, 17.  
 Bromum 10.  
 Bucheckernöl 90.  
 Bulbus scillae 26.
- Calcaria chlorata 55, 57.  
 Calcium hypophosphorosum 22.  
 — phosphoricum 22, 27, 28.  
 Camphora 12, 19.  
 Cantharides 26, 34.  
 Cantharidinbestimmung 34.  
 Carbo ligni pulv. 26.  
 Carnaubawachs 83.  
 Carrageen 26.  
 Carvacrolbestimmung 36.  
 Caryophylli 26.  
 Catechu 26, 32.  
 Cedernöl 11.  
 Cera alba 10, 13, 14, 83.  
 — flava 10, 13, 14, 81, 83.  
 Ceresin 83.  
 Cerussa 27, 28, 33.  
 Cetaceum 10, 14.  
 Charta sinapis 80.  
 Chininbestimmung 93, 95.  
 Chininum ferro-citricum 24, 28, 95.  
 — hydrochloricum 24, 26.

Chini  
 26.  
 — ta  
 Chlor  
 tun  
 — by  
 Chlor  
 Chrys  
 Cinna  
 85.  
 Cocai  
 26.  
 Coche  
 Cocos  
 Codet  
 Coffei  
 — N  
 Collo  
 Colop  
 Corte  
 — Cl  
 — G  
 — R  
 Cotto  
 Creso  
 Croet  
 Croto  
 Cubei  
 Diaec  
 chl  
 Dime  
 — zol  
 Dime  
 — ald  
 Dreh  
 Dreihe  
 tisc  
 Elaid  
 Empl  
 77.  
 Ersta  
 Ester  
 Euca  
 Euph  
 Extr  
 10:  
 — ch  
 —  
 — fe  
 — gr  
 — h  
 — h

- Chininum sulfuricum 24, 26.  
 — tannicum 24, 26, 96.  
 Chloralum formamida-  
 tum 12, 26.  
 — hydratum 12, 26.  
 Chloroform 10, 17.  
 Chrysarobin 26.  
 Cinnamainbestimmung  
 85.  
 Cocain. hydrochlor. 12,  
 26.  
 Cochenilletinktur 40.  
 Cocosöl 90.  
 Codein. phosphoric. 24.  
 Coffeinum 12, 26.  
 — -Natr. salicyl. 24, 96.  
 Colloidum 24.  
 Colophonium 84.  
 Cortex chinae 99.  
 — Cinnamomi 26.  
 — Granati 26.  
 — Rhamni Purshian. 26.  
 Cottonöl 90.  
 Cresolum crudum 17, 36.  
 Crocus 24, 26, 32.  
 Crotonöl 90.  
 Cubebae 26.  
 Diacetylmorphin. hydro-  
 chlor. 12, 26.  
 Dimethylaminoazoben-  
 zollösung 40.  
 Dimethylparaaminobenz-  
 aldehyd 12.  
 Drehung, spezifische 18.  
 Drehungsvermögen, op-  
 tisches 17.  
 Elaidinprobe 92.  
 Emplastrum hydrargyri  
 77.  
 Erstarrungspunkt 14.  
 Esterzahl 80.  
 Eucain B 26.  
 Euphorbium 26, 32.  
 Extractum belladonnae  
 105.  
 — chinae aquosum 100.  
 — — fluidum 101.  
 — — spirituosum 101.  
 — ferri pomat. 62.  
 — granati fluid. 104.  
 — hydrastis fluid. 106.  
 — hyoscyami 106.  
 Extractum opii 109.  
 — strychni 103.  
 Extrakt, wäßriges, Be-  
 stimmung 30.  
 — weingeistiges, Bestim-  
 mung 30.  
 Fällungsanalysen 69.  
 Ferriammoniumsulfat-  
 lösung 71.  
 Ferrum albuminatum sic-  
 cum 29.  
 — carbonicum saccha-  
 ratum 29, 61.  
 — citricum ammonia-  
 tum 61.  
 — — oxydatum 29, 61.  
 — lacticum 29, 62.  
 — oxydatum sacchara-  
 tum 29, 60.  
 — peptonatum 62.  
 — pulveratum 22, 23,  
 57.  
 — reductum 22, 23, 58.  
 — sulfuricum siccum 59.  
 Fettsäuren. Bestim-  
 mung 30.  
 Flores Koso 26.  
 Folia belladonnae 26, 104.  
 — hyoscyami 26, 106.  
 — sennae 26.  
 — stramonii 26.  
 Formaldehyd. solut. 10,  
 26, 48.  
 Fructus anisi 26.  
 — Capsici 26.  
 — Carvi 26.  
 — Foeniculi 26.  
 — Juniperi 26.  
 Galbanum 26, 32.  
 Gelatina alba 26.  
 Gewicht, spezifisches 7.  
 Glührückstand 27.  
 Glycerin 10, 22.  
 Gossypium 26.  
 Guajacolum carbonicum  
 12, 26.  
 Gummi arabicum 26.  
 Gutti 26.  
 Halogenbestimmungen  
 72.  
 Hämatoxylinlösung 40.  
 Hammeltalg 90.  
 Hexamethylenetetramin  
 26.  
 Homatropin. hydrobrom.  
 12, 26.  
 Hydrargyrum 10.  
 — oxydatum 26.  
 — — v. h. p. 26.  
 — salicylicum 68.  
 Hydrastininum hydro-  
 chloricum 12, 26.  
 Hydrogenium peroxyda-  
 tum solutum 26, 63.  
 Indicatoren 39.  
 Japanwachs 83.  
 Jodlösung,  $\frac{1}{10}$ -normal 52.  
 Jodoform 12, 26.  
 Jodometrische Bestim-  
 mungen 49.  
 Jodum 54.  
 Jodzahl 88.  
 Jodzinkstärkelösung 20.  
 Kakaoöl 90.  
 Kali causticum fusum 47.  
 Kalilauge, alkoholische,  
 $\frac{1}{2}$ -normal 81.  
 —  $\frac{1}{4}$ -normale 41.  
 Kalium bicarbonicum 27,  
 28, 47.  
 — bromatum 72.  
 — carbonicum 47.  
 — — crudum 48.  
 — cyanatum 76.  
 Kaliumarsenitlösung,  
 $\frac{1}{10}$ -normale 52.  
 Kaliumchromatlösung 71.  
 Kaliumdichromatlösung,  
 $\frac{1}{10}$ -normale 51.  
 Kamala 26.  
 Kanadabalsam 11.  
 Kolophonium 83, 84.  
 Kreosotum 10, 17.  
 Lackmuspinktur 38.  
 Lactylphenetidin 12, 26.  
 Lebertran 90.  
 Leinöl 90.  
 Liquor Aluminiumi acetic  
 10, 22, 29.  
 — — acetic-tartarici 10,  
 29.  
 — Ammonii anisatus 10.

- Liquor Ammonii caust. 10, 48.  
 — Cresoli saponatus 10, 38.  
 — Ferri acetici 60.  
 — — albuminati 10, 60.  
 — — oxychlorati dialys. 10, 59.  
 — — sesquichl. 10, 22, 59.  
 — — subacetici 60.  
 — Kali caustici 10, 48.  
 — Kalii arsenicosi 64.  
 — — carbonici 48.  
 — Natri caustici 48.  
 — Natrii hypochlorosi 54.  
 — — silicii 10.  
 — Plumbi subacetici 10.  
 — Lithargyrum 27, 28, 33.  
 Lithium carbonicum 48.  
 Löslichkeit, Bestimmung 19.  
 Lycopodium 26.  
 Magnesium carbonicum 27, 28.  
 — sulfuricum 22.  
 — — siccum 27.  
 Mandelöl 90.  
 Manna 25, 26, 34.  
 Mannit, Bestimmung 34.  
 Mel 26, 47.  
 — depuratum 10, 47.  
 Mentholum 13, 26.  
 Methylalkohol 11, 17.  
 Methylsulfonalum 13, 26.  
 Minium 33.  
 Mixtura sulfurica acida 10.  
 Mohnöl 90.  
 Morphinbestimmung 94, 107.  
 Morphinum hydrochloricum 25, 26.  
 Myrrha 26, 32.  
 Naphthalin 13, 26.  
 Naphtholum 13, 26.  
 Natrium acetylarsanilicum 25, 64.  
 — — arsenilicum 25, 64.  
 — bicarbonicum 27, 28.  
 — bromatum 25, 73.  
 — carbonicum 48.  
 Natrium carbonicum crudum 48.  
 — — siccum 48.  
 — jodatum 25.  
 — nitrosium 24.  
 — phosphoricum 22.  
 — sulfuricum 22.  
 — — siccum 27.  
 Natriumchloridlösung,  $\frac{1}{10}$ -normal 70.  
 Natriumthiosulfatlösung,  $\frac{1}{10}$ -normal 51.  
 Novocain 13, 26.  
 Öle, Jodzahl derselben 90.  
 Oleum amygdalarum 10.  
 — anisi 10, 14, 19.  
 — arachidis 10.  
 — bergamottae 84.  
 — cacao 14.  
 — calami 10, 19.  
 — carvi 10, 19.  
 — caryophyll. 10, 19.  
 — cinnamomi 10, 19, 35.  
 — citri 10, 19.  
 — crotonis 10.  
 — foeniculi 10, 19.  
 — jecoris Aselli 10.  
 — juniperi 10.  
 — lavandulae 10, 19, 84.  
 — lini 10.  
 — macidis 10, 19.  
 — menth. pip. 10, 19.  
 — olivarum 10.  
 — ricini 10.  
 — rosae 10, 19.  
 — rosmarini 10.  
 — santali 10, 19, 86.  
 — sesami 10.  
 — sinapis 10, 79.  
 — terebinthinae 10, 17, 19.  
 — — rectificatum 10, 17.  
 — thymi 11, 36.  
 Opium 25, 107.  
 Optisches Drehungsvermögen 17.  
 Oxalsäurelösung,  $\frac{1}{10}$ -normal 40.  
 Paraffinum liquidum 11, 17.  
 — solidum 14, 83.  
 Paraldehyd 11, 14, 17.  
 Paranitrophenollösung 40.  
 Pastilli hydrargyri bichlorati 66.  
 — — santonini 34.  
 Petroläther 11, 17.  
 Pfirsichkernöl 90.  
 Phenacetin 13, 26.  
 Phenol, Bestimmung 67.  
 Phenolphthalein 13, 26.  
 — — lösung 40.  
 Phenylum salicylicum 13, 26.  
 Phosphor 13.  
 Physostigmin. salicyl. 13, 26.  
 — — sulfuric. 26.  
 Pikrinsäure 13.  
 Pilocarpin. hydrochlor. 13, 26.  
 Podophyllinum 26.  
 Pulpa tamarindorum cruda 31.  
 — — dep. 25, 47.  
 Pyramidon 13, 26.  
 Pyrazolon. phenyldimethyl. 13, 26.  
 — — salicylic. 13, 26.  
 Pyrogallol 13, 26.  
 Quecksilberbestimmungen 66, 68, 77.  
 Quecksilber-oxydsalbe 77  
 — — pfaster 77.  
 — — präcipitatsalbe 66.  
 — — salbe 77.  
 Radix ipecacuanhae 97.  
 Resorcin 13.  
 Rhizoma calami 26.  
 — — iridis 26.  
 — — rhei 27, 31.  
 — — zingiberis 27.  
 Ricinusöl 90.  
 Rüböl 90.  
 Saccharum 19, 27.  
 — — lactis 27.  
 Salvarsan 65.  
 Salzsäure 10.  
 — —  $\frac{1}{10}$ -normal 42.  
 — —  $\frac{1}{2}$ -normal 81.  
 — — rauchende 11.  
 Santalolbestimmung 86.

7. Santonin 13, 27, 34.  
Sapo kalinus 30.  
— venalis 30.  
bi- Säuregrad 83, 91.  
Säurezahl 80.  
Schmelzpunkt 11.  
Schwefelkohlenstoff 11,  
17.  
Schweineschmalz 90.  
67. Scopolamin. hydrobrom.  
26. 13, 19, 25, 27.  
Sebum 14, 83, 90.  
13. Semen lini 27.  
— sinapis 79.  
— strychni 27, 102.  
yl. Senfölbestimmung 77.  
Sesamöl 90, 92.  
Siedepunkt 15.  
lor. Silberbestimmungen 76.  
Silbernitratlösung,  
 $\frac{1}{10}$ -normal 70.  
Sirupus ferri jodati 62.  
Solutio stanni chlorati 22.  
Spezifische Drehung 18.  
Spezifisches Gewicht 7.  
ne- Spiritus 11.  
— aethereus 11.  
— aetheris nitrosi 11.  
6. — angelicae comp. 11.  
— camphorati 11.  
— dilutus 11.  
— formicar. 11.  
— juniperi 11.  
— lavandulae 11.  
Spiritus melissae comp.  
11.  
— menthae pip. 11.  
— saponatus 11.  
— sinapis 11, 79.  
Stärkelösung 53.  
Stearinsäure 83.  
Stibium sulfur. aur. 23.  
— — nigrum 33.  
Stovaine 13, 27.  
Strychnin. nitr. 27.  
Styrax 32.  
— depur. 25.  
Sublimatpastillen 66.  
Succus liquir. 25, 27, 31.  
— — dep. 25, 27.  
Sulfonal 13, 27.  
Sulfur depurat. 23, 27.  
— praecip. 23, 27.  
— sublimat. 27.  
Tannalbin 27, 34.  
Tannigen 27.  
Tannoform 13, 27.  
Tartarus stibiatus 22, 65.  
Terpinhydrat 13, 27.  
Theobromino-natr. sali-  
cyl. 25, 96.  
Theophyllin 13, 27.  
Thymol 14, 27, 36.  
Tinct. chinae 100.  
— — comp. 100.  
— ipecac. 98.  
— jodi 11, 54.  
Tinct. opii croc. 109.  
— — simpl. 109.  
— strychni 102.  
Tragacantha 27.  
Trockenrückstand, Be-  
stimmung 24.  
Tropaeocain hydrochlor.  
13, 27.  
Tubera jalapae 27, 32.  
— salep 27.  
Unguent. hydrarg. alb. 66  
— — cin. 77.  
— — rubr. 77.  
Vaselin. album 14.  
— flavum 14.  
Veratrin 27.  
Verdünnungsformel 9.  
Verhältniszahl 80.  
Verseifungszahl 80, 88,  
91.  
Wachs 13, 81, 83.  
— chinesisches 83.  
Wassergehalt, Bestim-  
mung 24.  
Xylol 17.  
Zimtaldehydbestim-  
mung 35.  
Zincum oxydatum 22.  
Zinnchlorürlösung 22.



Ze  
in

Be

Nov

I

I

Ude

Apr

—

—

—

—

Agri

Agri

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

# Sammlung

Jeder Band  
in Leinw. geb.

90 Pf. Göschen

## Verzeichnis der bis jetzt erschienenen Bände.

- Abwässer.** Wasser und Abwässer. Ihre Zusammensetzung, Beurteilung u. Untersuchung von Professor Dr. Emil Gajelhoff, Vorsteher der landw. Versuchstation in Warburg in Hessen. Nr. 473.
- Ackerbau** u. Pflanzenbaulehre v. Dr. Paul Kippert i. Essen u. Ernst Langenbed, Gr.-Richterfelde. Nr. 232.
- Agrarwesen und Agrarpolitik** von Prof. Dr. W. Wygodzinski in Bonn. 2 Bändchen. I: Boden u. Unternehmung. Nr. 592.
- II: Kapital u. Arbeit in der Landwirtschaft. Bewertung der landwirtschaftl. Produkte. Organisation des landwirtschaftl. Berufsstandes. Nr. 593.
- Agrikulturchemie I: Pflanzenernährung** v. Dr. Karl Grauer. Nr. 329.
- Agrikulturchemische Kontrollwesen, Das**, v. Dr. Paul Krüske in Leopoldshall-Staßfurt. Nr. 304.
- **Untersuchungsmethoden** von Prof. Dr. Emil Gajelhoff, Vorsteher der landwirtschaftl. Versuchstation in Warburg in Hessen. Nr. 470.
- Akkumulatoren, Die, für Elektrizität** v. Kass. Reg.-Rat Dr.-Ing. Richard Albrecht in Berlin-Jehlendorf. Mit 52 Figuren. Nr. 620.
- Akustik. Theoret. Physik I: Mechanik u. Akustik.** Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an d. Techn. Hochschule in Wien. Mit 19 Abb. Nr. 76.
- **Musikalische**, von Professor Dr. Karl L. Schäfer in Berlin. Mit 36 Abbild. Nr. 21.
- Algebra. Arithmetik und Algebra** von Dr. S. Schubert, Professor an der Gelehrtenschule des Johanneums in Hamburg. Nr. 47.
- Algebra. Beispielsammlung z. Arithmetik und Algebra** von Dr. Herm. Schubert, Prof. a. d. Gelehrtenschule d. Johanneums i. Hamburg. Nr. 48.
- Algebraische Kurven** v. Eugen Beutel, Oberreallehrer in Balingen-Enz, I: Kurvendiskussion. Mit 57 Fig. im Text. Nr. 435.
- II: Theorie u. Kurven dritter u. vierter Ordnung. Mit 52 Fig. im Text. Nr. 436.
- Alpen, Die**, von Dr. Rob. Sieger, Professor an der Universität Graz. Mit 19 Abb. u. 1 Karte. Nr. 129.
- Althochdeutsche Literatur mit Grammatik, Uebersetzung u. Erläuterungen** v. Th. Schaffner, Prof. am Realgymnasium in Ulm. Nr. 28.
- Alttestamentl. Religionsgeschichte** von D. Dr. Max Böhr, Professor an der Universität Königsberg. Nr. 292.
- Amphibien. Das Tierreich III: Reptilien u. Amphibien** v. Dr. Franz Werner, Prof. an der Universität Wien. Mit 48 Abbild. Nr. 383.
- Analyse, Techn.-Chem.**, von Dr. G. Lunge, Prof. a. d. Eidgen. Polytechnischen Schule in Zürich. Mit 16 Abb. Nr. 195.
- Analyse, Höhere, I: Differentialrechnung.** Von Dr. Frdr. Junter, Rektor des Realgymnasiums u. der Oberrealschule in Göppingen. Mit 68 Figuren. Nr. 87.
- **Repetitorium und Aufgabensammlung zur Differentialrechnung** von Dr. Frdr. Junter, Rektor d. Realgymnas. u. d. Oberrealsch. in Göppingen. Mit 46 Fig. Nr. 146.

