

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

Brucinsalze.

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

Cadmium. (Cadmium.)

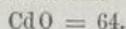
Cd = 56.

Charakteristische Kennzeichen.

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

Cadmium oxydatum.

(Oxydum cadmicum. Cadmiumoxyd.)

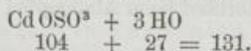


Gelbbraunes, schweres Pulver, welches bei längerer Aufbewahrung in undichten Gefässen durch Aufnehmen von Kohlensäure allmählig gelblichweiss wird, nimmt aber beim Erhitzen in einem trockenen Reagircylinder über der Weingeist- oder Gasflamme die braune Farbe wieder an, schmilzt nicht und verdampft nicht.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

Charakteristische Kennzeichen.

Cadmium oxydatum sulfuricum.

(Sulfas cadmicus. Schwefelsaures Cadmiumoxyd.)

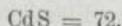


Schwere, klare, farblose Krystalle, welche fein zerrieben bis etwas über 150° C. erhitzt, alles Krystallwasser abgeben; in Wasser beim Erwärmen leicht und vollständig löslich zu einer schwach sauer reagirenden Flüssigkeit, worin Aetzammoniak beim Hinzutropfen eine weisse Trübung veranlasst, die bei weiterem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

Erkennung und Nachweis der Reinheit.

Cadmium sulfuratum.

(Sulfuretum cadmicum. Schwefelcadmium.)



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

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

*Cadmium-
gelb.*

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

*Chlor-,
Brom- und
Jodcadmium*

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

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

Calcaria.

(Calcaria usta. Aetzkalk, gebrannter Kalk.)

*Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.*

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

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

Kalkwasser.

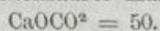
Das Kalkwasser enthält zuweilen ausser Kalk auch etwas Kali, wenn nämlich zu dessen Bereitung, wie mehrentheils der Fall, gebrannter roher Kalkstein, durch Brennen von thonigem Kalkstein gewonnen, verwendet worden. Um solchen Kaligehalt erforderlichen Falls zu erkennen, lässt man eine nicht zu kleine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

Prüfung auf Kaligehalt.

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

Calcaria carbonica.*)

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



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

Charakteristische Kennzeichen.

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

Conchae praeparatae.

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

*Creta
praeparata.*

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

Kalkstein.

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

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

Die pharmakologische chemische Nomenclatur betreffend.

Calcaria hypochlorosa cruda.

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

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

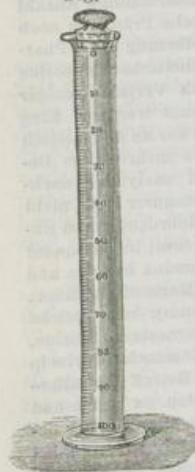
Charakteristische Kennzeichen.

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

Bestimmung
des
wirksamen
Chlors.

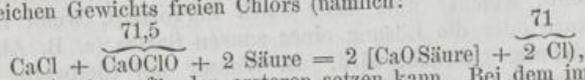
schwefelsauren Eisenoxyduls. Man bereitet sich eine Lösung von $15\frac{1}{2}$ Decigrmm. krystallinischem schwefelsauren Eisenoxydul (wie man solches durch Fällung einer mittelst offic. verdünnter Schwefelsäure und Eisenfeile unmittelbar bereiteten wässrigen Lösung des Salzes durch höchstrectificirten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

Fig. 14.



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

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



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

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

Chlori-
metrische
Grade.

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

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

Chlori-
metrische
Prüfung mit
arseniger
Säure

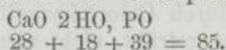
wird, so die arsenige Säure in Arsensäure, nämlich $\text{AsO}^3 + 2\text{HO} + 2\text{Cl} = 2\text{HCl} + \text{AsO}^5$. 556 Gewichtsth. Eisenvitriol = 4 ($\text{FeOSO}^3 7\text{HO}$) sind somit 99 Gewth. arseniger Säure (= AsO^3) in dieser Beziehung gleichwerthig, und 15,5 Decigrmm. Eisenvitriol entsprechen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

$$\frac{\text{AsO}^3}{99} : \frac{2\text{Cl}}{71} = 275 : 196.$$

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

Calcaria hypophosphorosa.

(Hypophosphis calcicus. Unterphosphorigsaurer Kalk.)



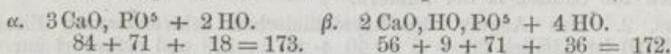
Trockene, farblose, durchscheinende Krystalle oder weisses, krystallinisches Pulver, geruchlos. Wird eine kleine Probe davon in einem trockenen Reagirylinder über der Weingeistflamme erhitzt, so verknistert es und giebt leicht entzündliche phosphorige Dämpfe aus; der Rückstand erscheint nach dem Erkalten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

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

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

Calcaria phosphorica.