- Analysis, Höhere, II: Integralrechnung.** Von Dr. Friedr. Junfer, Rektor des Realgymnasiums u. d. Oberrealschule in Goppingen. Mit 89 Figuren. Nr. 88
- **Repetitorium und Aufgabensammlung zur Integralrechnung** v. Dr. Friedr. Junfer, Rekt. d. Realgymnas. und der Oberrealschule in Goppingen. Mit 50 Fig. Nr. 147.
- **Niedere, von Prof. Dr. Benedikt Sporer** in Ehingen. Mit 5 Fig. Nr. 53.
- Arbeiterfrage, Die gewerbliche,** von Werner Sombart, Prof. an der Handelshochschule Berlin. Nr. 209.
- Arbeiterversicherung** siehe: Sozialversicherung.
- Archäologie** von Dr. Friedrich Kopp, Prof. an der Universität Münster i. W. 3 Bändchen. Nr. 28 Abb. im Text u. 40 Tafeln. Nr. 538/40.
- Arithmetik u. Algebra** von Dr. Herm. Schubert, Prof. a. d. Gelehrten-schule des Johanneums in Hamburg. Nr. 47.
- **Beispielsammlung zur Arithmetik und Algebra** von Dr. Herm. Schubert, Prof. a. d. Gelehrten-schule des Johanneums in Hamburg. Nr. 48.
- Armeepferd, Das, und die Verjorgung** der modernen Heere mit Pferden v. Felix von Dammih, General der Kavallerie z. D. u. ehemal. Preuß. Remontinspporteur. Nr. 514.
- Armenwesen und Armenfürsorge.** Einführung in d. soziale Hilfsarbeit v. Dr. Adolf Weber, Prof. an der Handelshochschule in Köln. Nr. 346.
- Arzneimittel, Neuere, ihre Zusammenjehung, Wirkung und Anwendung** von Dr. med. C. Bachem. Professor der Pharmakologie an der Universität Bonn. Nr. 669.
- Ästhetik, Allgemeine,** von Prof. Dr. Max Diez, Lehrer a. d. Kgl. Akademie d. bild. Künste in Stuttgart. Nr. 300.
- Astronomie, Größe, Bewegung u. Entfernung** der Himmelskörper v. A. J. Möbins, neu bearb. von Dr. Herm. Kobold, Prof. an der Universität Kiel. I: Das Planetensystem. Mit 33 Abbildungen. Nr. 11.
- **II: Kometen, Meteore u. das Sternsystem.** Mit 15 Figuren und 2 Sternkarten. Nr. 529.
- Astronomische Geographie** von Dr. Siegm. Günther, Professor an der Technischen Hochschule in München. Mit 52 Abbildungen. Nr. 92.
- Astrophysik.** Die Beschaffenheit der Himmelskörper v. Prof. W. J. Wislicenus. Neu bearbeitet von Dr. G. Lindendorff in Potsdam. Mit 15 Abbild. Nr. 91.
- Atherische Ole und Nieschstoffe** von Dr. J. Rochussen in Miltitz. Mit 9 Abbildungen. Nr. 446.
- Auffasentwürfe** v. Oberstudient Dr. L. W. Straub, Rektor des Oberherb-Ludwigs-Gymnas. i. Stuttg. Nr. 17.
- Ausgleichsrechnung** nach der Methode der kleinsten Quadrate von Wilh. Weibrecht, Prof. der Geodäsie in Stuttgart. 2 Bändchen. Mit 16 Figuren. Nr. 302 u. 641.
- Aufereuropäische Erzteile, Länderkunde** der, von Dr. Franz Heiderich, Professor an der Exportakademie in Wien. Mit 11 Textkarten und Profilen. Nr. 63.
- Australien, Landeskunde u. Wirtschaftsgeschichte** des Festlandes Australiens von Dr. Kurt Haffner, Prof. d. Geographie an d. Handels-hochschule in Köln. Mit 8 Abb., 6 graph. Tab. u. 1 Karte. Nr. 319.
- Autogenes Schweiß- und Schneidverfahren** von Ingen. Hans Niese in Kiel. Mit 30 Figuren. Nr. 499.
- Bade- u. Schwimmanlagen, Öffentliche,** v. Dr. Karl Wolff, Stadtoberbaur., Hannover. Nr. 50 Fig. Nr. 380.
- Baden, Badische Geschichte** von Dr. Karl Brunner, Prof. am Gymnas. in Forzheim u. Privatdozent der Geschichte an der Technischen Hochschule in Karlsruhe. Nr. 230.
- **Landeskunde** von Baden von Prof. Dr. O. Kienig i. Karlsruhe. Mit Profil, Abb. u. 1 Karte. Nr. 199.
- Bahnhöfe, Hochbauten der** Bahnhöfe v. Eisenbahnbauminstekt. C. Schmal, Vorstand d. Kgl. E.-Hochbauinsktion Stuttgart II. I: Empfangsgebäude, Nebengebäude. Güterschuppen, Lokomotivschuppen. Mit 91 Abbildungen. Nr. 515.
- Balkanstaaten, Geschichte** d. christlichen Balkanstaaten (Bulgarien, Serbien, Rumänien, Montenegro, Griechenland) von Dr. K. Roth in Rempten. Nr. 331.

**Bankwesen.** Technik des Bankwesens von Dr. Walter Conrad, stellvert. Richter der statist. Abteilung der Reichsbank in Berlin. Nr. 484.

**Bauführung.** Kurzgefaßtes Handbuch über das Wesen der Bauführung v. Archt. Emil Reutinger, Assistent an d. Techn. Hochschule in Darmstadt. M. 25 Fig. u. 11 Tabell. Nr. 399.

**Baukunst, Die, des Abendlandes** v. Dr. H. Schäfer, Assist. a. Gewerbe-museum, Bremen. Mit 23 Abb. Nr. 74.

— **des Schulhauses** v. Prof. Dr.-Ing. Ernst Beterlein, Darmstadt. I.: Das Schulhaus. M. 38 Abb. Nr. 443.

— **II: Die Schulräume — Die Nebenanlagen.** M. 31 Abb. Nr. 444.

**Bausteine.** Die Industrie der künstlichen Bausteine und des Mörtels von Dr. G. Rauter in Charlottenburg. Mit 12 Tafeln. Nr. 234.

**Baustoffkunde, Die,** v. Prof. H. Haberstroh, Oberl. a. d. Herzogl. Baugewerkschule Holzminnen. Mit 36 Abbildungen. Nr. 506.

**Bayern.** Bayerische Geschichte von Dr. Hans Dödel in Augsburg. Nr. 160.

— **Landeskunde des Königreichs Bayern** v. Dr. W. Göb, Prof. a. d. Kgl. Techn. Hochschule München. M. Profil., Abb. u. 1 Karte. Nr. 176.

**Befestigungswesen.** Die geschichtliche Entwicklung des Befestigungswesens vom Aufkommen der Pulvergeschütze bis zur Neuzeit von Neuleaur, Major b. Stabe d. 1. Westpreuß. Pionierbataill. Nr. 17. Mit 30 Bildern. Nr. 569.

**Beschwerderecht.** Das Disziplinar- u. Beschwerderecht für Heer u. Marine v. Dr. Max E. Mayer, Prof. a. d. Univ. Straßburg i. E. Nr. 517.

**Betriebskraft, Die zweckmäßigste,** von Friedr. Barth, Oberingen. in Nürnberg. 1. Teil: Einleitung. Dampf-kraftanlagen. Verschied. Kraft-maschinen. M. 27 Abb. Nr. 224.

— **II: Gas-, Wasser- u. Wind-kraftanlagen.** M. 31 Abb. Nr. 225.

— **III: Elektromotoren.** Betriebs-tosientabellen. Graph. Darstell. Wahl d. Betriebskraft. M. 27 Abb. Nr. 474.

**Bewegungsspiele** v. Dr. E. Rohlfs, Prof. am Kgl. Kaiser Wilhelm's Gymn. zu Hannover. M. 15 Abb. Nr. 96.

**Wäscherei, Textil-Industrie III: Wäscherei, Bleicherei, Färberei und ihre Hilfsstoffe** v. Dr. Wilh. Massot, Prof. a. d. Preuß. höh. Fachschule für Textilindustrie in Krefeld. Mit 28 Fig. Nr. 186.

**Blütenpflanzen, Das System der, mit Ausschluß der Gymnospermen** von Dr. R. Pilger, Kustos am Kgl. Botanischen Garten in Berlin-Dahlem. Mit 31 Figuren. Nr. 393.

**Bodenkunde** von Dr. B. Rögeler in Königsberg i. Pr. Nr. 455.

**Bolivia.** Die Cordillerenstaaten von Dr. Wilhelm Sievers, Prof. an der Universität Gießen. I.: Einleitung, Bolivia u. Peru. Mit 16 Tafeln u. 1 lithogr. Karte. Nr. 652.

**Brandenburg. — Preussische Geschichte** von Prof. Dr. M. Thamm, Dir. des Kaiser Wilhelm's-Gymnasiums in Montabaur. Nr. 600.

**Brasilien.** Landeskunde der Republik Brasilien von Bel Rodolpho von Jhering. Mit 12 Abbildungen und 1 Karte. Nr. 373.

**Brauerwesen I: Mälzerei** von Dr. Paul Dreverhoff, Dir. der Brauer- u. Mälzerschule zu Grimma. Mit 16 Abbildungen. Nr. 303.

**Britisch-Nordamerika.** Landeskunde von Britisch-Nordamerika v. Prof. Dr. A. Doppel in Bremen. Mit 13 Abb. und 1 Karte. Nr. 284.

**Buchführung** in einfachen u. doppelten Kosten v. Prof. Rob. Stern, Oberl. d. Essentl. Handelslehre u. Doz. d. Handelshochschule zu Leipzig. M. vielen Formul. Nr. 115.

**Buddha** von Professor Dr. Edmund Harby. Nr. 174.

**Burgentunde, Abriß der,** von Hofrat Dr. Otto Piper in München. Mit 30 Abbildungen. Nr. 119.

**Bürgerliches Gesetzbuch** siehe: Recht des BGB.

**Byzantinisches Reich.** Geschichte des Byzantinischen Reiches von Dr. K. Roth in Rempten. Nr. 190.

**Chemie, Allgemeine u. physikalische,** von Dr. Max Rudolph, Prof. an der Techn. Hochschule in Darmstadt. Mit 22 Figuren. Nr. 71.

- Chemie, Analytische**, von Dr. Johannes Hoppe in München. I: Theorie und Gang der Analyse. Nr. 247.
- II: Reaktion der Metalloide und Metalle. Nr. 248.
- **Anorganische**, von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 37.
- **Geschichte der**, von Dr. Hugo Bauer, Assist. am chemischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart. I: Von den ältesten Zeiten bis z. Verbrennungstheorie von Lavoisier. Nr. 264.
- II: Von Lavoisier bis zur Gegenwart. Nr. 265.
- **der Kohlenstoffverbindungen** von Dr. Hugo Bauer, Assistent am chem. Laboratorium d. Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart. I. II: Aliphatische Verbindungen. 2 Teile. Nr. 191. 192.
- III: Karboxyllische Verbindungen. Nr. 193.
- IV: Heterocyklische Verbindungen. Nr. 194.
- **Organische**, von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 38.
- **Pharmazeutische**, von Privatdozent Dr. F. Mannheim in Bonn. 4 Bändchen. Nr. 543/44, 588 u. 682.
- **Physiologische**, von Dr. med. V. Legahn in Berlin. I: Assimilation. Mit 2 Tafeln. Nr. 240.
- II: Dissimilation. M. 1 Tafel. Nr. 241.
- **Toxikologische**, von Privatdozent Dr. E. Mannheim in Bonn. Mit 6 Abbildungen. Nr. 465.
- Chemische Industrie, Anorganische**, von Dr. Gust. Kauter in Charlottenburg. I: Die Leblanchoda-industrie und ihre Nebenzweige. Mit 12 Tafeln. Nr. 205.
- II: Salinenwesen, Kalisalze, Düngerindustrie u. Verwandtes. Mit 6 Tafeln. Nr. 206.
- III: Anorganische chemische Präparate. M. 6 Taf. Nr. 207.
- Chemische Technologie, Allgemeine**, von Dr. Gust. Kauter in Charlottenburg. Nr. 113.
- Chemisch-Technische Analyse** von Dr. G. Lunge, Prof. an der Eidgen. Polytechnischen Schule in Zürich. Mit 16 Abbild. Nr. 195.
- Christlichen Literaturen des Orients, Die**, von Dr. Anton Baumhart. I: Einleitung. — Das christlich-arabische u. d. koptische Schrifttum. Nr. 527.
- II: Das christl.-arab. und das äthiop. Schrifttum. — Das christl. Schrifttum d. Armentier und Georgier. Nr. 528.
- Colombia. Die Cordillerenstaaten** von Dr. Wilhelm Siebers, Prof. an der Universität Gießen. II: Ecuador, Colombia u. Venezuela. Mit 16 Tafeln u. 1 lithogr. Karte. Nr. 653.
- Cordillerenstaaten, Die**, von Dr. Wilhelm Siebers, Prof. an der Universität Gießen. I: Einleitung, Bolivia u. Peru. Mit 16 Tafeln u. 1 lithogr. Karte. Nr. 652.
- II: Ecuador, Colombia u. Venezuela. Mit 16 Tafeln u. 1 lithogr. Karte. Nr. 653.
- Dampfessel, Die. Kurzgefaßtes Lehrbuch** mit Beispielen für das Selbststudium u. den praktischen Gebrauch von Obergenieur Friedr. Barth in Nürnberg. I: Kesselsysteme und Feuerungen. Mit 43 Fig. Nr. 9.
- II: Bau und Betrieb der Dampfessel. M. 57 Fig. Nr. 521.
- Dampfmaschinen, Die. Kurzgefaßtes Lehrbuch** mit Beispielen für das Selbststudium und den praktischen Gebrauch von Friedr. Barth, Obergenieur in Nürnberg. 2 Bdchn. I: Wärmethoretische und dampf-technische Grundlagen. Mit 64 Fig. Nr. 8.
- II: Bau und Betrieb der Dampfmaschinen. Mit 109 Fig. Nr. 572.
- Dampfturbinen, Die, ihre Wirkungsweise u. Konstruktion** von Ingen. Fern. Wilda, Prof. a. staatl. Technikum in Bremen. Mit 104 Abb. Nr. 274.
- Desinfektion** von Dr. M. Christian, Stabsarzt a. D. in Berlin. Mit 18 Abbildungen. Nr. 546.
- Determinanten** von P. B. Fischer, Oberl. a. d. Oberrealsh. z. Großlichterfelde. Nr. 402.
- Deutsche Altertümer** von Dr. Franz Fuhs, Dir. d. städt. Museums in Braunschweig. M. 70 Abb. Nr. 124.

- Deutsche Fortbildungsschulwesen**, Das, nach seiner geschichtlichen Entwicklung u. in seiner gegenwärt. Gestalt von G. Sierds, Revförer gewerbli. Fortbildungsschulen in Schleswig. Nr. 392.
- Deutsches Fremdwörterbuch** von Dr. Rud. Klempaul in Leipzig. Nr. 273.
- Deutsche Geschichte** von Dr. F. Kurze, Prof. a. Kgl. Luisengymn., in Berlin. I: Mittelalter (bis 1519) Nr. 33.
- II: Zeitalter der Reformation und der Religionskriege (1517 bis 1648). Nr. 34.
- III: Vom Westfälischen Frieden bis zur Auflösung des alten Reichs (1648—1806). Nr. 35.
- siehe auch: Quellenkunde
- Deutsche Grammatik** und kurze Geschichte der deutschen Sprache von Schulrat Prof. Dr. D. Lyon in Dresden. Nr. 20.
- Deutsche Handelskorrespondenz** von Prof. Th. de Beaug, Officier de l'Instruction Publique. Nr. 182.
- Deutsches Handelsrecht** von Dr. Karl Lehmann, Prof. an der Universität Göttingen. 2 Bde. Nr. 457 u. 458.
- Deutsche Helden Sage**, Die, von Dr. Otto Luitpold Hirtzel, Prof. an d. Univ. Würzburg. Mit 5 Tafeln. Nr. 32.
- Deutsche Kirchenlied**, Das, in seinen charakteristischen Erscheinungen ausgewählt v. D. Friedrich Spitta, Prof. a. d. Universität in Straßburg i. G. I: Mittelalter u. Reformationszeit. Nr. 602.
- Deutsches Kolonialrecht** von Prof. Dr. H. Eder von Hoffmann, Studien-Direktor der Akademie für kommunale Verwaltung in Düsseldorf. Nr. 318.
- Deutsche Kolonien**. I: Togo und Kamerun von Prof. Dr. K. Dove. Mit 16 Tafeln u. 1 lithogr. Karte. Nr. 441.
- II: Das Südseegebiet und Kiautschow von Prof. Dr. K. Dove. Mit 16 Tafeln u. 1 lith. Karte. Nr. 520.
- III: Ostafrika von Prof. Dr. K. Dove. Mit 16 Tafeln u. 1 lithogr. Karte. Nr. 567.
- IV: Südwestafrika von Prof. Dr. K. Dove. Mit 16 Taf. u. 1 lithogr. Karte. Nr. 637.
- Deutsche Kulturgeschichte** von Dr. Reinh. Günther. Nr. 56.
- Deutsches Leben im 12. u. 13. Jahrhundert**. Realcommentar zu den Volks- u. Kunstepen u. zum Minnefang. Von Prof. Dr. Jul. Dieffenbacher in Freiburg i. B. I: Öffentliches Leben. Mit zahlreichen Abbildungen. Nr. 93.
- II: Privatleben. Mit zahlreichen Abbildungen. Nr. 328.
- Deutsche Literatur des 13. Jahrhunderts**. Die Epigonen d. höffischen Epos. Auswahl a. deutschen Dichtungen des 13. Jahrhunderts von Dr. Viktor Junt, Aktuar der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien. Nr. 289.
- Deutsche Literaturdenkmäler des 14. u. 15. Jahrhunderts**. Ausgewählt und erläutert von Dr. Hermann Janßen, Direktor d. Königin Luise-Schule in Königsberg i. Pr. Nr. 181.
- Deutsche Literaturdenkmäler des 16. Jahrhunderts**. I: Martin Luthers u. Thom. Murners. Ausgewählt u. mit Einleitungen u. Anmerkungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberlehrer am Nikolaisgymnasium zu Leipzig. Nr. 7.
- II: Hans Sachs. Ausgewählt u. erläutert v. Prof. Dr. J. Sahr. Nr. 24.
- III: Von Brant bis Nollenhagen: Brant, Sitten, Fischart, sowie Tiercepos u. Fabel. Ausgew. u. erläutert von Prof. Dr. Julius Sahr. Nr. 36.
- des 17. und 18. Jahrhunderts bis Klopstock. I: Lyrik von Dr. Paul Legband in Berlin. Nr. 364.
- II: Prosa v. Dr. Hans Legband in Kassel. Nr. 365.
- Deutsche Literaturgeschichte** von Dr. Max Koch, Prof. an der Universität Breslau. Nr. 31.
- der Klassikerzeit v. Carl Weitbrecht, durchgesehen u. ergänzt v. Karl Berger. Nr. 161.
- des 19. Jahrhunderts von Carl Weitbrecht, neu bearbeitet von Dr. Rich. Weitbrecht in Wimpfen. I. II. Nr. 134. 135.
- Deutschen Mundarten**, Die, von Prof. Dr. H. Reis in Mainz. Nr. 605.
- Deutsche Mythologie**. Germanische Mythologie von Dr. Eugen Mogk, Prof. a. d. Univ. Leipzig. Nr. 15.

- Deutschen Personennamen, Die, v. Dr. Rud. Kleinpaul i. Leipzig. Nr. 422.
- Deutsche Poetik von Dr. R. Borinski, Prof. a. d. Univ. München. Nr. 40.
- Deutsche Rechtsgeschichte v. Dr. Richard Schröder, Prof. a. d. Univerf. Heidelberg. I: Bis z. Mittelalter. Nr. 631.
- II: Die Neuzeit. Nr. 664.
- Deutsche Redekunst von Hans Brobst, Gymnasialprof. i. Bamberg. Nr. 61.
- Deutsche Schule, Die, im Auslande von Hans Urtheim, Seminaroberlehrer in Rheindt. Nr. 259.
- Deutsches Seerecht v. Dr. Otto Brandis, Oberlandesgerichtsrat in Hamburg. I: Allgem. Lehren: Personen u. Sachen d. Seerechts. Nr. 386.
- II: Die einz. seerechtl. Schuldverhältnisse: Verträge des Seerechts u. außervertragliche Haftung. Nr. 387.
- Deutsche Stadt, Die, und ihre Verwaltung. Eine Einführung i. d. Kommunalpolitik d. Gegenw. Herausgeg. v. Dr. Otto Rost, Beigeordn. d. Stadt Düsseldorf. I: Verfassung u. Verwaltung im allgemeinen; Finanzen und Steuern; Bildungs- und Kunstpflege; Gesundheitspflege. Nr. 617.
- II: Wirtschaftl. u. Sozialpolit. Nr. 662.
- III: Technik: Städtebau, Tief- u. Hochbau. Mit 48 Abb. Nr. 663.
- Deutsche Stammeskunde v. Dr. Rud. Much, a. o. Prof. a. d. Univ. Wien. Mit 2 Kart. u. 2 Taf. Nr. 126.
- Deutsches Unterrichtsweisen. Geschichte des deutschen Unterrichtswezens v. Prof. Dr. Friedrich Seiler, Direktor des Real. Gymnasiums zu Ludau. I: Von Anfang an bis zum Ende des 18. Jahrhunderts. Nr. 275.
- II: Vom Beginn d. 19. Jahrh. bis auf die Gegenwart. Nr. 276.
- Deutsche Urheberrecht, Das, an literarischen, künstlerischen u. gewerblichen Schöpfungen, mit besonderer Berücksichtigung der internat. Verträge v. Dr. Gust. Rauter, Patentanwalt in Charlottenburg. Nr. 263.
- Deutsche Volkslied, Das, ausgewählt u. erläutert von Prof. Dr. Jul. Sahr. 2 Bändchen. Nr. 25 u. 132.
- Deutsche Wehrverfassung von Karl Endres, Geheimer Kriegsrat u. vortragender Rat im Kriegsministerium in München. Nr. 401.
- Deutsches Wörterbuch v. Dr. Richard Loewe. Nr. 64.
- Deutsche Zeitungsweisen, Das, von Dr. Robert Brunhder in Köln a. Rh. Nr. 400.
- Deutsches Zivilprozessrecht von Prof. Dr. Wilhelm Rich in Strahburg i. E. 3 Bände. Nr. 428—430.
- Deutschland in römischer Zeit von Dr. Franz Cramer, Provinzialschulrat zu Münster i. W. Mit 23 Abbildungen. Nr. 633.
- Dichtungen aus mittelhochdeutscher Frühzeit. In Ausw. mit Einl. u. Wörterb. herausgeg. v. Dr. Hermann Jansen, Direktor d. Königin Luise-Schule i. Königsberg i. Pr. Nr. 137.
- Dieterichsen, Rudrui und Dieterichsen. Mit Einleitung u. Wörterbuch von Dr. D. L. Jiriczek, Prof. a. d. Universität Würzburg. Nr. 10.
- Differentialrechnung von Dr. Friedr. Junfer, Rektor d. Realgymnasiums u. der Oberrealschule in Göppingen. Mit 68 Figuren. Nr. 87.
- Repetitorium u. Aufgabensammlung zur Differentialrechnung von Dr. Friedr. Junfer, Rektor d. Realgymnasiums u. d. Oberrealschule in Göppingen. Mit 46 Fig. Nr. 146.
- Drogenkunde von Rich. Dorstewig in Leipzig und Georg Otterbach in Hamburg. Nr. 413.
- Druckwasser- und Druckluft-Anlagen. Pumpen, Druckwasser- u. Druckluft-Anlagen von Dipl.-Ingern Rudolf Vogdt, Regierungsbaumeistr. a. D. in Aachen. Mit 87 Fig. Nr. 290.
- Ecuador. Die Gorbillerenfaaten von Dr. Wilhelm Sievers, Prof. an der Universität Gießen. II: Ecuador, Colombia u. Venezuela. Mit 16 Tafeln u. 1 lithogr. Karte. Nr. 653.
- Eddafieder mit Grammatik, Abersetzung u. Erläuterungen von Dr. Wilhelm Ranisch, Gymnasialoberlehrer in Osnabrück. Nr. 171.
- Eisenbahnbau. Die Entwicklung des modernen Eisenbahnbauwes v. Dipl. Ing. Alfred Birt, o. ö. Prof. a. d. k. k. Deutschen Techn. Hochschule in Prag. Mit 27 Abbild. Nr. 553.
- Eisenbahnbetrieb, Der, v. S. Edelheimer, Königl. Oberbauart a. D. in Berlin. Mit 3 Abbildg. Nr. 676.