(Phosphas calcicus. Phosphorsaurer Kalk.)

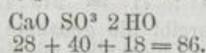


Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

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

Calcaria sulfurica.

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



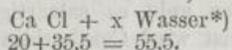
Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

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

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

Calcium chloratum.

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



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

Charakteristische Kennzeichen.

*) Das bei einer Temperatur unterhalb 130° C. ausgetrocknete Salz enthält, wie das krystallisirte, 6HO = 50%, das bei einer bis 200° C. gesteigerten Temperatur ausgetrocknete enthält nur 2 HO oder 24 $\frac{1}{2}$ % Wasser. Eine Lösung des ersteren Salzes in der doppelten Menge Wassers (Calcium chloratum solutum Ph. Ross., Liqueur Calcii chlorati Radem.) hat ein specif. Gewicht = 1,200.

Calcium sulfuratum.

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

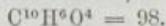
Weisses oder graulichweisses oder röthlichweisses Pulver, je nach der Bereitungsweise, wesentlich aus Einfach-Schwefelcalcium (CaS) bestehend. Mit Wasser gekocht, wird es theilweise aufgenommen; die filtrirte Lösung reagirt alkalisch, wird durch Gypswasser nicht getrübt, wohl aber, auch bei grosser Verdünnung,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

Charakteristische Kennzeichen.

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

Cantharidinum.

(Cantharidin, Cantharidinsäure, Cantharidenkampher.)

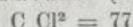


Kleine, glänzende, farblose, glimmerartige Schüppchen, geruchlos, bei gewöhnlicher Temperatur nicht verdunstend, auf Platinblech behutsam erhitzt zunächst schmelzend, dann in weissen Dämpfen sich verflüchtend,

Charakteristische Kennzeichen.

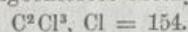
welche Augen, Nase und Schlund stark reizen und sich an kalten Körpern in feinen Nadeln theilweis wieder verdichten. In reinem Wasser unlöslich, dagegen löslich in säure- und alkalihaltigem Wasser. Mit Alkalien, überhaupt mit basischen Oxyden geht es salzartige Verbindungen ein. Von höchst rectificirtem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

Carbonium bichloratum (Zweifach-Chlorkohlenstoff)



oder Trichlormethylum chloratum.

(Dreifachgechlortes Methylchlorür.)

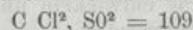


Charakteristische Kennzeichen

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

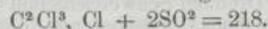
Carbonium bichloratum sulfurosum

(Schwefeligsaurer Zweifach-Chlorkohlenstoff)



oder Trichlormethylum chloratum bisulfurosum.

(Zweifachschwefeligsaures Dreifachgechlortes Methylchlorür.)



Charakteristische Kennzeichen.

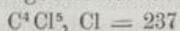
Weisse, krystallinische, campherähnliche Masse von eigenthümlichem starken Geruche, die Augen zu Thränen reizend, von scharfem säuerlichen Geschmacke, in Wasser nicht löslich; wird es damit gekocht, so verdampft es zum Theile mit den Wasserdämpfen, zum Theile wird es aber auch zersetzt und es lassen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

Carbonium sesquichloratum (Anderthalb-Chlorkohlenstoff)



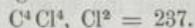
oder Penta-chloraethylum chloratum

(Fünffach gechlortes Chloräthyl)



oder Tetra-chloraethylenium chloratum.

(Vierfach-gechlortes Chloräthylen.)

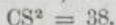


Farblose krystallinische Masse von campherartigem Geruch, fast geschmacklos, in der Wärme schmelzend, dann verdampfend, die Dämpfe sind nicht entzündlich; wird es aber mit Weingeist befeuchtet und dieser dann entzündet, so verbrennt es mit rother Flamme unter Bildung von Salzsäuredämpfen; in Wasser ist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

Charakteristische Kennzeichen.

Carbonium sulfuratum.

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



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

Chinioideum.

(Chinium crudum. Chinioidin, rohes Chinin.)

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

Kennzeichen und

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

Prüfung.

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

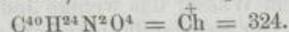
b. Verdünnte Schwefelsäure: man fügt zu dem Rückstande im Kölbchen etwas stark verdünnte Schwefelsäure und erwärmt gelinde — die Lösung muss vollständig oder doch fast vollständig vor sich gehen. Gegenfalls sind fremde in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Einmengungen (z. B. Harz) vorhanden.

c. Weingeist: man giesst die eben erwähnte wässrige schwefelsaure Lösung in ein Becherglas ab, worin das 3—4fache Volum stärksten Weingeistes enthalten ist — es darf nichts gefällt werden (weiterer Beweis für die Abwesenheit von Gummi, Lackritzensaft u. s. w.)

d. Blankes Eisen: in die soeben erwähnte saure Mischung wird ein blank geschleuhter eiserner Spatel eingesenkt — auch nach längerer Zeit darf letzterer nicht überkuppert erscheinen.

Chinioideum citricum. Wird Chinioidin in einer wässrigen Lösung von Citronsäure bis zur Sättigung gelöst und die Lösung auf flachen Tellern in trockener Luft bei mässiger Wärme abdunsten gelassen, so bleibt citronsaures Chinioidin als eine trockene durchscheinende braunblättrige Masse zurück. Diese ist in Wasser und Weingeist leicht löslich zu einer Flüssigkeit von stark bitterem säuerlichen Geschmacke. Wird etwas von der wässrigen Lösung mit Chlorwasser und darauf mit Salmiakgeist versetzt, so nimmt das Gemisch eine grasgrüne Farbe an (Nachweis des Chinioidins). Wird ein anderer Theil der wässrigen Lösung mit einem Ueberschusse von mit Wasser angerührtem gebranntem Marmor innig gemischt, darauf filtrirt und das Filtrat gekocht, so trübt es sich durch Abscheidung eines flockigen weissen Niederschlages (citronsaurer Kalk).

Chinium. (Chinina, Chininum purum. Reines Chinin.)



Erkennung
und Nach-
weis der
Reinheit.

Weisses, amorphes oder krystallinisches (= $\overset{\dagger}{Ch} + 6HO = 378$) Pulver, dessen Gewicht im ersten Falle durch Trocknen bei 100° C. oder im Exsiccator über Schwefelsäure nur sehr wenig, in letzterem Falle aber nahe an 15 % abnimmt. Es ist geruchlos, schmeckt bitter, schmilzt, auf Platinblech erwärmt, harzartig, verkohlt bei stärkerem Erhitzen und verbrennt endlich bei fortgesetztem Glühen ohne Rückstand. Wird eine Probe davon (etwa 2 Decigramm.) in einem Reagireylinder mit der 100fachen Menge (20 C. C.) Wasser übergossen und geschüttelt, so löst es sich nicht, wohl aber sehr schnell bei Zusatz von 1 bis 2 Tropfen officineller Salzsäure. Diese Lösung darf in Chlorbaryumlösung keine oder doch nur eine sehr unbedeutende Trübung veranlassen, wird aber durch Lösungen von Gerbsäure, Jod, Kalium-Quecksilberjodid reichlich gefällt (den Alkaloiden überhaupt gemeinsame Reactionen), ebenso durch Pikrinsäurelösung, ferner durch eine Lösung von zweifach kohlensaurem Kali (Unterschied von Morphin und Strichnin) und durch Aetzkalklösung. Wird letztere trübe alkalische Mischung in 3 Reagirgläser vertheilt, darauf zu der einen Portion Weingeist, zu der zweiten Aether, zu der dritten endlich Chloroform zugefügt und geschüttelt, so verschwindet in allen drei Fällen die Trübung in Folge der Löslichkeit des Chinins in Weingeist, Aether*) und Chloroform. Auch in Benzin (Phenylhydrür) ist Chinin reichlich löslich. — Mit Chlorwasser übergossen und geschüttelt wird Chinin gelöst; Aetz-

ammoniak färbt diese Lösung smaragdgrün und beim Zusatze von etwas aufgelöstem rothen Blutlaugensalze geht diese Farbe in das Rothe über (charakteristische Reactionen für Chinin). Die letzte Reaction tritt übrigens am schönsten ein, wenn die Lösung des Chinins in Chlorwasser zunächst mit wenig von der Blutlaugensalzlösung und darauf mit Salmiakgeist versetzt wird. — Officinelle reine Salpetersäure löst Chinin ohne Färbung auf, ebenso auch reine concentrirte Schwefelsäure und ein nachheriger Zusatz von wenig aufgelöstem chromsauren Kali zu letzter Lösung ruft nur eine schwach grüne Färbung hervor durch Bildung von Chromoxyd.