Eisenbahnen, Die Linienführung der, von H. Wegele, Professor an der Techn. Hochschule in Darmstadt. Mit 52 Abbildungen. Nr. 623.

Eisenbahnfahrzeuge von H. Himmthal, Regierungsbaumeister u. Oberingenieur in Hannover. I: Die Lokomotiven. Mit 89 Abbild. im Text und 2 Tafeln. Nr. 107.

— II: Die Eisenbahnwagen und Bremsen. Mit Anh.: Die Eisenbahnfahrzeuge im Betrieb. Mit 56 Abb. im Text u. 3 Taf. Nr. 108.

Eisenbahnpolitik. Geschichte d. deutschen Eisenbahnpolitik v. Betriebsinspektor Dr. Edwin Koch in Karlsruhe i. B. Nr. 533.

Eisenbahnverkehr, Der, v. Kgl. Eisenbahn-Rechnungsdirektor Th. Wilbrand in Berlin-Friedenau. Nr. 618.

Eisenbetonbau, Der, v. Reg.-Baumstr. Karl Köpfe. Mit 75 Abbildungen. Nr. 349.

Eisenbetonbrücken von Dr.-Ing. K. W. Schöchlerle in Stuttgart. Mit 104 Abbildungen. Nr. 627.

Eisenhüttenkunde von A. Krauß, dipl. Hütteningenieur. I: Das Roheisen. Mit 17 Fig. u. 4 Taf. Nr. 152.

— II: Das Schmiedeeisen. Nr. 25 Fig. u. 5 Taf. Nr. 153.

Eisenkonstruktionen im Hochbau von Ingen. Karl Schindler in Weihen. Mit 115 Figuren. Nr. 322.

Eiszeitäer, Das, v. Dr. Emil Werth in Berlin-Wilmersdorf. Mit 17 Abbild. in end 1 Karte. Nr. 431.

Elastizitätstheorie für Ingenieure I: Grundlagen und Allgemeines über Spannungszustände, Zylinder, Ebene Platten, Torsion, Gekrümmte Träger. Von Dr.-Ing. Max Eshlin, Prof. a. d. Kgl. Bau- u. Gewerkschule Stuttgart und Privatdozent a. d. Techn. Hochschule Stuttgart. Mit 60 Abbild. Nr. 519.

Elektrischen Meßinstrumente, Die, von F. Herrmann, Prof. an der Techn. Hochschule in Stuttgart. Mit 195 Figuren. Nr. 477.

Elektrische Telegraphie, Die, von Dr. Lud. Neßhab. Mit 19 Fig. Nr. 172.

Elektrizität. Theoret. Physik III: Elektrizität u. Magnetismus von Dr. Gust. Jäger, Prof. a. d. Techn. Hochschule in Wien. Mit 33 Abbildgn. Nr. 78.

Elektrochemie von Dr. Heinz Danneel in Genf. I: Theoretische Elektrochemie u. ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. Mit 16 Fig. Nr. 252.

— II: Experiment. Elektrochemie, Meßmethoden, Leitfähigkeit, Lösungen. Mit 26 Fig. Nr. 253.

Elektromagnet. Lichttheorie. Theoret. Physik IV: Elektromagnet. Lichttheorie u. Elektronik von Professor Dr. Gust. Jäger in Wien. Mit 21 Figuren. Nr. 374.

Elektrometallurgie von Dr. Friedrich Regelsberger, Kaiserl. Reg.-Rat in Steglitz-Berlin. Nr. 16 Fig. Nr. 110.

Elektrotechnik. Einführung in die Starkstromtechnik v. J. Herrmann, Prof. d. Elektrotechnik an der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart. I: Die physikalischen Grundlagen. Mit 95 Fig. u. 16 Taf. Nr. 196.

— II: Die Gleichstromtechnik. Mit 118 Fig. und 16 Taf. Nr. 197.

— III: Die Wechselstromtechnik. Mit 154 Fig. u. 16 Taf. Nr. 198.

— IV: Die Erzeugung und Verteilung der elektrischen Energie. Mit 96 Figuren u. 16 Tafeln. Nr. 657.

Elektrotechnik. Die Materialien des Maschinenbaues und der Elektrotechnik von Ingenieur Prof. Hermann Wilda in Bremen. Mit 3 Abbildgn. Nr. 476.

Elfaß-Lothringen, Landeskunde von, v. Prof. Dr. R. Langenbeck in Straßburg i. E. Mit 11 Abbild. u. 1 Karte. Nr. 215.

Englisch-deutsches Gesprächsbuch von Prof. Dr. E. Haunstredt in Lausanne. Nr. 424.

Englische Geschichte v. Prof. L. Gerber, Oberlehrer in Düsseldorf. Nr. 375.

Englische Handelskorrespondenz von E. C. Whitfield, M. A., Oberlehrer an King Edward VII Grammar School in King's Lynn. Nr. 237.

Englische Literaturgeschichte von Dr. Karl Weiser in Wien. Nr. 69.

— Grundzüge und Haupttypen d. englischen Literaturgeschichte von Dr. Arnold M. M. Schröder, Prof. an der Handelshochschule in Köln. 2 Teile. Nr. 286, 287.

Englische Phonetik mit Vokalfäden von Dr. A. G. Dunstan, Lektor an der Universität Königsberg i. Preußen. Nr. 601.

Entwicklungsgeschichte der Tiere von Dr. Johannes Meisenheimer, Prof. der Zoologie an der Universität Jena. I: Furchung, Primitivanlagen, Larven, Formbildung, Embryonalhüllen. Mit 48 Fig. Nr. 378. — II: Organbildung. Mit 46 Fig. Nr. 379.

**Epigonen, Die, des höfischen Epos.** Auswahl aus deutschen Dichtungen des 13. Jahrhunderts von Dr. Viktor Junf, Actuarius d. Kaiserl. Akad. der Wissenschaften in Wien. Nr. 289.

**Erbrecht.** Recht des Bürgerl. Gesetzbuches. Fünftes Buch: Erbrecht von Dr. Wilhelm von Blume, ord. Prof. der Rechte an der Univ. Tübingen. I. Abtheilung: Einleitung. — Die Grundlagen des Erbrechts, II. Abtheilung: Die Nachlassbefähigten. Mit 23 Figuren. Nr. 659/60.

**Erbbau** von Reg.-Baum. Erwin Lint in Stuttgart. Mit 72 Abbild. Nr. 630.

**Erdmagnetismus, Erdstrom u. Polarlicht** von Dr. A. Rippoldt, Mitglied des Königl. Preussischen Meteorologischen Instituts in Potsdam. Mit 7 Tafeln und 16 Figuren. Nr. 175.

**Erbeite, Länderkunde der außereuropäischen,** von Dr. Franz Heiderich, Prof. a. d. Exportakad. in Wien. Mit 11 Textkärtchen u. Profilen. Nr. 63.

**Ernährung und Nahrungsmittel** von Oberstabsarzt Professor S. Bischoff in Berlin. Mit 4 Abbild. Nr. 464.

**Eshit** von Prof. Dr. Thomas Achelis in Bremen. Nr. 90.

**Eurova, Länderkunde von,** von Dr. Franz Heiderich, Prof. a. d. Exportakademie in Wien. Mit 14 Textkärtchen u. Diagrammen u. einer Karte der Alpenenteilung. Nr. 62.

**Exkursionsflora von Deutschland zum Bestimmen d. häufigeren i. Deutsch-land wildwachsenden Pflanzen** von Dr. W. Miquel, Prof. an der Forstakademie Eisenach. 2 Teile. Mit je 50 Abbildungen. Nr. 268 und 269.

**Experimentalphysik** v. Prof. R. Lang in Stuttgart. I: Mechanik der festen, flüssigen und gasigen Körper. Mit 125 Figuren. Nr. 611.

**Explosivstoffe.** Einführung in d. Chemie der explosiven Vorgänge von Dr. G. Brunsvig in Steglitz. Mit 6 Abbild. und 12 Tab. Nr. 333.

**Familienrecht.** Recht d. Bürgerlichen Gesetzbuches. Viertes Buch: Familienrecht von Dr. Heinrich Tise, Prof. a. d. Univ. Göttingen. Nr. 305.

**Färberei. Textil-Industrie III: Wäscherei, Bleicherei, Färberei und ihre Hilfsstoffe** von Dr. Wilhelm Massot, Prof. an der Preussischen höheren Fachschule f. Textilindustrie in Krefeld. Mit 28 Fig. Nr. 186.

**Feldgeschütz, Das moderne, u. Oberstleutnant W. Heydenreich, Militärlehrer a. d. Militärtechn. Akademie in Berlin. I: Die Entwicklung des Feldgeschützes seit Einführung des gezogenen Infanteriegewehrs bis einschl. der Erfindung des rauchl. Pulvers, etwa 1850 bis 1890. Mit 1 Abbild. Nr. 306.**

— II: Die Entwicklung d. heftigen Feldgeschützes auf Grund der Erfindung des rauchlosen Pulvers, etwa 1890 bis zur Gegenwart. Mit 11 Abbild. Nr. 307.

**Feuerversicherung, Das,** von Dr. Ludwig Hellstahl in Berlin. Mit 47 Fig. und 1 Tafel. Nr. 155.

**Festigkeitslehre** v. W. Hauber, Dipl.-Ingenieur. Mit 56 Fig. Nr. 288. — **Aufgabensammlung zur Festigkeitslehre mit Lösungen** von R. Haren, Diplom.-Ingenieur in Mannheim. Mit 42 Fig. Nr. 491.

**Fette, Die, und Ole** sowie die Seifen- u. Kerzenfabrikat. u. d. Garze, Lade, Firnisse m. ihren wicht. Hilfsstoffen von Dr. Karl Braun in Berlin. I: Einführung in die Chemie, Besprechung einiger Salze und der Fette und Ole. Nr. 335.

— II: Die Seifenfabrikation, die Seifenanalyse und die Kerzenfabrikation. Mit 25 Abbild. Nr. 336.

— III: Garze, Lade, Firnisse. Nr. 337.

**Feuerwaffen. Geschichte d. gesamten Feuerwaffen bis 1850.** Die Entwicklung der Feuerwaffen v. ihrem ersten Auftreten bis zur Einführung d. gezog. Hinterlader, unter besond. Berücksichtigung. d. Heeresbesaffung von Major a. D. W. Gohle, Steglitz-Berlin. Mit 105 Abbild. Nr. 530.

**Feuerwerkerei, Die,** von Direktor Dr. Alfons Bujard, Vorstand des Städt. Chemischen Laboratoriums in Stuttgart. Mit 6 Fig. Nr. 634.

Filzfabrikation. Textil-Industrie II: Weberei, Wirlerei, Fofamentiere-  
rei, Spitzen- und Gardinenfabri-  
kation und Filzfabrikation von  
Professor Max Girtler, Geh. Re-  
gierungsr. im kgl. Landesgewerbe-  
amt zu Berlin. Mit 29 Fig. Nr. 185.  
Finanzsysteme der Großmächte, Die,  
(Internat. Staats- und Gemeinde-  
Finanzwesen) v. D. Schwarz, Geh.  
Oberfinanzrat in Berlin. 2 Bänd-  
chen. Nr. 450 und 451.  
Finanzwissenschaft von Präſident Dr.  
R. van der Voragt in Berlin. I:  
Allgemeiner Teil. Nr. 148.  
— II: Besonderer Teil (Steuer-  
lehre). Nr. 391.  
Finnisch-ugriſche Sprachwissenschaft  
von Dr. Joſef Szjmyei, Prof. an  
der Univerſität Budapest. Nr. 463.  
Finnland. Landeskunde des Euro-  
päiſchen Rußlands nebst Finn-  
lands von Prof. Dr. A. Philippſon  
in Halle a. S. Nr. 359.  
Firniſſe. Harze, Laſe, Firniſſe von  
Dr. Karl Braun in Berlin. (Seite  
und Ele III.) Nr. 337.  
Fiſche. Das Tierreich IV: Fiſche von  
Prof. Dr. Max Kauter in Neapel.  
Mit 37 Abbild. Nr. 356.  
Fiſcherei und Fiſchzucht von Dr. Karl  
Edſtein, Prof. a. d. Forſtalademie  
Eberswalde, Abteilungsdirigent  
bei der Hauptſtation des forſtlichen  
Veruchswesens. Nr. 159.  
Flechten, Die. Eine Ueberſicht unſerer  
Kenntniſſe v. Prof. Dr. G. Lindau,  
Kuſtos a. kgl. Botaniſch. Muſeum,  
Privatdozent an d. Univerſ. Berlin.  
Mit 55 Figuren. Nr. 683.  
Flora. Exkurſionsflora von Deutsch-  
land zum Beſtimmen der häufigeren  
in Deutschland wildwachſenden  
Pflanzen v. Dr. W. Wiegand, Prof. a.  
d. Forſtalademie Eſenach. 2 Teile.  
Mit je 50 Abbild. Nr. 268, 269.  
Flußbau von Regierungsbaumeiſter  
Otto Rappold in Stuttgart. Mit  
103 Abbildungen. Nr. 597.  
Fördermaſchinen, Die elektriſch be-  
triebenen, von A. Valthafer, Dipl.-  
Bergingenieur. Mit vielen Figuren.  
Nr. 678.  
Forenſiſche Phyſiatrie von Profeſſor  
Dr. W. Weygandt, Dir. d. Irren-  
anſtalt Friedrichsberg i. Hamburg.  
2 Bändchen. Nr. 410 u. 411.

Forſtwiſſenſchaft v. Dr. Ad. Schwap-  
pach, Prof. a. d. Forſtlat. Ebers-  
walde, Abteil.-Dirig. b. d. Hauptſtat.  
d. forſtl. Veruchswesens. Nr. 106.  
Fortbildungſchulweſen, Das deut-  
ſche, nach ſeiner geſchichtl. Entwid-  
lung u. i. ſein. gegenwärt. Geſtalt v.  
H. Sierds, Reviſor gewerbli. Fortbil-  
dungſchulen in Schleſwig. Nr. 392.  
Franken. Geſchichte Frankens v. Dr.  
Chriſt. Meyer, kgl. preuß. Staats-  
archivar a. D., München. Nr. 434.  
Frankreich. Franzöſiſche Geſchichte  
v. Dr. R. Siernſeld, Prof. an der  
Univerſität Berlin. Nr. 85.  
Frankreich. Landesl. v. Frankreich v.  
Dr. Rich. Keuſe, Direkt. d. Ober-  
realschule in Spandau. 1. Bändch.  
N. 23 Abb. im Text u. 16 Land-  
ſchaftsbild. auf 16 Taf. Nr. 466.  
— 2. Bändchen. Mit 15 Abb. im  
Text, 18 Landſchaftsbild. auf 16 Ta-  
feln u. 1 lithogr. Karte. Nr. 467.  
Franzöſiſch-deutſches Geſprächsbuch  
von C. Francillon, Lektor am  
orientaliſch. Seminar u. an d. Han-  
delshochſchule in Berlin. Nr. 596.  
Franzöſiſche Handelskorreſpondenz v.  
Prof. Th. de Beauy, Officier de  
l'Instruction Publique. Nr. 183.  
Franzöſiſches Leſebuch mit Wörter-  
verzeichnis von Cyprien Francillon,  
Lektor a. orient. Seminar u. a. d.  
Handelshochſchule i. Berlin. Nr. 643.  
Fremdwort, Das, im Deutſchen v. Dr.  
Rud. Kleinpaul, Leipzig. Nr. 55.  
Fremdwörterbuch, Deutſches, von Dr.  
Rud. Kleinpaul, Leipzig. Nr. 273.  
Fuße. Erläuterung u. Anleitung zur  
Kompoſition derſelben v. Prof.  
Stephan Krehl in Leipzig. Nr. 418.  
Funktionentheorie von Dr. Konrad  
Knopp, Privatdozent an der Uni-  
verſität Berlin. I: Grundlagen der  
allgemeinen Theorie der analyt.  
Funktionen. Mit 9 Fig. Nr. 668  
— Einleitung in die, (Theorie der  
komplexen Zahlenreihen) von Max  
Roſe, Oberlehrer an der Goethe-  
ſchule in Deutſch-Wilmersdorf.  
Mit 10 Figuren. Nr. 581.  
Fußartillerie, Die, ihre Organifation,  
Bewaffnung u. Ausbildg. v. Speltz,  
Oberleutn. im Lehrbat. d. Fußart.-  
ſchießſchule u. Biermann, Ober-  
leutn. in der Veruchsbatt. d. Art.-  
Prüfungskom. N. 35 Fig. Nr. 560.

- Garbinenfabrikation, Textilindustrie**  
**II:** Weberei, Wirterei, Fasamen-  
 tiererei, Spitzen- u. Garbinen-  
 fabrikation u. Filzfabrikation von  
 Prof. Max Gürtler, Geh. Reg.-Rat  
 im Kgl. Landesgewerbeamt zu  
 Berlin. Mit 29 Figuren. Nr. 185.
- Gas- und Wasserinstallationen mit**  
**Einschluß der Abortanlagen** von  
 Prof. Dr. phil. und Dr.-Jugen.  
 Eduard Schmitt in Darmstadt. Mit  
 119 Abbildungen. Nr. 412.
- Gaskraftmaschinen, Die, v. Ing. Alfred**  
**Kirsche in Kiel. 2 Bändchen. Mit**  
**vielen Figuren. Nr. 316 u. 651.**
- Gasthäuser und Hotels von Architekt**  
**Max Wähler in Düsseldorf. I: Die**  
**Bestandteile u. die Einrichtung des**  
**Gasthauses. Mit 70 Fig. Nr. 525.**  
 — **II: Die verschiedenen Arten von**  
**Gasthäusern. Mit 82 Fig. Nr. 526.**
- Gebirgsartillerie. Die Entwicklung**  
**der Gebirgsartillerie von Klug-**  
**mann, Oberst u. Kommandeur der**  
**1. Feld-Art.-Brigade in Königs-**  
**berg i. Pr. Mit 78 Bildern und**  
**Abschnittstafeln. Nr. 531.**
- Genossenschaftswesen, Das, in**  
**Deutschland v. Dr. Otto Lindede**  
**in Düsseldorf. Nr. 384.**
- Geodäsie von Prof. Dr. C. Reinherz in**  
**Hannover. Neubearbeitet von Dr.**  
**G. Förster, Observator a. Geodätisch.**  
**Jnst. Potsdam. M. 68 Abb. Nr. 102.**
- **Vermessungskunde v. Diplom.-Jug.**  
**B. Wertmeister, Oberlehrer an der**  
**Kais. Techn. Schule i. Straßburg i. E.**  
**I: Feldmessen u. Nivellieren. Mit**  
**146 Abb. II: Der Theodolit. Trigo-**  
**nometr. u. barometr. Höhenmessg.**  
**Tachymetr. M. 109 Abb. Nr. 468, 469.**
- Geographie, Geschichte der, von Prof.**  
**Dr. Konrad Kreischmer i. Charlotten-**  
**burg. Mit 11 Kart. im Text. Nr. 624.**
- Geologie in kurzem Auszug f. Schulen**  
**u. zur Selbstbelehrung zusammen-**  
**gestellt v. Prof. Dr. Eberh. Fraas**  
**in Stuttgart. Mit 16 Abbild. u.**  
**4 Tafeln mit 51 Figuren. Nr. 13.**
- Geometrie, Analytische, der Ebene**  
**v. Prof. Dr. W. Simon in Straß-**  
**burg. Mit 52 Figuren. Nr. 65.**  
 — **Aufgabenammlung zur Ana-**  
**lytischen Geometrie der Ebene von**  
**D. Th. Birklen, Professor am**  
**Kgl. Realgymnasium in Schwab.-**  
**Gmünd. Mit 32 Fig. Nr. 256.**
- Geometrie, Analytische, des Raumes**  
**von Prof. Dr. W. Simon in Straß-**  
**burg. Mit 28 Abbildungen. Nr. 89.**  
 — **Aufgabenammlung zur Ana-**  
**lytischen Geometrie des Raumes**  
**von D. Th. Birklen, Professor am**  
**Kgl. Realgymnasium in Schwab.-**  
**Gmünd. Mit 8 Fig. Nr. 309.**  
 — **Darstellende, von Dr. Robert**  
**Saunier, Prof. an d. Univ. Jena.**  
**I. Mit 110 Figuren. Nr. 142.**  
 — **II. Mit 40 Figuren. Nr. 143.**  
 — **Ebene, von G. Wahler, Professor**  
**am Gymnasium in Ulm. Mit**  
**110 zweifarbigen Figuren. Nr. 41.**  
 — **Projektive, in synthet. Behandlung**  
**von Dr. Karl Doehlemann, Prof.**  
**an der Universität München. Mit**  
**91 Figuren. Nr. 72.**
- Geometrische Optik, Einführung in**  
**die, von Dr. W. Hinrichs in Wil-**  
**mersdorf-Berlin. Nr. 532.**
- Geometrisches Zeichnen von S. Becker,**  
**Architekt u. Lehrer an der Bau-**  
**gewerkschule in Magdeburg, neu be-**  
**arbeitet von Prof. F. Sonderlinn**  
**in Münster. Mit 290 Figuren und**  
**23 Tafeln im Text. Nr. 58.**
- Germanische Mythologie von Dr. E.**  
**Wagf, Prof. a. d. Univ. Leipzig. Nr. 15.**
- Germanische Sprachwissenschaft von**  
**Dr. Rich. Loewe. Nr. 238.**
- Gesangskunst. Technik der deutschen**  
**Gesangskunst von Est. Vogt u. Dr.**  
**Dans Joachim Weyer. Nr. 576.**
- Geschäfts- und Warenhäuser v. Hans**  
**Schliepmann, Königl. Baurat in**  
**Berlin. I: Vom Laden zum „Grand**  
**Magasin“. Mit 23 Abb. Nr. 655.**  
 — **II: Die weitere Entwicklung**  
**b. Kaufhäuser. Mit 39 Abb. Nr. 656.**
- Geschichtswissenschaft, Einleitung in**  
**die, v. Dr. Ernst Bernheim, Prof.**  
**an der Univ. Greifswald. Nr. 270.**
- Geschütze, Die modernen, der Fuß-**  
**artillerie u. Mummenhoff, Major**  
**u. Lehrer an d. Fußartillerie-Schieß-**  
**schule in Jüterbog. I: Vom Auf-**  
**treten d. gezogenen Geschütze bis**  
**zur Verwendung des rauchschwä-**  
**chen Pulvers 1850—1890. Mit**  
**50 Textbildern. Nr. 334.**  
 — **II: Die Entwicklung der heu-**  
**tigen Geschütze der Fußartillerie**  
**seit Einführung des rauchschwä-**  
**chen Pulvers 1890 bis zur Gegenwart.**  
**Mit 33 Textbildern. Nr. 362.**

Geschwindigkeitsregler der Kraftmaschinen, Die, v. Dr.-Ing. S. Kröner in Friedberg. Mit 33 Fig. Nr. 604.

Gesetzbuch, Bürgerliches, siehe: Recht des Bürgerlichen Gesetzbuches.

Gesundheitslehre. Der menschliche Körper, sein Bau und seine Tätigkeiten v. E. Rebmann, Oberschulrat in Karlsruhe. Mit Gesundheitslehre von Dr. med. H. Seiler. Mit 47 Abbild. u. 1 Tafel. Nr. 18.

Gewerhygiene von Dr. E. Roth in Potsdam. Nr. 350.

Gewerbewesen von Werner Sombart, Professor an der Handelshochschule Berlin. I. II. Nr. 203, 204.

Gewerbliche Arbeiterfrage, Die, von Werner Sombart, Prof. a. d. Handelshochschule Berlin. Nr. 209.

Gewerbliche Bauten. Industrielle und gewerbliche Bauten (Speicher, Lagerhäuser u. Fabriken) v. Architekt Heinz Salzmann in Düsseldorf. I: Allgemeines über Anlage und Konstruktion der industriellen und gewerblichen Bauten. Nr. 511.

— II: Speicher und Lagerhäuser. Mit 123 Figuren. Nr. 512.

Gewichtswesen. Maß-, Münz- u. Gewichtswesen v. Dr. Aug. Blind, Prof. a. d. Handelshochschule in Köln. Nr. 283.

Gießermaschinen von Dipl.-Ing. Emil Treiber in Heidenheim a. B. Mit 51 Figuren Nr. 548.

Glas- und keramische Industrie (Industrie der Silikate, der künstlichen Bausteine und des Mörtels I) v. Dr. Gust. Rauter in Charlottenburg. Mit 12 Tafeln. Nr. 233.

Gleichstrommaschine, Die, von Ing. Dr. C. Ringbrunner in London. Mit 81 Figuren. Nr. 257.

Gießereikunde v. Dr. Fritz Machacek in Wien. Mit 5 Abbildungen im Text und 11 Tafeln. Nr. 154.

Gottische Sprachdenkmäler mit Grammatik, Übersetzung u. Erläuterung. v. Dr. Herm. Hansen, Direktor d. Königin Luise-Schule in Königsberg i. Pr. Nr. 79.

Gottfried von Straßburg. Hartmann von Aue. Wolfram von Eschenbach und Gottfried von Straßburg. Auswahl a. d. höfisch. Epos m. Anmerk. u. Wörterbuch v. Dr. F. Marolt, Prof. am Kgl. Friedrichs-Kollegium z. Königsberg/Pr. Nr. 22.

Graphischen Künste, Die, von Carl Kampmann, I. f. Lehrer an der I. f. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien. Mit zahlreichen Abbildungen u. Beilagen. Nr. 75.

Griechisch. Neugriechisch-deutsches Gesprächsbuch mit beiond. Berücksichtigung der Umgangssprache von Dr. Johannes Kalitjanakis, Doz. am Seminar für orient. Sprache in Berlin. Nr. 587.

Griechische Altertumskunde v. Prof. Dr. Rich. Kätzsch, neu bearbeitet v. Rektor Dr. Franz Kollhammer. Mit 9 Vorkbildern. Nr. 16.

Griechische Geschichte von Dr. Heinrich Snoboda, Professor an d. deutschen Universität Prag. Nr. 49.

Griechische Literaturgeschichte mit Berücksichtigung d. Geschichte der Wissenschaften v. Dr. Alfred Gerde, Prof. an der Univ. Breslau. 2 Bänden. Nr. 70 u. 557.

Griechischen Papyri, Auswahl aus, von Prof. Dr. Robert Selbing in Karlsruhe i. B. Nr. 625.

Griechischen Sprache, Geschichte der, I: Bis zum Ausgange d. klassischen Zeit v. Dr. Otto Hoffmann, Prof. a. d. Univ. Münster. Nr. 111.

Griechische u. römische Mythologie v. Prof. Dr. Herm. Steuding, Rekt. d. Gymnas. in Schneeberg. Nr. 27.

Grundbuchsrecht, Das formelle, von Oberlandesgerichts. Dr. F. Kreßschmar in Dresden. Nr. 549.

Handelspolitik, Auswärtige, von Dr. Heinrich Siebeling, Professor an der Universität Zürich. Nr. 245.

Handelsrecht, Deutsches, von Dr. Karl Lehmann, Prof. an d. Universität Göttingen. I: Einleitung. Der Kaufmann u. seine Hilfspersonen. Offene Handelsgesellschaft. Kommandit- und stille Gesellschaft. Nr. 457.

— II: Aktiengesellschaft. Gesellschaft m. b. B. Eing. Gen. Handelsgesch. Nr. 458.

Handelschulwesen, Das deutsche, von Direktor Theodor Blum in Dessau. Nr. 558.

Handelsstand, Der, von Rechtsanwält Dr. jur. Bruno Springer in Leipzig (Kaufmann. Rechtskunde. Bd. 2). Nr. 545.

- Handelswesen, Das, von Geh. Oberregierungsrat Dr. Wilh. Legis, Professor an der Universität Göttingen.**  
I: Das Handelspersonal und der Warenhandel. Nr. 296.
- II: Die Effektenbörse und die innere Handelspolitik. Nr. 297.
- Handfeuerwaffen, Die Entwicklung der, seit der Mitte des 19. Jahrhunderts u. ihr heutiger Stand von G. Wzodet, Hauptmann u. Kompagniechef im Inf.-Reg. Freiherr Müller von Gärtringen (4. Polesches) Nr. 59 i. Soldau. N. 21 Abb. Nr. 366.**
- Harmonielehre von N. Palm. Mit vielen Notenbeispielen.** Nr. 120.
- Hartman von Aue, Wolfram von Esdenbach und Gotfried von Straßburg.** Auswahl aus d. höfischen Epos mit Anmerk. u. Wörterbuch von Dr. K. Marold, Prof. am Königl. Friedrichs-Kollegium zu Königsberg i. Pr. Nr. 22.
- Harze, Lacke, Firnisse von Dr. Karl Braun in Berlin.** (Die Fette und Ole III). Nr. 337.
- Hebezeuge, Die, ihre Konstruktion u. Berechnung von Ing. Prof. Hermann Wida, Bremen.** Mit 399 Abb. Nr. 414.
- Heeresorganisation, Die Entwicklung der, seit Einführung der stehenden Heere von Otto Reuschler, Hauptmann u. Batterieführer in Ulm. I: Geschichte. Entwicklung bis zum Ausgange d. 19. Jahrh. Nr. 552.**
- Heizung u. Lüftung v. Ing. Johannes Körting in Düsseldorf. I: Das Wesen u. die Berechnung der Heizungs- u. Lüftungsanlagen.** Mit 34 Figuren. Nr. 342.
- II: Die Ausführung der Heizungs- u. Lüftungsanlagen. Mit 191 Figuren. Nr. 343.
- Hessen. Landeskunde des Großherzogtums Hessen, der Provinz Hessen-Nassau und des Fürstentums Waldeck v. Prof. Dr. Georg Grein in Darmstadt.** Mit 13 Abbildungen und 1 Karte. Nr. 376.
- Hieroglyphen von Geh. Regier.-Rat Dr. Ad. Erman, Prof. an der Universität Berlin.** Nr. 608.
- Hochspannungstechnik, Einführ. in die moderne, von Dr.-Ing. R. Fischer in Hamburg-Bergedorf.** Mit 92 Fig. Nr. 609.
- Holz, Das. Aufbau, Eigenschaften u. Verwendung v. Ing. Prof. Hermann Wida in Bremen.** Mit 33 Abb. Nr. 459.
- Hotels. Gasthäuser und Hotels von Archit. Max Böbler in Düsseldorf. I: Die Bestandteile u. d. Einrichtung des Gasthauses.** Mit 70 Figuren. Nr. 525.
- II: Die verschiedenen Arten von Gasthäusern. Mit 82 Figuren. Nr. 526.
- Hydraulik v. W. Hauber, Dipl.-Ing. in Stuttgart.** Mit 44 Figuren. Nr. 397.
- Hygiene des Städtebaus, Die, von Prof. S. Chr. Rughbaum in Hannover.** Mit. 30 Abb. Nr. 348.
- **des Wohnungswesens, Die, von Prof. S. Chr. Rughbaum in Hannover.** Mit 5 Abbild. Nr. 363.
- Iberische Halbinsel. Landeskunde der Iberischen Halbinsel von Dr. Fritz Regel, Prof. a. d. Univ. Würzburg.** N. 8 Karten u. 8 Abb. im Text u. 1 Karte in Farbendruck. Nr. 235.
- Jüdische Religionsgeschichte von Prof. Dr. Edmund Hardy.** Nr. 83.
- Jugogerman. Sprachwissenschaft von Dr. R. Meringer, Professor an der Univers. Graz.** N. 1 Tafel. Nr. 59.
- Industrielle u. gewerbliche Bauten (Speicher, Lagerhäuser u. Fabriken) von Architekt Heinrich Salzmann in Düsseldorf. I: Allgemeines üb. Anlage u. Konstruktion d. industriellen u. gewerblichen Bauten.** Nr. 511.
- II: Speicher und Lagerhäuser. Mit 123 Figuren. Nr. 512.
- Infektionskrankheiten, Die, und ihre Verhütung von Stabsarzt Dr. W. Hoffmann in Berlin.** Mit 12 vom Verfasser gezeichneten Abbildungen und einer Fiebertafel. Nr. 327.
- Insekten. Das Tierreich V: Insekten von Dr. F. Groß in Reapel (Stazione Zoologica).** Mit 56 Abbildungen. Nr. 594.
- Instrumentenlehre v. Musikdir. Franz Mayerhoff in Chemnitz. I: Text.** Nr. 437.
- II: Notenbeispiele. Nr. 438.
- Integralrechnung von Dr. Friedr. Junfer, Rekt. d. Realgymnasiums u. d. Oberrealschule in Göttingen.** Mit 89 Figuren. Nr. 88.

- Integralrechnung. Repetitorium u. Aufgabensammlung zur Integralrechnung** von Dr. Friedr. Zimler, Reti. d. Realgymnasiums u. der Oberrealschule in Göppingen. Mit 52 Figuren. Nr. 147.
- Israel. Geschichte Israels bis auf die griechische Zeit** von Lic. Dr. F. Benzinger. Nr. 231.
- Italienische Handelskorrespondenz** v. Prof. Alberto de Beauz, Oberlehrer am Königl. Institut S. C. Annunziata in Florenz. Nr. 219.
- Italienische Literaturgeschichte** von Dr. Karl Vohler, Professor an der Universität München. Nr. 125.
- Kalkulation, Die, im Maschinenbau** von Ingen. S. Bethmann, Dozent am Technikum Altenburg. Mit 63 Abbildungen. Nr. 486.
- Kältemaschinen. Die thermodynamischen Grundlagen der Wärmekraft- und Kältemaschinen** von M. Kötinger, Dipl.-Ing. in Mannheim. Mit 73 Figuren. Nr. 2.
- Kamerun. Die deutschen Kolonien I: Togo und Kamerun** von Prof. Dr. Karl Dove. Mit 16 Tafeln und einer lithogr. Karte. Nr. 441.
- Kanal- und Schleusenbau** von Regierungsbaumeister Otto Rappold in Stuttgart. Mit 78 Abb. Nr. 585.
- Kant, Immanuel.** (Geschichte der Philosophie Bd. 5) von Dr. Bruno Baud, Prof. a. d. Univ. Zena Nr. 536.
- Kartell u. Trust** v. Dr. E. Tschierschky in Düsseldorf. Nr. 522
- Kartenkunde** von Dr. M. Groll, Kartograph i. Berlin. 2 Bändchen. I: Die Projektionen. Mit 56 Fig. Nr. 30. — II: Der Karteninhalt und das Messen auf Karten. Mit 39 Fig. Nr. 599.
- Kartographische Aufnahmen u. geograph. Ortsbestimmung auf Reisen** von Dr.-Ing. R. Fugershoff, Prof. an der Forstakademie zu Tharandt. Mit 73 Figuren. Nr. 607.
- Kaufmännische Rechtskunde. I: Das Wechselwesen** v. Rechtsanwalt Dr. Rud. Wothes in Leipzig. Nr. 103. — II: Der Handelsstand v. Rechtsanwalt Dr. jur. Bruno Springer, Leipzig. Nr. 545.
- Kaufmännisches Rechnen** von Prof. Richard Just, Dozent an der d. Öffentl. Handelslehranstalt d. Dresdener Kaufmannschaft. I. II. III. Nr. 139, 140, 187.
- Keramische Industrie. Die Industrie der Silikate, der künstlichen Bausteine und des Mörtels** von Dr. Gust. Rauter. I: Glas- u. keram. Industrie. Mit 12 Taf. Nr. 233.
- Kerzenfabrikation. Die Seifenfabrikation, die Seifenanalyse und die Kerzenfabrikation** von Dr. Karl Braun in Berlin. (Die Fette u. Ole II.) Mit 25 Abb. Nr. 336.
- Kiautschau. Die deutschen Kolonien II: Das Südseegebiet und Kiautschau** v. Prof. Dr. A. Dove. Mit 16 Taf. u. 1 lithogr. Karte. Nr. 520.
- Kinematik** von Dipl.-Ing. Hans Volster, Assst. a. d. Kgl. Techn. Hochschule Dresden. Nr. 76 Abb. Nr. 534.
- Kirchenlied, Das deutsche**, in seinen charakteristischsten Erscheinungen ausgewählt von D. Friedrich Spitta, Prof. a. d. Universität in Straßburg i. E. I: Mittelalter u. Reformationszeit. Nr. 602.
- Kirchenrecht** v. Dr. E. Tschling, ord. Prof. der Rechte in Erlangen. Nr. 377.
- Klima und Leben** (Vollklimatologie) von Dr. Wilh. R. Eckardt, Assst. an der öffentl. Weiterbildungsschule in Weilsburg. Nr. 629.
- Klimafunde I: Allgemeine Klimalehre** von Prof. Dr. W. Köppen, Meteorologe der Seewarte Hamburg. Mit 7 Taf. u. 2 Figuren. Nr. 114.
- Kolonialgeschichte** von Dr. Dietrich Schäfer, Professor der Geschichte an der Universität Berlin. Nr. 156.
- Kolonialrecht, Deutsches**, von Prof. Dr. S. Coler von Hoffmann, Studien-director d. Akademie für kommunale Verwaltung in Düsseldorf. Nr. 318.
- Kometen. Astronomie. Größe, Bewegung u. Entfernung d. Himmelskörper** v. A. F. Möbius, neu bearb. v. Dr. Herm. Kobold, Prof. an der Univ. Kiel. II: Kometen, Meteore u. das Sternsystem. Mit 15 Fig. u. 2 Sternkarten. Nr. 529.
- Kommunale Wirtschaftspolitik** von Dr. Alfons Kieß, Magistratsassessor in Berlin. Nr. 534.

- Kompositionenlehre.** Musikalische Formenlehre v. Steph. Krehl. I. II. Nr. viel. Notenbeispiel. Nr. 149, 150.
- Kontrapunkt.** Die Lehre von der selbstständigen Stimmführung v. Steph. Krehl in Leipzig. Nr. 390.
- Koordinatensysteme** v. Paul B. Fischer, Oberl. a. d. Oberrealschule zu Groß-Lichterfelde. Mit 8 Fig. Nr. 507.
- Körper, Der menschliche, sein Bau und seine Tätigkeiten** von E. Neumann, Oberschulr. i. Karlsruhe. Mit Gesundheitslehre von Dr. med. S. Seiler. Nr. 47 Abb. u. 1 Taf. Nr. 18.
- Kostenanschlag** siehe: Veranschlagen.
- Kriegsschiffbau.** Die Entwicklung des Kriegsschiffbaues vom Altertum bis zur Neuzeit. Von Tzard Schwarz, Geh. Marinebaurat und Schiffbau-Direktor. I. Teil: Das Zeitalter der Rudererfahrer u. der Segelschiffe für die Kriegsführung zur See vom Altertum bis 1840. Mit 32 Abbildungen. Nr. 471.
- II. Teil: Das Zeitalter der Dampfschiffe für die Kriegsführung zur See von 1840 bis zur Neuzeit. Mit 81 Abbildungen. Nr. 472.
- Kriegswesens, Geschichte des,** von Dr. Emil Daniels in Berlin. I: Das antike Kriegswesen. Nr. 488.
- II: Das mittelalterliche Kriegswesen. Nr. 498.
- III: Das Kriegswesen der Neuzeit. Erster Teil. Nr. 518.
- IV: Das Kriegswesen der Neuzeit. Zweiter Teil. Nr. 537.
- V: Das Kriegswesen der Neuzeit. Dritter Teil. Nr. 568.
- VI: Das Kriegswesen der Neuzeit. Viertes Teil. Nr. 670.
- VII: Das Kriegswesen der Neuzeit. Fünftes Teil. Nr. 671.
- Kristallographie** v. Dr. W. Brühns, Prof. a. d. Bergakademie Clausthal. Mit 190 Abbild. Nr. 210.
- Kristallographie, Einführung in die,** von Dr. Eberhard Buchwald i. München. Mit 124 Abbildungen. Nr. 619.
- Kudrun und Dietrichen.** Mit Einleitung und Wörterbuch von Dr. O. L. Friczel, Professor an der Universität Würzburg. Nr. 10.
- Kultur, Die, der Renaissance.** Gesittung, Forschung, Dichtung v. Dr. Robert F. Arnolds, Professor an der Universität Wien. Nr. 189.
- Kulturgegeschichte, Deutsche,** von Dr. Reimb. Günther. Nr. 56.
- Kurvendiskussion.** Algebraische Kurven von Eug. Beutel, Oberrealschullehrer in Daibingen-Eng. I: Kurvendiskussion. Mit 57 Fig. im Text. Nr. 435.
- Kurzschrift** siehe: Stenographie.
- Küstenartillerie.** Die Entwicklung der Schiff- und Küstenartillerie bis zur Gegenwart v. Korvettenkapitän Günning. Mit Abb. u. Tab. Nr. 606.
- Lade.** Garze, Lade, Firnisse von Dr. Karl Braun in Berlin. (Die Fette und Ole III.) Nr. 337.
- Lagerhäuser.** Industrielle und gewerbliche Bauten. (Speicher, Lagerhäuser u. Fabriken) von Architekt Heinrich Salgmann, Düsseldorf. II: Speicher u. Lagerhäuser. Mit 123 Fig. Nr. 512.
- Länder- und Völkernamen** von Dr. Rud. Kleinpaul in Leipzig. Nr. 478.
- Landstraßenbau** von Kgl. Oberlehrer A. Liebmann, Betriebsdirekt. a. D. t. Magdeburg. Mit 44 Fig. Nr. 598.
- Landwirtschaftliche Betriebslehre** v. E. Langenbed in Groß-Lichterfelde. Nr. 227.
- Landwirtschaftlichen Maschinen,** Die, von Karl Waltherr, Diplom.-Ing. in Mannheim. 3 Bändchen. Mit vielen Abbildg. Nr. 407—409.
- Lateinische Grammatik.** Grundriß der latein. Sprachlehre v. Prof. Dr. W. Bofsch in Magdeburg. Nr. 82.
- **Sprache.** Geschichte der lateinischen Sprache von Dr. Friedrich Stolz, Professor an der Universität Jünsbrud. Nr. 492.
- Leuchtgasfabrikation, Die Nebenprodukte der,** von Dr. phil. R. K. Lange, Diplom.-Ingenieur. Mit 13 Figuren. Nr. 661.
- Licht.** Theoretische Physik II. Teil: Licht und Wärme. Von Dr. Gust. Jäger, Prof. an der Techn. Hochschule in Wien. Nr. 47 Abb. Nr. 77.
- Logarithmen.** Vierstellige Tafeln und Gegentafeln für logarithmisches u. trigonometrisches Rechnen in zwei Farben zusammengestellt von Dr. Herm. Schubert, Prof. an der Gelehrtenschule des Johanneums in Hamburg. Neue Ausgabe v. Dr. Robert Gaußner, Prof. an der Universität Jena. Nr. 81.