*) Die Auflöslichkeit des Chinins in Aether wird sehr verschieden angegeben, was darin seine Erklärung findet, dass in der That dieselbe auch sehr verschieden ist, jenachdem das Chinin im amorphen oder im kristallinischen Zustande dem Aether dargeboten wird. Löst man 1 Decigrmm. von dem offic. schwefelsauren Salze in etwa der 10fachen Menge schwach angesäuerten Wassers auf und giebt darauf etwas Aetzammoniak hinzu, so ist 1 Grmm. Aether mehr als hinreichend, um sehr schnell den Niederschlag verschwinden zu machen. Lässt man aber die trübe Mischung vor dem Zusatze des Aethers 24 Stunden stehen, so wird nun mehr denn die dreifache Aethermenge erforderlich sein, um den theilweis krystallinisch gewordenen Niederschlag in Lösung überzuführen.

Chinin ist nebst Cinchonin der wesentliche arzneilich wirksame Bestandtheil der Königschinarinde (*Cortex Chinae Calisayae*). Die preuss. Pharmakopöe fordert, dass die in den Apotheken vorrätbig gehaltene Rinde mindestens $3\frac{1}{2}\%$ an Alkaloiden enthalten, was allerdings eine sehr hohe Annahme ist (Ph. Austr. fordert nur 2%). Um nun im Allgemeinen diesen Gehalt festzustellen, verfährt man folgendermaassen.

Prüfung der
Chinarinde.

Man bricht von verschiedenen grössern Theilen der fraglichen Rinde kleine Stücke ab bis zum Gewichte von etwa 100 Grmm., verwandelt diese in ein nicht allzufeines Pulver, wägt davon 10 Grmm. ab, mischt diese mit einem gleichen Volum Glas- oder Quarzpulver von gleichem Korn und schüttet das Gemenge in ein Verdrängungsrohr von etwa $\frac{1}{2}$ Zoll innerer Weite und 20 Zoll Länge oder darüber, dessen unteres Ende etwas ausgezogen und durch ein wenig Baumwolle und darüber geschüttetes grobes Glaspulver lose verstopft ist. Nachdem das Gemenge eingetragen, wird es noch mit einer etwa $\frac{1}{2}$ Zoll hohen Schicht von grobem Glaspulver überdeckt. Das also beschickte Rohr wird mittelst eines Halters lothrecht gestellt und hierauf das Rohr mit Wasser, dem $\frac{1}{100}$ reine concentrirte Schwefelsäure beigemischt worden, behutsam vollgefüllt. Sobald die Flüssigkeit das Gemisch vollständig durchdrungen und durch die untere Oeffnung in das untergestellte Becherglas abzutropfen beginnt, verschliesst man die obere Oeffnung mittelst eines bereits abgepassten Kork- oder Kautschukpfropfens und lässt nun das Ganze einige Stunden stehen. Nach Verlauf dieser Zeit nimmt man den Stöpsel hinweg und lässt die Flüssigkeit abfließen, wobei man von Zeit zu Zeit von dem sauren Wasser nachfüllt und so fortfährt, so lange als das Abfließende noch bitter schmeckt oder durch Salmiakgeist getrübt wird. Ist dies nicht mehr der Fall, so wird die Flüssigkeit in eine Porcellanschale übergegossen, $\frac{1}{3}$ soviel, als von dem Chinapulver in Arbeit genommen, oder ebensoviel, als die verbrauchte concentrirte Schwefelsäure beträgt, gebrannten Marmors zugemischt und das Ganze im Wasserbade bis zur Trockene verdunsten gelassen. Der trockene Rückstand wird zerrieben und in einem Kölbchen zu wiederholten Malen mit stärkstem Weingeiste ausgezogen. Die vereinigten geistigen Filtrate werden in einem kleinen Becherglase allmählig verdunstet und der Rückstand schliesslich längere Zeit bei $+ 100^{\circ}$ C. getrocknet. Das Mehrgewicht des Glases entspricht nun sehr nahe dem Gehalte des in Arbeit genommenen Rindenpulvers an Chinabasen (wesentlich Chinin und Cinchonin).

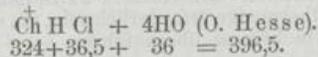
Aus dem im Vorhergehenden erhaltenen Gesamtrückstande kann erforderlichen Falls mittelst Aethers das Chinin ausgezogen werden. Das Cinchonin bleibt zurück. Es wird mittelst Weingeist unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure aufgenommen und die Lösung durch Platinchlorid gefällt. Der scharf getrocknete

Niederschlag, Cinchonin-Platinchlorid ($\text{C}_i 2\text{HCl}, 2\text{PtCl}_2 = 720,4$), wird in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte gesammelt, mit Weingeist ausgesüsst, dann bei 100°C . getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 2,34 getheilt, giebt zum Quotienten die entsprechende Menge Cinchonin. In ähnlicher Weise kann auch das Chinin sehr genau bestimmt werden. Die ätherische Lösung wird zunächst mit Weingeist versetzt, mit wenig Salzsäure angesäuert, dann durch Platinchlorid gefällt. Mit dem Niederschlage wird wie im Vorhergehenden verfahren, dessen Gewicht aber behufs der Berechnung des Chiningehalts durch 2,274 getheilt. — Durch Glühen der Niederschläge im offenen Platintiegel kann das darin enthaltene Platin wieder gewonnen werden.