- Logarithmen, Fünfstellige**, von Prof. August Adler, Direktor der k. k. Staatsoberrealschule in Wien. Nr. 423.
- Logik. Psychologie und Logik zur Einführung in die Philosophie** von Professor Dr. Th. Eshenhaus. Mit 13 Figuren. Nr. 14.
- Lokomotiven. Eisenbahnfahrzeuge** von H. Himenthal. I: Die Lokomotiven. Mit 89 Abb. im Text u. 2 Tafeln. Nr. 107.
- Lothringen. Geschichte Lothringens** von Dr. Herm. Derichsweiler, Geh. Regierungsrat in Strassburg. Nr. 6.
- **Landeskunde v. Elsaß-Lothringen** v. Prof. Dr. R. Langenbeck in Strassburg i. E. Mit 11 Abb. u. 1 Karte. Nr. 215.
- Lötrohrprobierkunde. Qualitative Analyse mit Hilfe des Lötrohres** von Dr. Mart. Henglein in Freiberg i. Sa. Mit 10 Figuren. Nr. 483.
- Lübeck. Landeskunde v. Großherzogthum Mecklenburg u. der Freien u. Hansestadt Lübeck** v. Dr. Sebald Schwarz, Direktor der Realschule zum Dom in Lübeck. Mit 17 Abbildungen und Karten im Text und 1 lithographische Karte. Nr. 487.
- Luftelektrizität** von Dr. Karl Köhler, wissenschaftlichem Hilfsarbeiter am Königl. Preuß. Meteorologisch-Magnetischen Observatorium in Potsdam. Mit 13 Abb. Nr. 649.
- Luftkalver. Seine Gewinnung** durch den elektrischen Flammenbogen von Dr. G. Brion, Prof. an der Kgl. Bergakademie in Freiberg. Mit 50 Figuren. Nr. 616.
- Luft- und Meeresströmungen** von Dr. Franz Schulze, Direktor der Navigationsschule zu Lübeck. Mit 27 Abbildungen und Tafeln. Nr. 551.
- Lüftung. Heizung und Lüftung** von Ing. Johannes Körtig in Düsseldorf. I: Das Weisen und die Berechnung d. Heizungs- u. Lüftungsanlagen. Mit 34 Fig. Nr. 342.
- II: Die Ausführung der Heizungs- und Lüftungsanlagen. Mit 191 Figuren. Nr. 343.
- Luther, Martin, und Thom. Wurner.** Ausgewählt und mit Einleitungen u. Anmerkungen versehen v. Prof. G. Verlit, Oberlehrer am Nikolai-gymnasium zu Leipzig. Nr. 7.
- Magnetismus. Theoretische Physik III. Teil: Elektrizität u. Magnetismus.** Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Technischen Hochschule Wien. Mit 33 Abbildungen. Nr. 78.
- Mälzerei. Brauereiwesen I: Mälzerei** von Dr. B. Dreverhoff, Direktor d. Öffentlichen und 1. Eadsj. Versuchstation für Brauerei und Mälzerei, sowie der Brauer- und Mälzerschule zu Grimma. Nr. 303.
- Maschinenbau, Die Kalkulation im**, v. Ing. G. Bethmann, Doz. a. Techn. Altenburg. Mit 63 Abb. Nr. 486.
- **Die Materialien des Maschinenbaues und der Elektrotechnik** von Ingenieur Prof. Hermann Wilda. Mit 3 Abbildungen. Nr. 476.
- Maschinenelemente, Die. Kurzgefaßtes Lehrbuch mit Beispielen** für das Selbststudium u. d. praktischen Gebrauch von Fr. Barth, Oberingen. in Nürnberg. Mit 86 Fig. Nr. 3.
- Maschinenzeichnen, Praktisches**, von Obering. Rich. Schiffner in Warmbrunn. I: Grundbegriffe, Einfache Maschinenteile bis zu den Kupplungen. Mit 60 Tafeln. Nr. 589.
- II: Lager, Riem- und Seilscheiben, Zahnräder, Kolbenpumpe. Mit 51 Tafeln. Nr. 590.
- Maschanalyse** von Dr. Otto Böhm in Darmstadt. Mit 14 Fig. Nr. 221.
- Maß-, Münz- und Gewichtswesen** von Dr. August Blind, Professor an der Handelsschule in Rdn. Nr. 283.
- Materialprüfungswesen. Einführung in die moderne Technik d. Materialprüfung** von K. Memmler, Dipl.-Ingenieur, ständ. Mitarbeiter am Kgl. Material-Prüfungsamte zu Groß-Lichterfelde. I: Materialeigenschaften. — Festigkeitsversuche. — Hilfsmittel für Festigkeitsversuche. Mit 58 Figuren. Nr. 311.
- II: Metallprüfung und Prüfung von Hilfsmaterialien des Maschinenbaues. — Baumaterialprüfung. — Papierprüfung. — Schmiermittelprüfung. — Einiges über Metallographie. Mit 31 Fig. Nr. 312.
- Mathematik, Geschichte der**, von Dr. A. Sturm, Prof. am Obergymnasium in Seitenstetten. Nr. 226.

- Mathematische Formelsammlung und Repetitorium der Mathematik**, enthaltend die wichtigsten Formeln u. Lehrsätze d. Arithmetik, Algebra, algebraischen Analysis, ebenen Geometrie, Stereometrie, ebenen und sphärischen Trigonometrie, math. Geographie, analyt. Geometrie der Ebene und des Raumes, der Differential- und Integralrechnung von D. Th. Würflen, Professor am Kgl. Realgymnasium in Schw.-Gmünd. Mit 18 Figuren. Nr. 51.
- Mauer- und Steinhauerarbeiten** von Prof. Dr. phil. und Dr.-Ing. Ed. Schmitt in Darmstadt. 3 Bändchen Mit vielen Abbild. Nr. 419—421.
- Mechanik. Theoret. Physik I. Teil: Mechanik und Akustik.** Von Dr. Gust. Jäger, Prof. an der Technischen Hochschule in Wien. Mit 19 Abbildungen. Nr. 76.
- Mechanische Technologie** von Geh. Hofrat Professor A. Lübke in Braunschweig. 2 Bändchen. Nr. 340, 341.
- Mecklenburg. Landeskunde d. Großherzogtümer Mecklenburg u. der Freien u. Hansestadt Lübeck** von Dr. Sebald Schwarz, Direktor der Realschule zum Dom in Lübeck. Mit 17 Abbild. im Text, 16 Taf. und 1 Karte in Lithographie. Nr. 487.
- Mecklenburgische Geschichte** von Oberlehrer Otto Vitense in Neubrandenburg i. M. Nr. 610.
- Medizin, Geschichte der**, von Dr. med. et phil. Paul Diegen, Privatdozent für Geschichte der Medizin in Freiburg i. Br. I: Altertum. Nr. 679.
- Meereskunde, Physische**, von Prof. Dr. Gerhard Schott, Abteilungsleiter bei d. Deutschen Seewarte in Hamburg. Mit 39 Abbildungen im Text und 8 Tafeln. Nr. 112.
- Meeresströmungen. Luft- u. Meeresströmungen** v. Dr. Franz Schulze, Dir. d. Navigationschule zu Lübeck. Mit 27 Abb. u. Tafeln. Nr. 551.
- Menschliche Körper, Der, sein Bau u. seine Tätigkeiten** von E. Rehmann, Oberchirurgat in Karlsruhe. Mit Gesundheitslehre v. Dr. med. S. Seiler. Mit 47 Abb. u. 1 Tafel. Nr. 18.
- Metallographie.** Kurze, gemeinschaftliche Darstellung der Lehre von den Metallen u. ihren Legierungen unter besond. Berücksichtigung der Metallmikroskopie v. Prof. C. Heyn u. Prof. D. Bauera. Kgl. Materialprüfungsamt (Gr.-Lichterfelde) d. K. Techn. Hochschule zu Berlin. I: Allgem. Teil. Mit 45 Abb. im Text und 5 Lichtbildern auf 8 Tafeln. Nr. 432. — II: Spez. Teil. Mit 49 Abbildungen im Text und 37 Lichtbildern auf 19 Tafeln. Nr. 433.
- Metallurgie** von Dr. August Geiß in Kristiansand (Norwegen). I. II. Mit 21 Figuren. Nr. 313, 314.
- Meteore. Astronomie.** Größe, Bewegung u. Entfernung der Himmelskörper von A. F. Möbius, neu bearbeitet von Dr. Herm. Kobold, Prof. a. d. Univ. Kiel. II: Kometen, Meteore u. das Sternensystem. Mit 15 Fig. u. 2 Sternkarten. Nr. 529.
- Meteorologie** v. Dr. W. Traber, Prof. an der Universität Wien. Mit 49 Abbild. u. 7 Tafeln. Nr. 54.
- Militärische Bauten** von Reg.-Baumeister R. Lang in Sautgart. Mit 59 Abb. Nr. 626.
- Militärstrafrecht** von Dr. Max Ernst Mayer, Prof. an d. Univ. Straßburg i. E. 2 Bde. Nr. 371, 372.
- Mineralogie** von Geheimer Bergrat Dr. R. Brauns, Prof. an d. Univ. Bonn. Mit 132 Abbild. Nr. 29.
- Minnesang und Spruchdichtung.** Walther von der Vogelweide mit Auswahl aus Minnesang und Spruchdichtung. Mit Anmerkungen u. einem Wörterb. von O. Güntter, Prof. an d. Oberrealschule u. an d. Techn. Hochschule i. Stuttgart. Nr. 23.
- Mittelhochdeutsche Dichtungen aus mittelhochdeutscher Freiheit.** In Auswahl mit Einleitg. u. Wörterbuch herausgeg. von Dr. Hermann Janßen, Dir. d. Königin Luise. Schule i. Königsberg i. Pr. Nr. 137.
- Mittelhochdeutsche Grammatik.** Der Nibelunge Nôt in Auswahl und mittelhochdeutsche Grammatik mit kurz. Wörterb. v. Dr. W. Golther, Prof. a. d. Univ. Rostock. Nr. 1.
- Morgenland. Geschichte des alten Morgenlandes** v. Dr. Fr. Sommel, Prof. an d. Universität München. Mit 9 Bildern u. 1 Karte. Nr. 43.

- Morphologie und Organographie der Pflanzen** v. Prof. Dr. M. Nordhousen in Kiel. Mit 123 Abbildgn. Nr. 141.
- Möbel. Die Industrie d. künstlichen Bauweise und des Mörtels** von Dr. G. Rauter in Charlottenburg. Mit 12 Tafeln. Nr. 234.
- Mundarten, Plattdeutsche**, von Prof. Dr. S. Reis in Mainz. Nr. 605.
- Mundarten, Plattdeutsche**, von Dr. Hubert Grimme, Professor an der Univerf. Münster i. W. Nr. 461.
- Münzwesen. Maß-, Münz- und Gewichtsweisen** von Dr. Aug. Lind, Prof. a. d. Handelsschule in Köln. Nr. 283.
- Murner, Thomas. Martin Luther u. Thomas Murner.** Ausgewählt u. m. Einleitungen u. Anmerk. versehen von Prof. G. Perlit, Oberlehrer am Nikolaisgymnas. zu Leipzig. Nr. 7.
- Musik, Geschichte der alten und mittelalterlichen**, v. Dr. H. Wähler in Steinhagen. 2 Bdeh. Mit zahlr. Abb. u. Musikbeil. Nr. 121 u. 347.
- Musikalische Musik** von Professor Dr. Karl L. Schäfer in Berlin. Mit 36 Abbildungen. Nr. 21.
- Musikal. Formenlehre (Kompositionslehre)** von Stephan Krehl. I. II. Mit viel. Notenbeisp. Nr. 149, 150.
- Musikfächheit** von Dr. Karl Grunsky in Stuttgart. Nr. 344.
- Musikgeschichte des 17. und 18. Jahrhunderts** von Dr. Karl Grunsky in Stuttgart. Nr. 239.
- Musikgeschichte seit Beginn des 19. Jahrhunderts** v. Dr. K. Grunsky in Stuttgart. I. II. Nr. 164, 165.
- Musiklehre, Allgemeine**, von Stephan Krehl in Leipzig. Nr. 220.
- Mythologie, Germanische**, von Dr. Eugen Mogk, Prof. a. d. Universität Leipzig. Nr. 15.
- **Griechische u. römische**, von Prof. Dr. Herm. Steuding, Rektor des Gymnas. in Schneeberg. Nr. 27.
- Nadelhölzer, Die**, von Dr. F. W. Negeer, Prof. an der Königl. Forstakademie zu Tharandt. Mit 85 Abbildungen, 5 Tabellen und 3 Karten. Nr. 355.
- Nahrungsmittel. Ernährung u. Nahrungsmittel** v. Oberstabsarzt Prof. S. Fischhoff in Berlin. Mit 4 Abbildungen. Nr. 464.
- Nautik. Kurzer Abriß d. täglich an Bord von Handelsschiffen angew. Theils d. Schiffabrtstunde.** Von Dr. Franz Schulze, Dir. d. Navigationschule zu Lübeck. Mit 56 Abbildgn. Nr. 84.
- Neugriechisch-deutsches Gesprächsbuch** mit besond. Berücksichtigung d. Umgangssprache v. Dr. Johannes Kaltschunakis, Doz. am Seminar für orient. Sprache in Berlin. Nr. 587.
- Neunzehntes Jahrhundert. Geschichte des 19. Jahrhunderts** von Oskar Jäger, o. Honorarprof. a. d. Univ. Bonn. 1. Bdeh.: 1800—1852. Nr. 216.
- 2. Bändchen: 1853 bis Ende des Jahrhunderts. Nr. 217.
- Neuwestamentliche Zeitgeschichte** von Lic. Dr. W. Staerk, Prof. a. der Univ. in Jena. I: Der historische u. kulturgeschichtl. Hintergrund d. Archaisentums. Nr. 3 Karten. Nr. 325.
- II: Die Religion d. Judentums im Zeitalter des Hellenismus und der Römerherrschaft. Mit 1 Planstzge. Nr. 326.
- Nibelunge Nöt, Der**, in Auswahl und mittelhochdeutsche Grammatik mit kurzem Wörterb. v. Dr. W. Golther, Prof. an der Univ. Rostod. Nr. 1.
- Nordische Literaturgeschichte I: Die isländ. u. norweg. Literatur des Mittelalters** v. Dr. Wolfg. Golther, Prof. an der Universität Rostod. Nr. 254.
- Nutzpflanzen** von Prof. Dr. F. Behrens, Vorst. d. Großherzogl. landwirthschaftl. Versuchsanst. Angermünde. Mit 53 Figuren. Nr. 123.
- Ele. Die Fette u. Die jowie b. Seifen- u. Kerzenfabrikation u. d. Harze, Lade, Firnisse** mit ihren wichtigsten Salzlösungen von Dr. Karl Braun in Berlin. I: Einführung in d. Chemie, Beschreibung einiger Salze u. der Fette und Ele. Nr. 335.
- Ele und Niesstoffs, Atherische**, von Dr. F. Rochussen in Wittich. Mit 9 Abbildungen. Nr. 446.
- Optik. Einführung in d. geometrische Optik** von Dr. W. Hinrichs in Wilmersdorf-Berlin. Nr. 532.
- Orientalische Literaturen. Die Literaturen des Orients** von Dr. M. Haberlandt, Privatdoz. an d. Universität Wien. I: Die Literaturen Ostasiens und Judiens. Nr. 162.

- Orientalische Literaturen.** Die Literaturen des Orients von Dr. M. Haberlandt, Privatdoz an d. Universität Wien. II: Die Literaturen d. Hebr., Semiten und Türken. Nr. 163.
- Die christlichen Literaturen des Orients von Dr. Ant. Baumstark. I: Einleitg. — Das christl.-aramäische u. d. kopt. Schrifttum. Nr. 527.
- II: Das christlich-arabische und das äthiopische Schrifttum. — Das christliche Schrifttum der Armenier und Georgier. Nr. 528.
- Oriensnamen im Deutschen,** Die, ihre Entwicklung u. ihre Herkunft von Dr. Rudolf Kleinpaul in Leipzig-Gohlis. Nr. 573.
- Ostafrika.** Die deutschen Kolonien III: Ostafrika von Prof. Dr. K. Dove. Mit 16 Taf. u. 1 lithogr. Karte. Nr. 567.
- Osterreich.** Osterreichische Geschichte von Prof. Dr. Franz v. Krönes, neuh. von Dr. Karl Uhlitz, Prof. a. d. Univ. Graz. I: Von d. Urzeit b. 3. Tode König Albrechts II. (1439). Mit 11 Stammtaf. Nr. 104.
- II: Vom Tode König Albrechts II. bis 3. Weiff. Frieden (1440—1648). Mit 3 Stammtafeln. Nr. 105.
- Landeskunde v. Osterreich-Ungarn von Dr. Alfred Grund, Prof. an d. Universität Prag. Mit 10 Textillustrationen u. 1 Karte. Nr. 244.
- Ovidius Naso,** Die Metamorphosen des. In Auswahl mit einer Einleit. u. Anmerk. herausgeg. v. Dr. Jul. Ziehen in Frankfurt a. M. Nr. 442.
- Pädagogik im Grundriß** von Professor Dr. W. Rein, Direktor d. Pädagog. Seminars a. d. Univ. Jena. Nr. 12
- **Geschichte der,** von Oberlehrer Dr. G. Weimer in Wiesbaden. Nr. 145.
- Paläogeographie.** Geolog. Geschichte der Meere und Festländer von Dr. Franz Kosjmat in Wien. Mit 6 Karten. Nr. 406.
- Paläoklimatologie** von Dr. Wilh. H. Ebdardt i. Weilburg (Lahn). Nr. 482.
- Paläontologie** von Dr. Rud. Soernes, Professor an der Universität Graz. Mit 87 Abbildungen. Nr. 95.
- und **Abstammungslehre** von Dr. Karl Diemer, Prof. an der Univerf. Wien. Mit 9 Abbild. Nr. 460.
- Palästina.** Landes- und Volkskunde Palästinas von Lic. Dr. Gustav Höblicher in Halle. Mit 8 Wulbildern und 1 Karte. Nr. 845.
- Parallelperspektive.** Rechtswinklige u. schiefwinklige Axonometrie v. Prof. J. Bonderlunn in Münster. Mit 121 Figuren. Nr. 260.
- Personennamen,** Die deutschen, v. Dr. Rud. Kleinpaul in Leipzig. Nr. 422.
- Peru.** Die Cordillierenstaaten von Dr. Wilhelm Sievers, Prof. an der Universität Gießen. I: Einleitung, Bolivia und Peru. Mit 16 Tafeln u. 1 lith. Karte. Nr. 652.
- Petrographie** v. Dr. W. Brubns, Prof. an der Bergakademie Clausthal. Mit 15 Abbildungen. Nr. 173.
- Pflanze,** Die, ihr Bau und ihr Leben von Prof. Dr. E. Dennert. Mit 96 Abbildungen. Nr. 44.
- Pflanzenbaulehre.** Ackerbau- und Pflanzenbaulehre von Dr. Paul Ruppert in Eisen u. Ernst Langenbeck in Groß-Lichterfelde. Nr. 232.
- Pflanzenbiologie** v. Dr. W. Nigula, Professor an d. Forstakademie Eisenach. I: Allgemeine Biologie. Mit 43 Abbildungen. Nr. 127.
- Pflanzenernährung.** Agrikulturchemie I: Pflanzenernährung v. Dr. Karl Grauer. Nr. 329.
- Pflanzengeographie** von Professor Dr. Ludwig Diels in Marburg (Hessen). Nr. 389.
- Pflanzenkrankheiten** von Dr. Werner Friedr. Bruch, Privatdoz. i. Gießen. Mit 1 farb. Tafel und 45 Abbildgn. Nr. 310.
- Pflanzenmorphologie.** Morphologie u. Organographie d. Pflanzen von Prof. Dr. W. Nordhausen in Kiel. Mit 123 Abbildungen. Nr. 141.
- Pflanzenphysiologie** von Dr. Adolf Hansen, Prof. an der Universität Gießen. Mit 43 Abbild. Nr. 591.
- Pflanzenreichs,** Die Stämme des, von Privatdoz. Dr. Rob. Pilger, Kustos am Kgl. Botan. Garten in Berlin-Dahlem. Mit 22 Abb. Nr. 485.
- Pflanzenwelt,** Die, der Gewässer von Dr. W. Nigula, Prof. a. b. Forstf. Eisenach. Mit 50 Abb. Nr. 158.
- Pflanzenzellenlehre.** Zellenlehre und Anatomie der Pflanzen von Prof. Dr. G. Wiehe in Leipzig. Mit 79 Abbildungen. Nr. 556.

**Pharmakognosie.** Von Apotheker F. Schmittbener, *Missl. a. Botan. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.* Nr. 251.

**Pharmazeutische Chemie** von Privatdozent Dr. E. Mannheim in Bonn. 4 Bändchen. Nr. 543/44, 588, 682.

**Philologie, Geschichte d. Klassischen,** v. Dr. Wilh. Kroll, ord. Prof. a. d. Univ. Münster in Westf. Nr. 367.

**Philosophie, Einführung in die,** von Dr. Max Wentzler, Professor an der Universität Bonn. Nr. 281.

**Philosophie, Geschichte d., IV: Neuere Philosophie bis Kant** von Dr. V. Rauch, Professor an der Universität Jena. Nr. 394.

— **V: Immanuel Kant** von Dr. Bruno Rauch, Professor an d. Universität Jena. Nr. 536.

— **VI: Die Philosophie im ersten Drittel des 19. Jahrhunderts** von Arthur Drews, Prof. der Philosophie an der Techn. Hochschule in Karlsruhe. Nr. 571.

— **Hauptprobleme der,** v. Dr. Georg Simmel, Professor an der Universität Berlin. Nr. 500.

— **Psychologie und Logik** zur Einf. in d. Philosophie von Prof. Dr. Th. Eisenhans. Mit 13 Fig. Nr. 14.

**Photographie, Die.** Von H. Kessler, Prof. an d. k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien. Mit 3 Taf. und 42 Abbild. Nr. 94.

**Physik, Theoretische,** von Dr. Gustav Jäger, Prof. der Physik an der Techn. Hochschule in Wien. I. Teil: Mechanik und Akustik. Mit 24 Abbildungen. Nr. 76.

— II. Teil: Licht u. Wärme. Mit 47 Abbildungen. Nr. 77.

— III. Teil: Elektrizität u. Magnetismus. Mit 33 Abbild. Nr. 78.

— IV. Teil: Elektromagnet. Lichttheorie und Elektronik. Mit 21 Fig. Nr. 374.

**Physik, Geschichte der,** von Prof. A. Kistner in Birkheim a. M. I: Die Physik bis Newton. Mit 13 Fig. Nr. 293.

— II: Die Physik von Newton bis z. Gegenwart. Mit 3 Fig. Nr. 294.

**Physikalisch-Chemische Rechenaufgaben** von Prof. Dr. R. Abegg und Privatdozent Dr. D. Cadur, beide an der Univ. Breslau. Nr. 445.

**Physikalische Aufgabenammlung** von G. Mahler, Prof. der Mathematik u. Physik am Gymnasium in Ulm. Mit den Resultaten. Nr. 243.

— **Formelsammlung** von G. Mahler, Professor am Gymnasium in Ulm. Mit 65 Figuren. Nr. 136.

— **Messungsmethoden** von Dr. Wilh. Bahrdt, Oberlehrer an der Oberrealschule in Groß-Lichterfelde. Mit 49 Figuren. Nr. 301.

— **Tabellen** v. Dr. A. Leid, Oberlehrer an der Comeniuschule zu Berlin-Schöneberg. Nr. 650.

**Physiologische Chemie** von Dr. med. A. Lehmann in Berlin. I: Assimilation. Mit 2 Tafeln. Nr. 240.

— II: Dissimilation. Mit 1 Taf. Nr. 241.

**Physische Geographie** von Dr. Siegm. Günther, Prof. an der Königl. Techn. Hochschule in München. Mit 32 Abbildungen. Nr. 26.

**Physische Meereskunde** von Prof. Dr. Gerh. Schott, Abteilungsdir. b. d. Deutsch. Seewarte in Hamburg. Nr. 39 Abb. im Text u. 8 Taf. Nr. 112.

**Pflanzl., Die.** Eine Einführung in die Kenntnis ihrer Formenreihen von Prof. Dr. G. Lindau in Berlin. Mit 10 Figurengruppen i. Text. Nr. 574.

— **Spalt- und Schleimpflanzl.** Eine Einführung in ihre Kenntnis von Prof. Dr. Gustav Lindau,ustos am Königl. Botanischen Museum und Privatdozent der Botanik an der Universität Berlin. Mit 11 Abbildungen. Nr. 642.

**Planetenystem. Astronomie** (Größe, Bewegung u. Entfernung d. Himmelskörper) von A. F. Möbius, neu bearb. von Dr. Fern. Koblitz, Prof. a. d. Univ. Kiel. I: Das Planetenystem. Mit 33 Abbild. Nr. 11.

**Plankton, Das, des Meeres** von Dr. G. Süssman in Wien. Mit vielen Abbildungen. Nr. 675.

**Plastik, Die, des Abendlandes** von Dr. Hans Stegmann, Direktor des Bayer. Nationalmuseums in München. Mit 23 Tafeln. Nr. 116.

— **Die, seit Beginn des 19. Jahrhunderts** von A. Heilmeyer in München. Mit 41 Vorkbildern. Nr. 321.

**Plattdeutsche Mundarten** von Dr. Sub. Grimm, Professor an der Universität Münster i. W. Nr. 461.

- Poetik, Deutsche**, v. Dr. K. Borinski, Prof. a. d. Univ. München. Nr. 40.
- Polarlicht. Erdmagnetismus, Erdstrom u. Polarlicht** von Dr. A. Hippoldt, Mitglied des kgl. Preuß. Meteorolog. Instituts zu Potsdam. Mit 7 Taf. u. 16 Figuren. Nr. 175.
- Polnische Geschichte** von Dr. Clemens Brandenburger in Posen. Nr. 338.
- Pommern. Landeskunde** von Pommern von Dr. W. Deede, Prof. an der Universität Freiburg i. B. Mit 10 Abb. und Karten im Text und 1 Karte in Lithographie. Nr. 575.
- Portugiesische Geschichte** v. Dr. Gustav Dierds in Berlin-Steglitz. Nr. 622.
- Portugiesische Literaturgeschichte** von Dr. Karl von Reinhardtsoetner, Professor an der kgl. Techn. Hochschule München. Nr. 213.
- Posamentiererei. Textil-Industrie II: Weberei, Wirterei, Posamentiererei, Seiden- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation** v. Prof. Max Gürtler, Geh. Regierungsrat im kgl. Landesgewerbeamt zu Berlin. Mit 29 Fig. Nr. 185.
- Postrecht** von Dr. Alfred Wolke, Postinspektor in Bonn. Nr. 425.
- Preßluftwerkzeuge, Die**, von Dipl.-Ing. W. Altis, Oberlehrer an der kgl. Techn. Schule in Straßburg. Mit 82 Figuren. Nr. 493.
- Preussische Geschichte. Brandenburgisch-Preussische Geschichte** v. Prof. Dr. M. Thamm, Direktor v. Kaiser Wilhelms-Gymnasiums in Montabaur. Nr. 600.
- Preussisches Staatsrecht** von Dr. Fritz Cieser-Somlo, Prof. an der Univ. Bonn. 2 Teile. Nr. 298, 299.
- Psychiatrie, Forensische**, von Professor Dr. W. Wegandt, Dir. der Irrenanstalt Friedrichsberg in Hamburg. 2 Bänden. Nr. 410 und 411.
- Psychologie und Logik zur Einführung** in d. Philologie v. Prof. Dr. Th. Eisenhans. Mit 13 Fig. Nr. 14.
- Psychophysik, Grundriß** der, v. Prof. Dr. G. F. Lipps in Zürich. Mit 3 Figuren. Nr. 98.
- Pumpen, Druckwasser- und Druckluft-Anlagen.** Ein kurzer Überblick von Dipl.-Ing. Rudolf Vogdt, Regierungsbaumeister a. D. in Aachen. Mit 87 Abbildungen. Nr. 290.
- Quellenkunde d. deutschen Geschichte** von Dr. Carl Jacob, Prof. an der Universität Tübingen. 1. Band. Nr. 279.
- Radioaktivität** von Dipl.-Ing. Wihl. Frommel. Mit 21 Abbildungen. Nr. 317.
- Rechnen, Das, in der Technik** u. seine Hilfsmittel (Rechenstieber, Rechentafeln, Rechenmaschinen usw.) von Ing. Joh. Eug. Mayer in Freiburg i. Br. Mit 30 Abbild. Nr. 405.
- **Kaufmännisches**, von Professor Richard Just, Oberlehrer an der Öffentlichen Handelslehranstalt der Dresdener Kaufmannschaft. I. II. III. Nr. 139, 140, 187.
- Recht des Bürgerlichen Gesetzbuchs.** Erstes Buch: Allg. Teil. I: Einleitung — Lehre v. d. Personen u. v. d. Sachen v. Dr. B. Dertmann, Prof. a. d. Univ. Erlangen. Nr. 447.
- II: Erwerb u. Verlust, Geltendmachung u. Schutz der Rechte von Dr. Paul Dertmann, Professor an der Universität Erlangen. Nr. 448.
- Zweites Buch: Schuldrecht. I. Abtheilung: Allgemeine Lehren von Dr. Paul Dertmann, Professor an der Universität Erlangen. Nr. 323.
- II. Abt.: Die einzelnen Schuldverhältnisse v. Dr. Paul Dertmann, Prof. an der Universität Erlangen. Nr. 324.
- Drittes Buch: Sachenrecht von Dr. F. Krehschmar, Oberlandesgerichtsrat in Dresden. I: Allgem. Lehren. Besitz und Eigentum. Nr. 480.
- II: Begrenzte Rechte. Nr. 481.
- Viertes Buch: Familienrecht von Dr. Heinrich Tige, Professor an der Universität Göttingen. Nr. 305.
- Fünftes Buch: Erbrecht von Dr. Wilhelm von Blume, ord. Prof. der Rechte an der Universität Tübingen. I. Abtheilung: Einleitung. — Die Grundlagen des Erbrechts. Nr. 659.
- II. Abtheilung: Die Nachlassbeistigten. Mit 23 Figuren. Nr. 660.
- Recht der Versicherungsunternehmungen, Das**, von Regierungsrat a. D. Dr. jur. K. Leibl, erstem Direktor der Nürnberger Lebensversicherungsbank, früher Mitglied des Kaiserlichen Aufsichtsamts für Privatversicherung. Nr. 635.

**Rechtsschutz, Der internationale ge-  
werbliche, von F. Neuberger, Kaiserl.  
Regierungsrat, Mitglied d. Kaiserl.  
Patentamts zu Berlin. Nr. 271.**

**Rechtswissenschaft, Einführung in  
die, von Dr. Theodor Sternberg  
in Berlin. I: Methoden- und  
Quellenlehre. Nr. 169.**

— II: Das Schem. Nr. 170.

**Redelehre, Deutsche, v. Hans Probst,  
Gymnasialprof. in Bamberg. Nr. 61.**

**Redefchrift siehe: Stenographie.**

**Reichsfinanzen, Die Entwicklung der,  
von Präsident Dr. R. van der  
Borgh in Berlin. Nr. 427.**

**Religion, Die Entwicklung der christ-  
lichen, innerhalb des Neuen Testa-  
ments von Professor Dr. Lic.  
Carl Clemen. Nr. 388.**

**Religion, Die, des Judentums im  
Zeitalter des Hellenismus u. der  
Römerherrschaft von Lic. Dr. W.  
Staerk (Neutestamentliche Zeit-  
geschichte II.) Mit einer Plan-  
tafel. Nr. 326.**

**Religionen der Naturvölker, Die,  
von Dr. Th. Achelis, Professor in  
Bremen. Nr. 449.**

**Religionswissenschaft, Abriß der ver-  
gleichenden, von Professor Dr.  
Th. Achelis in Bremen. Nr. 208.**

**Renaissance. Die Kultur der Re-  
naissance. Gesittung, Forschung,  
Dichtung v. Dr. Robert F. Arnold,  
Prof. an der Universität Wien.  
Nr. 189.**

**Reptilien. Das Tierreich III: Rep-  
tilien und Amphibien. Von Dr.  
Franz Werner, Prof. a. d. Univ. er.  
Wien. Mit 48 Abb. Nr. 383.**

**Rheinprovinz, Landeskunde der, von  
Dr. W. Steinede, Direktor d. Real-  
gymnasiums in Essen. Mit 9 Abb.,  
3 Karten und 1 Karte. Nr. 308.**

**Richtstoffe. Atherische Ste und  
Richtstoffe von Dr. F. Rochussen in  
Miltitz. Mit 9 Abb. Nr. 446.**

**Roman. Geschichte des deutschen  
Romans von Dr. Heilm. Wielke.  
Nr. 229.**

**Romanische Sprachwissenschaft von  
Dr. Adolf Zauner, Prof. a. d. Univ.  
Graz. 2 Bände. Nr. 128, 250.**

**Römische Altertumskunde von Dr. Leo  
Bloch in Wien. Mit 8 Rollbildern.  
Nr. 45.**

**Römische Geschichte von Realgym-  
nasial-Direktor Dr. Jul. Koch in  
Grunewald. 2 Bdn. (I: Königs-  
zeit und Republik. II: Die Kaiser-  
zeit bis zum Untergang des West-  
römischen Reiches.) Nr. 19 u. 677.**

**Römische Literaturgeschichte von Dr.  
Herm. Joachim in Hamburg. Nr. 52.**

**Römische und griechische Mythologie  
von Professor Dr. Hermann Steu-  
ding, Rektor des Gymnasiums in  
Schneeberg. Nr. 27.**

**Römische Rechtsgeschichte von Dr.  
Robert von Mayr, Prof. an der  
Deutschen Univ. Prag. 1. Buch:  
Die Zeit d. Volksrechtes. 1. Hälfte:  
Das öffentliche Recht. Nr. 577.**

— 2. Hälfte: Das Privatrecht. Nr. 578.

— 2. Buch: Die Zeit des Amts-  
und Verkehrsrechtes. 1. Hälfte:  
Das öffentliche Recht. Nr. 645.

— 2. Hälfte: Das Privatrecht I.  
Nr. 646.

— 2. Hälfte: Das Privatrecht II.  
Nr. 647.

**Rusland. Russische Geschichte von  
Dr. Wilh. Keeb, Oberlehrer am  
Ostergymnasium in Mainz. Nr. 4.**

**Landeskunde des Europäischen  
Ruslands nebst Finnlands von  
Professor Dr. A. Philippson in  
Halle a. S. Nr. 359.**

**Russisch-Deutsches Gesprächsbuch von  
Dr. Erich Berner, Professor an  
der Universität München. Nr. 68.**

**Russische Grammatik von Dr. Erich  
Berner, Professor an der Uni-  
versität München. Nr. 66.**

**Russische Handelskorrespondenz von  
Dr. Theodor von Karawajsh in  
Leipzig. Nr. 315.**

**Russisches Lesebuch mit Glossar von  
Dr. Erich Berner, Professor an  
der Universität München. Nr. 67.**

**Russische Literatur von Dr. Erich  
Boehme, Lektor a. d. Handelshoch-  
schule Berlin. I. Teil: Auswahl mo-  
derner Prosa u. Poëtie mit aus-  
führlichen Anmerkungen u. Akzent-  
bezeichnung. Nr. 403.**

— II. Teil: Всеволод Гаршин,  
Разсказы. Mit Anmerkungen und  
Akzentbezeichnungen. Nr. 404.

**Russische Literaturgeschichte von Dr.  
Georg Polonstij in München.  
Nr. 166.**

- Russisches Vokabelbuch, Kleines, von Dr. Erich Boehme, Lektor an der Handelshochschule Berlin. Nr. 475.
- Sachenrecht. Recht d. Bürgerl. Gesetzbuches. Drittes Buch: Sachenrecht von Dr. F. Krehschmar, Oberlandesgerichtsrat i. Dresden. I: Allgemeine Lehren. Besitz u. Eigentum. — II: Begrenzte Rechte. Nr. 480. 481.
- Sachs. Hans. Ausgewählt u. erläutert v. Prof. Dr. Julius Sahr. Nr. 24.
- Sachsen. Sächsische Geschichte v. Prof. Otto Kammel, Rektor d. Nikolai-Gymnasiums zu Leipzig. Nr. 100.
- Landeskunde des Königreichs Sachsen v. Dr. F. Ziemrich, Oberlehrer am Realgymnas. in Plauen. Mit 12 Abbildungen u. 1 Karte. Nr. 258.
- Säugetiere. Das Tierreich I: Säugetiere von Oberstudienrat Prof. Dr. Kurt Lampert, Vorsteher des Kgl. Naturalienkabinetts in Stuttgart. Mit 15 Abbildungen. Nr. 282.
- Schattenkonstruktionen von Professor F. Bunderlin in Münster. Mit 114 Figuren. Nr. 236.
- Schiffs- und Küstenartillerie bis zur Gegenwart, Die Entwicklung der, von Korvettenkapitän Günina. Mit Abbild. und Tabellen. Nr. 606.
- Schleswig-Holstein. Landeskunde von Schleswig-Holstein, Helgoland u. der freien und Hansestadt Hamburg von Dr. Paul Hambruch, Abteilungsleiter am Museum für Völkertunde in Hamburg. Mit Abb., Plänen, Profilen und 1 Karte in Lithographie. Nr. 563.
- Schleusenbau. Kanal- u. Schleusenbau von Regierungsbaumeister Otto Rappold in Stuttgart. Mit 78 Abbildungen. Nr. 585.
- Schmalspurbahnen (Klein-, Arbeits- u. Feldbahnen) v. Dipl.-Ing. Aug. Boshart in Rürnberg. Mit 99 Abbildungen. Nr. 524.
- Schmaroger und Schmarogertum in der Tierwelt. Erste Einführung in die tierische Schmarogertunde von Dr. Franz v. Wagner, a. o. Prof. a. d. Univ. Graz. Mit 67 Abbildgn. Nr. 151.
- Schreiner-Arbeiten. Tischler- (Schreiner-) Arbeiten I: Materialien, Handwerkszeuge, Maschinen, Einzelverbindungen, Fußböden, Fenster, Fensterladen, Treppen, Möbire von Prof. G. Viehweger, Architekt in Köln. Mit 628 Fig. auf 75 Tafeln. Nr. 502.
- Schuldrecht. Recht des Bürgerl. Gesetzbuches. Zweites Buch: Schuldrecht. I. Abteilung: Allgemeine Lehren von Dr. Paul Dertmann, Prof. a. d. Univ. Erlangen. Nr. 323. — II. Abteilung: Die einzelnen Schuldverhältnisse von Dr. Paul Dertmann, Professor a. d. Universität Erlangen. Nr. 324.
- Schule, die deutsche, im Auslande von Hans Amthelm, Seminar-Oberlehrer in Rheyt. Nr. 259.
- Schulhaus. Die Baukunst des Schulhauses von Prof. Dr.-Ing. Ernst Bettelein in Darmstadt. I: Das Schulhaus. Mit 38 Abbild. II: Die Schulräume — Die Nebenanlagen. Mit 31 Abbild. Nr. 443 und 444.
- Schulpraxis. Methodik d. Volksschule von Dr. R. Seyfert, Seminardirektor in Zschopau. Nr. 50.
- Schweiß- und Schneidversahren, Das autogene, von Ingenieur Hans Nieze in Kiel. Mit 30 Fig. Nr. 499.
- Schweis. Schweizerische Geschichte von Dr. R. Dändliker, Professor an der Universität Zürich. Nr. 188. — Landeskunde der Schweiz von Prof. Dr. G. Waller in Bern. Mit 16 Abb. und 1 Karte. Nr. 398.
- Schwimmanstalten. Öffentl. Bades- und Schwimmanstalten von Dr. Karl Wolff, Stadt-Oberbaurat in Hannover. Mit 50 Fig. Nr. 380.
- Seemacht, Die, in der deutschen Geschichte von Wirl. Admiralitätsrat Dr. Ernst von Halle, Professor an der Universität Berlin. Nr. 370.
- Seerecht, Das deutsche, von Dr. Otto Brandis, Oberlandesgerichtsrat in Hamburg. I: Allgemeine Lehren: Personen und Sachen des Seerechts. Nr. 386. — II: Die einzelnen seerechtlichen Schuldverhältnisse: Verträge des Seerechts und außervertragliche Haftung. Nr. 387.

- Seifenfabrikation, Die, die Seifenanalyse und d. Kerzenfabrikation** v. Dr. Karl Braun in Berlin. (Die Setze u. Ole II.) Mit 25 Abbildg. Nr. 336.
- Semitische Sprachwissenschaft** von Dr. C. Brodelmann, Professor an der Univ. Königsberg. Nr. 291.
- Serbokroatische Grammatik** von Dr. Vladimir I. orović, Bibliothekar des bosn.-herzegow. Landesmuseums in Sarajevo (Bosnien). Nr. 638.
- Silikate. Industrie der Silikate, der künstlichen Bausteine und des Mörtels** von Dr. Gustav Rauter in Charlottenburg. I: Glas u. keramische Industrie. W. 12 Taf. Nr. 233.  
— II: Die Industrie der künstlichen Bausteine und des Mörtels. Mit 12 Tafeln. Nr. 234.
- Simplicius Simplicissimus** von Hans Jakob Christophel v. Grimmelshausen. In Auswahl herausgeg. von Prof. Dr. F. Bobertag, Dozent an der Universität Breslau. Nr. 138.
- Standinavien, Landeskunde von**, (Schweden, Norwegen u. Dänemark) von Heinrich Kerp, Kreis-Inspektors in Kreuzburg. Mit 11 Abb. und 1 Karte. Nr. 202.
- Slavische Literaturgeschichte** von Dr. Josef Karásej in Wien. I: Ältere Literatur bis zur Wiedergeburt. Nr. 277.  
— II: Das 19. Jahrh. Nr. 278.
- Soziale Frage. Die Entwicklung der sozialen Frage** von Professor Dr. Ferdin. Tönnies. Nr. 353.
- Sozialversicherung** von Prof. Dr. Alfred Wanez in Berlin. Nr. 267.
- Soziologie** von Prof. Dr. Thomas Wshels in Bremen. Nr. 101.
- Spalt- und Schleimpilze. Eine Einführung in ihre Kenntnis** von Prof. Dr. Gustav Lindau, Kurator am Kgl. Botanischen Museum und Privatdozent der Botanik an der Universität Berlin. Mit 11 Abbildungen. Nr. 642.
- Spanien. Spanische Geschichte** von Dr. Gustav Diercks. Nr. 266.  
— **Landeskunde der Iberischen Halbinsel** v. Dr. Fritz Regel, Prof. an der Univ. Würzburg. Mit 8 Kartchen und 8 Abbild. im Text und 1 Karte in Farbendruck. Nr. 235.
- Spanische Handelskorrespondenz** von Dr. Alfredo Nadal de Maricguren. Nr. 295.
- Spanische Literaturgeschichte** v. Dr. Rud. Beer, Wien. I. II. Nr. 167, 168.
- Speicher, Industrielle und gewerbliche Bauten (Speicher, Lagerhäuser u. Fabriken)** v. Architekt Heinr. Salzmann in Düsseldorf. II: Speicher u. Lagerhäuser. Mit 123 Fig. Nr. 512.
- Spinnerei. Textilindustrie I: Spinnerei und Zwirnerei** von Prof. Max Gürtler, Geh. Regierungsrat im Königl. Landesgewerbeamt zu Berlin. Mit 39 Figuren. Nr. 184.
- Spinnfabrikation. Textilindustrie II: Weberei, Wirkerei, Koramentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikat. u. Filzfabrikation** von Prof. Max Gürtler, Geh. Regierungsrat im Kgl. Landesgewerbeamt zu Berlin. Mit 29 Fig. Nr. 185.
- Spruchdichtung. Walthar** von der Rogelweide mit Auswahl aus Minnesang und Spruchdichtung. Mit Anmerkgn. u. einem Wörterbuch v. Otto Günther, Prof. a. d. Oberrealschule u. an der Technischen Hochschule in Stuttgart Nr. 23.
- Staatslehre, Allgemeine**, von Dr. Hermann Rehm, Prof. a. d. Universität Straßburg i. E. Nr. 358.
- Staatsrecht, Allgemeines**, von Dr. Julius Hatjshel, Prof. d. Rechte an der Universität Göttingen. 3 Bändchen. Nr. 415—417.
- Staatsrecht, Preussisches**, von Dr. Fritz Stier-Comlo, Prof. a. d. Universität Bonn. 2 Teile. Nr. 298, 299.
- Stadt, Die deutsche, und ihre Verwaltung. Eine Einführung in die Kommunalpolitik der Gegenwart.** Herausgegeben von Dr. Otto Woff, Beigeordn. der Stadt Düsseldorf I: Verfassung und Verwaltung im allgemeinen; Finanzen u. Steuern; Bildungs- und Kunstpflege; Gesundheitspflege. Nr. 617.  
— II: Wirtschafts- u. Sozialpolitik. Nr. 662.  
— III: Technik: Städtebau, Tief- u. Hochbau. Mit 48 Abbildungen. Nr. 663.
- Stammeskunde, Deutsche**, von Dr. Rudolf Much, a. o. Prof. a. d. Univ. Wien. W. 2 Kart. u. 2 Taf. Nr. 126.

Statik von W. Hauber, Dipl.-Ing.  
I. Teil: Die Grundlehren der Statik starrer Körper. Mit 82 Fig. Nr. 178.

— II. Teil: Angewandte Statik. Mit 61 Figuren. Nr. 179.

— Graphische, mit besond. Berücksichtigung der Einflusslinien von Kgl. Oberlehrer Dipl.-Ing. Otto Gentel in Kendsburg. 1. Teil. Mit 121 Fig. Nr. 603.

Steinhauerarbeiten. Maurer- und Steinhauerarbeiten von Prof. Dr. phil. und Dr.-Ing. Eduard Schmitt in Darmstadt. 3 Bändchen. Mit vielen Abbildungen. Nr. 419—421.

Stellwerke, Die mechanischen der Eisenbahnen, von E. Scheibner, Kgl. Oberbaurat a. D. in Berlin. I: Signale und deren Anordnung. Selbständige mechanische Stellwerke. Mit 38 Abbild. Nr. 674.

Stenographie. Geschichte der Stenographie von Dr. Arthur Wenz in Königsberg i. Pr. Nr. 501.

Stenographie u. d. System v. F. X. Gabelberger von Dr. Albert Schramm, Landesamtsassessor in Dresden. Nr. 246.

— Die Handschrift des Gabelberger'schen Systems von Dr. Albert Schramm, Landesamtsassessor in Dresden. Nr. 368.

Stenographie. Lehrbuch d. Vereinfachten Deutschen Stenographie (Einig.-System Stolze-Schrey) nebst Schlüssel, Vefestücken u. einem Anhang von Professor Dr. Amiel, Oberlehrer des Kadettenkorps in Richterfelde. Nr. 86.

— Handschrift. Lehrbuch der Handschrift d. Systems Stolze-Schrey nebst Kürzungsbeisp., Vefestücken, Schlüssel und einer Anleitung zur Steigerung der stenographischen Fertigkeit von Heinrich Dröse, amtl. bad. Landtagsstenograph in Karlsruhe (W.). Nr. 494.

Stereochemie von Dr. E. Webedind, Prof. an der Universität Tübingen. Mit 34 Abbildungen. Nr. 201.

Stereometrie von Dr. R. Glafer in Stuttgart. Mit 66 Figuren. Nr. 97.

Sternsystem. Astronomie. Größe, Bewegung u. Entfernung d. Himmelskörper v. A. F. Möbius, neu bearb. v. Dr. Herm. Kobold, Prof. a. d. Univerf. Kiel. II: Kometen, Meteore u. das Sternsystem. Nr. 15 Fig. u. 2 Sternarten. Nr. 529.

Steuersysteme des Auslandes, Die, v. Geh. Oberfinanzrat D. Schwarz in Berlin. Nr. 426.

Stilkunde v. Prof. Karl Otto Hartmann in Stuttgart. Mit 7 Vollbild. u. 195 Textillustrationen. Nr. 80.

Stöchiometrische Aufgabensammlung von Dr. Wilh. Bahrdt, Oberl. an d. Oberrealschule in Groß-Lichterfelde. Mit den Resultaten. Nr. 452.

Straßenbahnen von Dipl.-Ing. Aug. Boshart in Nürnberg. Mit 72 Abbildungen. Nr. 559.

Strategie von Köfler, Major im Kgl. Sächf. Kriegsmin. i. Dresd. Nr. 505.

Ströme und Spannungen in Starkstromnetzen v. Jof. Herzog, Dipl.-Elektroing. in Budapest u. Clarence Feldmann, Prof. d. Elektrotechnik in Delft. Mit 68 Abb. Nr. 456.

Südamerika. Geschichte Südamerikas von Dr. Hermann Lufft. I: Das spanische Südamerika (Chile, Argentinien und die kleineren Staaten). Nr. 632.

— II: Das portugiesische Südamerika (Brasilien). Nr. 672.

Südseegebiet. Die deutschen Kolonien II: Das Südseegebiet und Karainfchon v. Prof. Dr. R. Dove. Nr. 16 Taf. u. 1 lith. Karte. Nr. 520.

Südwestafrika. Die deutschen Kolonien. IV: Südwestafrika von Prof. Dr. R. Dove Mit 16 Tafeln und 1 lithogr. Karte. Nr. 637.

Talmud. Die Entstehung des Talmuds von Dr. E. Funk in Bostowik. Nr. 479.

Talmudproben von Dr. E. Funk in Bostowik. Nr. 533.

Technik. Das Rechnen in der Technik und seine Hilfsmittel (Rechnerschieber, Rechentafeln, Rechenmaschinen usw.) von Ing. Joh. Eug. Mayer in Freiburg i. Br. Mit 30 Abbild. Nr. 405.

Technisch-Chemische Analyse von Dr. G. Lunge, Prof. a. d. Eidgenöss. Polytechn. Schule in Zürich. Mit 16 Abbildungen. Nr. 195.

**Technische Tabellen und Formeln** von Dr.-Ing. W. Müller, Dipl.-Ing. am Kgl. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde. Mit 106 Figuren. Nr. 579.

**Technisches Wörterbuch**, enthaltend die wichtigsten Ausdrücke b. Maschinenbaues, Schiffbaues u. d. Elektrotechnik von Erich Krebs in Berlin.

I. Teil: Dtsch.-Engl. Nr. 395.

— II. Teil: Engl.-Dtsch. Nr. 396.

— III. Teil: Dtsch.-Franz. Nr. 453.

— IV. Teil: Franz.-Dtsch. Nr. 454.

**Technologie, Allgemeine chemische**, v. Dr. Gust. Rauter in Charlottenburg Nr. 113.

— **Mechanische**, v. Geh. Hofrat Prof. A. Lüdicke in Braunschweig. Nr. 340, 341.

**Teerfarbstoffe**, Die, mit bes. Berücksichtigung der synthetisch. Methoden v. Dr. Hans Bucherer, Prof. a. d. Kgl. Techn. Hochschule, Dresd. Nr. 214.

**Telegraphenrecht** v. Postinspektor Dr. jur. Alfred Wolde in Bonn I: Einleitung, Geschichtliche Entwicklung. Die Stellung d. deutsch. Telegraphenweizens im öffentl. Rechte, allgemeiner Teil. Nr. 509.

— II: Die Stellung d. deutsch. Telegraphenweizens im öffentl. Rechte, besonderer Teil. Das Telegraphen-Etatsrecht. Rechtsverhältnis d. Telegraphie z. Publikum. Nr. 510.

**Telegraphie**, Die elektrische, v. Dr. Lud. Kellstab. Mit 19 Fig. Nr. 172.

**Testament**. Die Entstehung des Alten Testaments v. Lic. Dr. W. Saerf, Prof. a. d. Univ. Jena. Nr. 272.

— Die Entstehung des Neuen Testaments v. Prof. Lic. Dr. Carl Clemen in Bonn. Nr. 285.

**Textilindustrie**. I: Spinnerei und Zwirnerei v. Prof. Max Gürtler, Geh. Reg.-Rat im Kgl. Landesgewerbeamt, Berlin. M. 9 Fig. Nr. 184.

— II: Weberei, Wirkerei, Kosamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation v. Prof. M. Gürtler, Geh. Regierungsrat i. Kgl. Landesgewerbeamt zu Berlin. M. 29 Fig. Nr. 185.

— III: Wälderei, Bleiderei, Färberei und ihre Hilfsstoffe von Dr. Wilh. Majot, Prof. a. d. Preuß. höheren Fachschule f. Textilind. in Breslau. Mit 28 Fig. Nr. 186.

**Textiltechnische Untersuchungsmethoden** von Dr. Wilhelm Majot, Professor an der Färberei- u. Appreturschule Krefeld. I: Die Mikroskopie der Textilmaterialien. Mit 92 Figuren. Nr. 673.

**Thermodynamik** (Technische Wärmelehre) v. R. Walther u. M. Röttinger, Dipl.-Ing. M. 54 Fig. Nr. 242.

**Thermodynamik** (Technische Wärmelehre). Die thermodynamischen Grundlagen der Wärmekraft- und Kältemaschinen von M. Röttinger, Dipl.-Ing. in Mannheim. Nr. 2.

**Thüringische Geschichte** v. Dr. Ernst Devrient in Leipzig. Nr. 352.

**Tierbiologie**. Abriss der Biologie der Tiere v. Dr. Heinrich Simitch, Prof. a. d. Univ. Leipzig. I: Entstehung u. Weiterbildung der Tierwelt. — Beziehungen zur organ. Natur. Mit 34 Abbild. Nr. 131.

— II: Beziehungen der Tiere zur organischen Natur. Mit 35 Abbild. Nr. 654.

**Tiere**, **Entwicklungsgeschichte der**, von Dr. Johs. Meisenheimer, Prof. der Zoologie a. d. Universität Jena. I: Furchung, Primitivanlagen, Larven, Formbildung, Embryonalhüllen. Mit 48 Fig. Nr. 378.

— II: Organbildung. Mit 46 Figuren. Nr. 379.

**Tiergeographie** v. Dr. Arnold Jacobi, Professor der Zoologie a. d. Kgl. Forstakademie zu Tharandt. Mit 2 Karten. Nr. 215.

**Tierkunde** von Dr. Franz v. Wagner, Prof. a. d. Universität Graz. Mit 78 Abbildungen. Nr. 60.

**Tierreich**, Das, I: Säugetiere v. Oberstudier. Prof. Dr. Kurt Lambert, Vorst. d. Kgl. Naturalienkabinetts in Stuttgart. M. 15 Abb. Nr. 282.

— III: Reptilien und Amphibien von Dr. Franz Werner, Prof. a. d. Univ. Wien. Mit 48 Abb. Nr. 383.

— IV: Fische von Prof. Dr. Max Rauter in Neapel. Nr. 356.

— V: Insekten von Dr. F. Groß in Neapel (Stazione Zoologica). Mit 56 Abbildungen. Nr. 594.

— VI: Die wirbellosen Tiere von Dr. Ludw. Böhmig, Prof. d. Zool. a. d. Univ. Graz. I: Urtiere, Schwämme, Kesseltiere, Rippenquallen und Würmer. Mit 74 Fig. Nr. 439.

- Tierreich, Das, VI: Die wirbellosen Tiere** von Dr. Ludwig Böhmig, Prof. d. Zool. a. d. Univ. Graz. II: Krebse, Spinnentiere, Laufentfüßer, Weichtiere, Moostiere, Armfüßer, Stachelhäuter und Manteltiere. Nr. 97 Fig. Nr. 440.
- Tierzuchtlehre, Allgemeine und spezielle**, von Dr. Paul Rippert in Eisen. Nr. 228.
- Tischler- (Schreiner-) Arbeiten I: Materialien, Handwerkszeuge, Maschinen, Einzelverbindungen, Fußböden, Fenster, Fensterrahmen, Treppen, Aborte** von Prof. C. Viehweger, Architekt in Wilm. Mit 628 Figuren auf 75 Tafeln. Nr. 502.
- Togo und Kamerun** von Prof. Dr. Karl Dove. Mit 16 Tafeln und einer lithographischen Karte. Nr. 441.
- Toxikologische Chemie von Privatdozent Dr. C. Mannheim in Bonn.** Mit 6 Abbildungen. Nr. 465.
- Trigonometrie, Ebene und sphärische**, von Prof. Dr. Gerh. Heisenberg in Breslau. Mit 70 Fig. Nr. 99.
- Tropenhygiene v. Medizinrat Prof. Dr. Nocht, Direktor des Instituts für Schiffs- und Tropenkrankheiten in Hamburg.** Nr. 369.
- Truht, Kartell und Truht von Dr. C. Tidierich in Düsseldorf.** Nr. 522.
- Turnen, Das deutsche**, v. Dr. Rudolf Gash, Prof. a. König Georg-Gymn. in Dresden. Mit 87 Abb. Nr. 628.
- Turnkunst, Geschichte der**, von Dr. Rudolf Gash, Prof. a. König Georg-Gymnasium in Dresden. Mit 17 Abbildungen. Nr. 504.
- Ungarn, Landeskunde von Osterreich-Ungarn** von Dr. Alfred Grumb, Prof. an der Universität Prag. Mit 10 Textillust. u. 1 Karte. Nr. 244.
- Ungarische Literatur, Geschichte der**, von Prof. Dr. Ludwig Katona und Dr. Franz Szinyei, beide an der Universität Budapest. Nr. 550.
- Ungarische Sprachlehre v. Dr. Josef Szinyei**, o. ö. Prof. an der Universität Budapest. Nr. 505.
- Unterrichtswesen. Geschichte d. deutschen Unterrichtswesens** von Prof. Dr. Friedrich Seiler, Direktor des kgl. Gymnasiums zu Ludau. I. Teil: Von Anfang an bis zum Ende d. 18. Jahrh. Nr. 275.
- Unterrichtswesen. Geschichte d. deutschen Unterrichtswesens**, von Prof. Dr. Friedrich Seiler, Direktor des kgl. Gymnasiums zu Ludau. II. Teil: Vom Beginn d. 19. Jahrhunderts bis auf die Gegenwart. Nr. 276.
- **Das höhere und mittlere Unterrichtswesen in Deutschland** von Professor Dr. Jakob Wachgram, Schulrat in Lübeck. Nr. 644.
- Urgeschichte der Menschheit** von Dr. Moriz Hoernes, Professor an der Univ. Wien. Mit 85 Abb. Nr. 42.
- Urheberrecht, Das, an Werken der Literatur und der Tonkunst, das Verlagsrecht und das Urheberrecht an Werken d. bildenden Künste u. Photographie v. Staatsanw. Dr. J. Schlittgen in Chemnitz.** Nr. 361.
- Urheberrecht, Das deutsche, an literarischen, künstlerischen u. gewerblichen Schöpfungen, mit besonderer Berücksichtigung der internationalen Verträge** von Dr. Gustav Rauter, Patentanwalt in Charlottenburg. Nr. 263.
- Urzeit. Kultur der Urzeit** von Dr. Moriz Hoernes, o. ö. Prof. an der Univ. Wien. 3 Bändch. I: Steinzeit. Mit 40 Silbergrupp. Nr. 564.
- **II: Bronzezeit.** Mit 36 Silbergruppen. Nr. 565.
- **III: Eisenzeit.** Mit 35 Silbergruppen. Nr. 566.
- Vektoranalysis** von Dr. Siegf. Valentiner, Prof. an der Bergakademie in Clausthal. Mit 16 Fig. Nr. 354.
- Venezuela. Die Cordillerenstaaten** von Dr. Wilhelm Sievers, Prof. an der Universität Gießen II: Ecuador, Colombia u. Venezuela. Mit 16 Tafeln und 1 lithogr. Karte. Nr. 653.
- Veranschlagen, Das, im Hochbau.** Kurzgefaßtes Handbuch üb. d. Wesen d. Kostenanschlags v. Architekt Emil Bentinger, Assistent an der Technischen Hochschule in Darmstadt. Mit vielen Fig. Nr. 385.
- Vereinigte Staaten, Landeskunde der Vereinigten Staaten von Nordamerika** von Professor Heinrich Fischer, Oberlehrer am Luisenstädt. Realgymnasium in Berlin. I. Teil: Mit 22 Karten und Figuren im Text und 14 Tafeln. Nr. 381.

**Vereinigte Staaten. Landeskunde der Vereinigten Staaten von Nordamerika** von Professor Heinrich Fischer, Oberlehrer am Luisenstädt. Realgymnasium i. Berlin. II. Teil: Mit 3 Karten im Text, 17 Tafeln u. 1 lith. Karte. Nr. 382.

**Vergil. Die Gedichte des P. Vergilius Maro.** In Auswahl mit einer Einleitung u. Anmerkungen herausgeg. von Dr. Julius Fiehn. I: Einleitung und Venetis. Nr. 497.

**Vermessungskunde** von Dipl.-Ing. P. Bermeister, Oberlehrer an der Kön. Techn. Schule in Straßburg i. E. I: Feldmessen und Nivelieren. Mit 146 Abb. Nr. 468.  
— II: Der Theodolit. Trigonometrische u. barometr. Höhenmessung. Tachymetrie. Mit 109 Abbildungen. Nr. 469.

**Versicherungsmathematik** von Dr. Alfred Loewig, Professor an der Universität Freiburg i. B. Nr. 180.

**Versicherungsunterrechnungen, Das Recht der, von Regierungsrat a. D. Dr. jur. K. Leib, erstem Direktor der Nürnberger Lebensversicherungsbank, früher Mitglied des kaiserlichen Aufsichtsamts für Privatversicherung.** Nr. 635.

**Versicherungsweisen, Das, von Dr. iur. Paul Moltenhauer, Professor der Versicherungswissenschaft an der Handelshochschule Köln. I: Allgemeine Versicherungslehre.** Nr. 262.  
— II: Die einzelnen Versicherungszweige. Nr. 636.

**Völkerkunde v. Dr. Michael Haberlandt, I. u. I. Kustos b. ethnogr. Sammlung b. naturhist. Hofmuseums u. Privatdozent a. d. Univ. Wien.** Mit 66 Abbild. Nr. 73.

**Völkernamen. Länder- u. Völkernamen von Dr. Rudolf Kleinpaul in Leipzig.** Nr. 478.

**Volkshilfswesen (Väter- u. Lesehallen), ihre Einrichtung u. Verwaltung** v. Emil Jaeschke, Stadtbibliothekar in Elberfeld. Nr. 332.

**Volklied, Das deutsche, ausgewählt und erläutert von Prof. Dr. Jul. Sahr.** 2 Bändchen. Nr. 25, 132

**Volkswirtschaftslehre** von Dr. Carl Johs. Fuchs, Professor an der Universität Tübingen. Nr. 133.

**Volkswirtschaftspolitik v. Präsident Dr. R. van der Vorcht, Berlin.** Nr. 177.

**Waffen, Die blansen, und die Schusswaffen, ihre Entwicklung von der Zeit der Landstrieche bis zur Gegenwart** m. besonderer Berücksichtigung der Waffen in Deutschland, Osterreich-Ungarn und Frankreich von W. Gohlke, Feuerwerks-Major a. D. in Berlin-Steglitz. Mit 115 Abbildungen. Nr. 631.

**Wahrscheinlichkeitsrechnung** von Dr. Franz Gadt, Professor am Eberhard-Ludwigs-Gymnasium in Stuttgart. Mit 15 Fig. im Text. Nr. 508.

**Waldeck. Landeskunde des Großherzogtums Hessen, der Provinz Hessen-Nassau und des Fürstentums Waldeck** von Professor Dr. Georg Greim in Darmstadt. Mit 13 Abbildungen und 1 Karte. Nr. 376.

**Waltherlied, Das, im Vermaße der Uebersicht überjert u. erläutert von Prof. Dr. S. Mihsol, Oberlehrer am Realgymnas. in Weimar.** Nr. 46.

**Walther von der Vogelweide, mit Auswahl a. Minnesang u. Sprachdichtung.** Mit Anmerkgn. u. einem Wörterbuch v. Otto Günther, Prof. a. d. Oberrealschule und an der Techn. Hochsch. in Stuttgart. Nr. 23.

**Walzwerke. Die, Einrichtung und Betrieb.** Von Dipl.-Ing. A. Holverscheid, Oberlehrer a. d. Kgl. Maschinenbau- u. Hüttenchule in Duisburg. Mit 151 Abbild. Nr. 580.

**Warenhäuser. Geschäft u. Warenhäuser** von Hans Schliepmann, Abtnilg. Baurat in Berlin. I: Vom Laden zum „Grand Magazin“. Mit 23 Abbildungen. Nr. 655.

— II: Die weitere Entwicklung der Kaufhäuser. Mit 39 Abbildungen. Nr. 656.

**Warenkunde** von Dr. Karl Hassack, Prof. u. Leiter der k. k. Handelsakademie in Graz. I. Teil: Unorganische Waren. Nr. 40 Abb. Nr. 222.

— II. Teil: Organische Waren. Mit 36 Abbildungen. Nr. 223.

**Warenzeichenrecht, Das.** Nach dem Gesetz z. Schutz d. Warenzeichnungen v. 12. Mai 1894. Von Reg.-Rat J. Neuberg, Mitglied des Reich. Patentamts zu Berlin. Nr. 360.

- Wärme. Theoretische Physik II. 2.:** Licht u. Wärme. Von Dr. Gustav Jäger, Prof. a. d. Techn. Hochschule Wien. Mit 47 Abbildgn. Nr. 77.
- Wärme- und Kältemaschinen. Die thermodynamischen Grundlagen der Wärme- u. Kältemaschinen von M. Röttinger, Diplom.-Ing. in Mannheim.** Mit 73 Figuren. Nr. 2.
- Wärmelehre, Technische, (Thermodynamik) v. K. Walther u. M. Röttinger, Dipl.-Ing.** Mit 54 Figuren. Nr. 242.
- Wäscherei. Textilindustrie III: Wäscherei, Fleicherei, Färberei und ihre Hilfsstoffe von Dr. Wilh. Rastig, Prof. an der Preuß. höh. Fachschule für Textilindustrie in Breslau.** Mit 28 Figuren. Nr. 186.
- Wasser, Das, und seine Verwendung in Industrie und Gewerbe v. Dr. Ernst Leber, Dipl.-Ing. in Saalfeld.** Mit 15 Abbildungen. Nr. 261.
- Wasser und Abwässer. Ihre Zusammenfassung, Beurteilung u. Untersuchung v. Prof. Dr. Emil Hafelhoff, Vorst. d. landwirtsch. Versuchsanstalt in Marburg in Hessen.** Nr. 473.
- Wasserinstallationen. Gas- und Wasserinstallationen mit Einschluß der Abortanlagen v. Prof. Dr. phil. u. Dr.-Ing. Edward Schmitt in Darmstadt.** Mit 119 Abbild. Nr. 412.
- Wasserkraftanlagen von Th. Rümelin, Regierungsbaumeister a. D., Oberingenieur in Dresden. I: Beschreibung.** Mit 66 Figuren. Nr. 665.
- II: Gewinnung der Wasserkraft. Mit 35 Figuren. Nr. 666.
- III: Bau und Betrieb. Mit 56 Figuren. Nr. 667.
- Wasserturbinen, Die, von Dipl.-Ing. B. Holl in Berlin. I: Allgemeines. Die Freistrahlturbinen.** Mit 113 Abbildungen. Nr. 541.
- II: Die Überdruckturbinen. Die Wasserkraftanlagen. Mit 102 Abbildungen. Nr. 542.
- Wasserversorgung der Ortschaften v. Dr.-Ing. Robert Weyrauch, Prof. an der Kgl. Technischen Hochschule Stuttgart.** Mit 85 Fig. Nr. 5.
- Weberei. Textilindustrie II: Weberei, Wirkerei, Fomentiererei, Spitzen- u. Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Max Gurtler, Geh. Regierungsrat im Königl. Landesgewerbeamt zu Berlin.** Mit 29 Figuren. Nr. 185.
- Wechselstromerzeuger von Ing. Karl Fickelmayer, Prof. an der k. l. Technischen Hochschule in Wien.** Mit 40 Figuren. Nr. 547.
- Wechselwesen, Das, v. Rechtsanwalt Dr. Rudolf Mothes in Leipzig.** Nr. 103.
- Wehrverfassung, Deutsche, von Geh. Kriegsrat Karl Endres, vort. Rat i. Kriegsmilitär i. München.** Nr. 401.
- Werkzeugmaschinen für Holzbearbeitung, Die, von Ing. Professor Hermann Wilda in Bremen.** Mit 125 Abbildungen. Nr. 582.
- Werkzeugmaschinen für Metallbearbeitung, Die, von Ing. Prof. Hermann Wilda in Bremen. I: Die Mechanismen der Werkzeugmaschinen. Die Drehbänke. Die Fräsmaschinen.** Mit 319 Abb. Nr. 561.
- II: Die Bohr- und Schleifmaschinen. Die Hobel-, Schaping- u. Stoßmaschinen. Die Sägen u. Scheren. Antrieb u. Kraftbedarf. Mit 206 Abbild. Nr. 562.
- Westpreußen. Landeskunde der Provinz Westpreußen von Fritz Braun, Oberlehrer am Kgl. Gymnasium in Graudenz.** Mit 16 Tafeln, 7 Textkarten u. 1 lith. Karte. Nr. 570.
- Wettbewerb, Der unlautere, von Rechtsanwalt Dr. Martin Wassermann in Hamburg. I: Generalklausel, Kellameauswüchse, Ausverkaufswesen, Angefalltenbesetzung.** Nr. 339.
- II: Kreditfähigkeit, Firmen- und Namenmißbrauch, Verrat von Geheimnissen, Auslanderschutz. Nr. 335.
- Wirbellose Tiere. Das Tierreich VI: Die wirbellosen Tiere von Dr. Ludwig Böhmig, Prof. d. Zoologie an der Univ. Graz. I: Urtiere, Schwämme, Nesseltiere, Rippenquallen u. Würmer.** Mit 74 Fig. Nr. 439.
- II: Krebse, Spinnentiere, Tausendfüßer, Weichtiere, Moostiere, Armfüßer, Stachelhäuter u. Manteltiere. Mit 97 Fig. Nr. 440.

**Wirkerei, Textilindustrie II: Webererei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- u. Gardinenfabrikation und Filzfabrikation** von Prof. Max Girtler, Geh. Regierungsrat im Königl. Landesgewerbeamt zu Berlin. Mit 29 Figuren. Nr. 185.  
**Wirtschaftlichen Verbände, Die, v. Dr. Leo Müffelmann** in Klost. Nr. 586.  
**Wirtschaftspflege. Kommunale Wirtschaftspflege** von Dr. Alfons Rieß, Magistratsass. in Berlin. Nr. 534.  
**Wohnungsfrage, Die, v. Dr. L. Pohle, Prof. der Staatswissenschaften zu Frankfurt a. M. I: Das Wohnungswesen in der modernen Stadt.** Nr. 495.  
 — **II: Die städtische Wohnungswesen und Bodenpolitik.** Nr. 496.  
**Wolfram von Eschenbach, Hartmann v. Aue, Wolfram v. Eschenbach und Gottfried von Straßburg.** Auswahl aus dem hof. Epos mit Anmerkungen und Wörterbuch von Dr. A. Marold, Prof. am Königl. Friedrichs-Kollegium zu Königsberg i. Pr. Nr. 22.  
**Wörterbuch nach der neuen deutschen Rechtschreibung** von Dr. Heinrich Klens. Nr. 200.  
 — **Deutsches, von Dr. Richard Loeve** in Berlin. Nr. 64.  
 — **Technisches, enthaltend die wichtigsten Auszüge des Maschinenaues, Schiffbaues und der Elektrotechnik** von Erich Krebs in Berlin. I. Teil: Deutsch-Englisch. Nr. 395.  
 — **II. Teil: Engl.-Dtsch.** Nr. 396.  
 — **III. Teil: Dtsch.-Franz.** Nr. 453.  
 — **IV. Teil: Franz.-Dtsch.** Nr. 454.  
**Württemberg. Württembergische Geschichte** v. Dr. Karl Beller, Prof. am Karls-Gymnasium in Stuttgart. Nr. 462.  
**Württemberg. Landeskunde des Königreichs Württemberg** von Dr. A. Haffert, Professor der Geographie an der Handelshochschule in Köln. Mit 16 Volkbildern u. 1 Karte. Nr. 157.  
**Seidenschule** von Prof. A. Kimmich in Ulm. Mit 18 Tafeln in Ton-, Farben- und Golddruck und 200 Voll- und Teiltbildern. Nr. 39.

**Zeichnen, Geometrisches, von S. Beder, Architekt und Lehrer an der Baugewerkschule in Magdeburg, neu bearbeitet** von Prof. J. Wönderlin, Direktor der königl. Baugewerkschule zu Münster. Mit 290 Fig. u. 23 Taf. im Tert. Nr. 58.  
**Zeitungswesen, Das deutsche, von Dr. R. Brunhuber, Köln a. Rh.** Nr. 400.  
**Zeitungswesen, Das moderne, (Schrift- u. Zeitungswesen)** von Dr. Robert Brunhuber in Köln a. Rh. Nr. 320.  
**Zeitungswesen, Allgemeine Geschichte des, von Dr. Ludwig Salomon** in Jena. Nr. 351.  
**Zellenlehre und Anatomie der Pflanzen** von Prof. Dr. S. Miesche in Leipzig. Mit 79 Abbild. Nr. 556.  
**Zentral-Perspektive** von Architekt Hans Freyberger, neu bearbeitet von Professor J. Wönderlin, Direktor der königl. Baugewerkschule in Münster i. Westf. Mit 132 Fig. Nr. 57.  
**Zimmerarbeiten** von Carl Dpiz, Oberlehrer an der Kais. Techn. Schule in Straßburg i. E. I: Allgemeines, Balkenlagen, Zwischendecken und Deckenbildungen, hölz. Fußböden, Fachwerkwände, Gänge- und Sprengwerke. Mit 169 Abbildungen. Nr. 489.  
 — **II: Dächer, Wandbekleidungen, Simschalungen, Blöck, Bohlen- und Bretterwände, Säune, Türen, Tore, Tribünen und Wangerüste.** Mit 167 Abbildungen. Nr. 490.  
**Zivilprozeßrecht, Deutsches, von Prof. Dr. Wilhelm Risch** in Straßburg i. E. 3 Bände. Nr. 428-430.  
**Zoologie, Geschichte der, von Prof. Dr. Rud. Burchardt.** Nr. 357.  
**Zündwaren** von Direktor Dr. Alfons Bujard, Vorst. des Städt. Chem. Laboratoriums Stuttgart. Nr. 109.  
**Zwangsversteigerung, Die, und die Zwangsverwaltung** von Dr. F. Krehshmar, Oberlandesgerichtsrat in Dresden. Nr. 523.  
**Zwirnerei, Textilindustrie I: Spinnerei und Zwirnerei** von Prof. Max Girtler, Geh. Regierungsrat im königlichen Landesgewerbeamt zu Berlin. Mit 39 Fig. Nr. 184.

== Weitere Bände sind in Vorbereitung. ==

In unserm Verlag erschien soeben:

# Rußlands Kultur und Volkswirtschaft

Aufsätze und Vorträge im Auftrage der Vereinigung für staatswissenschaftliche Fortbildung zu Berlin

herausgegeben von Max Sering  
Steif geheftet, Preis Mark 7.20

## Inhalt:

- Die religiösen Grundlagen der russischen Kultur. Von Prof. Dr. Holl.
- Die Bedeutung der neueren russischen Literatur. Von Prof. Dr. Brüdner.
- Die Grundzüge des russischen Rechts. Von Prof. Dr. Neubecker.
- Die innere Entwicklung Rußlands seit 1905. Von Prof. Dr. Hoepfisch.
- 
- Die wirtschaftsgeographischen Grundlagen der russischen Volkswirtschaft. Von Prof. Dr. Ballod.
- Die Durchführung der russischen Agrarreform. Von Prof. Dr. Luhagen.
- Die gegenwärtige russische Agrargesetzgebung und ihre Durchführung in der Praxis. Von N. Koeved.
- Russische Industrie. Von Dr. Otto Goebel.
- Die Petersburger Industrie. Von Wossidlo.
- Die russischen Finanzen. Von Prof. Dr. Wilkow.
- Rußlands Stellung in der Weltwirtschaft. Von Professor Dr. Wiedenfeld.

In unserm Verlag erschien soeben:

# Geschichte der Aufteilung und Kolonisation Afrikas seit dem Zeitalter der Entdeckungen

Erster Band: 1415—1870

Von Dr. Paul Darmstädter  
Professor an der Universität Göttingen

Brochüriert M. 7.50, gebunden M. 9.50

Das Buch beabsichtigt, in kurzen Zügen, durchweg an der Hand der Quellen, einen Überblick über die Geschichte der Aufteilung und Kolonisation Afrikas, vom Zeitalter der Entdeckungen bis in unsere Tage zu geben. Wie der Titel andeutet, ist die Aufgabe eine doppelte: es soll die Aufteilung des Erdteils geschildert werden, ein Vorgang, der sich zum großen Teil in Europa abgespielt hat und ein wichtiges Kapitel der Weltgeschichte der neueren Zeit bildet; es soll dabei gezeigt werden, wie die Wertschätzung Afrikas in der Meinung der europäischen Völker jeweils eine verschiedene gewesen ist, natürlich unter dem Einfluß der herrschenden kolonialpolitischen Anschauungen, und wie dadurch der mehr oder minder rasche Gang der Aufteilung bestimmt wurde. Dann aber soll auch die Kolonisation, die Verwaltung und Ausnutzung der von den europäischen Nationen in Besitz genommenen Gebiete dargestellt und gezeigt werden, welche Bedeutung die afrikanischen Kolonien für die europäischen Völker gewonnen haben.

Der vorliegende erste Band behandelt die Epoche der portugiesischen Vorherrschaft (15. und 16. Jahrhundert), die Geschichte Afrikas in der Zeit des Sklavenhandels (17. und 18. Jahrhundert), und ausführlicher den Zeitraum vom Ende des 18. Jahrhunderts bis 1870, in dem namentlich die Darstellung der ägyptischen Expedition Napoleons sowie die Geschichte Algeriens und Südafrikas Interesse erwecken werden. In einem zweiten Bande soll die Geschichte der Aufteilung und Kolonisation Afrikas bis in die unmittelbare Gegenwart fortgeführt werden. Ein beträchtlicher und nicht unwichtiger Teil der Geschichte der neuesten Zeit — es sei nur an Tunis und Ägypten, Tripolis und Marokko, die Gründung des Kongostaats und der deutschen Kolonien, den Burenkrieg und die Einigung Südafrikas erinnert — wird in dem Buche zur Darstellung gelangen, das ebenso dem Kolonialpolitiker wie dem Historiker zu dienen bestimmt ist.

In unserm Verlag erschien ferner:

# Historik

Ein Organon geschichtlichen Denkens u. Forschens

Von

Dr. Ludwig Rieß

Privatdozent an der Universität Berlin

Erster Band

25 Bogen gr. 8°. Broschirt M. 7.50, in Halbfranz geb. M. 9.50

Die Aufgabe der „Historik“ ist von Wilhelm von Humboldt und von Johann Gustav Droysen am klarsten erfasst worden. Sie muß die produktive Ausprägung der allgemeinen Gedanken sein, die in den mustergültigen geschichtlichen Betrachtungen übereinstimmend als Ausgangspunkt oder Zielpunkt der Forschung unmittelbar vorausgesetzt werden. Es handelt sich dabei nicht um die methodischen Kunstgriffe der Heuristik, Kritik und Interpretation, sondern um das Eindringen in den Kern aller menschlichen Beziehungen und in die Wirksamkeit der Kräfte, auf denen die Abwandlungen der historischen Begebenheiten beruhen. Dieses Element der Wirklichkeit geistig zu durchdringen ist die Aufgabe, die hier zum ersten Male zu lösen versucht wird. So gestaltet sich die Darstellung zu einer durch scharfe Begriffsbestimmungen und anschauliche Beispiele auf der Höhe wahrer Wissenschaft gehaltenen Enzyklopädie der Grundüberzeugungen der Geschichts- und Menschenkenner.

---

Ropberg'sche Buchdruckerei, Leipzig

Leipzig

hens

7. 9. 50

tholdt  
orden.  
einen  
lichen  
oder  
erden.  
griffe  
n das  
ngen  
e Ab-  
Dieses  
st die  
wird.  
charfe  
f der  
e der  
enner.