Eine andere Prüfungsmethode der Chinarine, welche sich auf die Unlöslichkeit der pikrinsauren Chinaalkaloide gründet, ist von H. Hager angegeben und in dessen Pharm. Centralhalle 1869 Nr. 18 und 19 ausführlich beschrieben.

Chinium hydrochloratum.

(Chinium muriaticum s. chlorhydricum, Hydrochloras Chininae s. chinicus. Salzsaures oder chlorwasserstoffsaures Chinin).

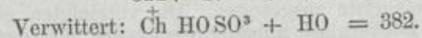
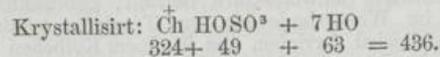


Erkennung
und Prüfung.

Weisse feine nadelförmige Krystalle oder krystallinisches Pulver, an der Luft nicht verwitternd, beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand verbrennlich. In Weingeist reichlich und vollständig löslich, ebenso in Wasser, obwohl weit minder reichlich (1:40 bei $+ 10^\circ \text{C}$.). Wird etwas von der wässrigen Lösung zunächst mit Chlorwasser und dann mit Salmiakgeist versetzt, so erscheint die Mischung schön smaragdgrün gefärbt. Ein anderer Theil von der Lösung zunächst mit etwas Salpetersäure und dann mit einem Tropfen Höllesteinlösung versetzt, erleidet eine reichliche käsigweisse Trübung. Die wässrige Lösung wird ferner durch Salmiakgeist weiss gefällt; die trübe Mischung verhält sich gegen Weingeist, Aether und Chloroform wie bei Chinium purum angegeben (eine bleibende weisse Trübung bei Anwendung der beiden letzten Flüssigkeiten würde auf Cinchoningehalt hinweisen). — Beim Uebergiessen mit reiner concentrirter Schwefelsäure tritt keine Färbung ein und ein nachträglicher Zusatz eines Tropfens aufgelösten chromsauren Kalis veranlasst nur eine grüne Färbung in Folge Entstehung von Chromoxyd. Auch reine Salpetersäure löst das Präparat ohne Färbung auf. Endlich darf die wässrige Lösung weder durch verdünnte Schwefelsäure (Abwesenheit von Baryt) noch durch Chlorbaryumlösung (Abwesenheit von Schwefelsäure) eine Trübung erleiden.

Chinium sulfuricum.

(Sulfas Chininae s. chinicus. Officinelles schwefelsaures Chinin.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Sehr weisse, zarte, nadelförmige Krystalle oder verwittertes krystallinisches Pulver, geruchlos, von sehr bitterem Geschmacke; auf Platinblech erhitzt, zunächst schmelzend, dann sich roth färbend, verkohlend und endlich bei fortgesetztem Erhitzen ohne allen Rückstand, obwohl schwierig (daher zum Versuche nur eine sehr kleine Probe zu verwenden), verbrennend. In kaltem Wasser wenig ($\frac{1}{800}$ — $\frac{1}{700}$; jenachdem es mehr oder

weniger verwittert ist), beim Zusatze von verdünnter Schwefelsäure jedoch reichlich löslich zu einer bläulich schillernden Flüssigkeit. In Chlorwasser gelöst und dann mit Salmiakgeist versetzt, tritt sofort die für Chinin charakteristische Färbung ein (vgl. S. 122). Die mit Wasser und wenig reiner Salzsäure gewonnene sehr verdünnte Lösung giebt mit einer Auflösung von Chlorbaryum einen weissen Niederschlag (Schwefelsäure).

a. Weingeist: man übergiesst in einem Probircylinder einige Decigramme von dem Präparate mit der 20fachen Menge rectificirten Weingeistes und erwärmt durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser — es muss eine vollständige Lösung stattfinden. Ein Rückstand könnte Gyps u. dgl. sein.

Nachweis
der Reinheit.

b. Wasser: man versetzt die vorstehende klare Flüssigkeit mit dem doppelten Volum Wasser und erwärmt die trübe gewordene Mischung von Neuem — es muss eine vollständige Lösung eintreten und nichts Oeliges sich darin wahrnehmen lassen, was im Gegentheile auf Beimischung von Stearin- oder Margarinsäure hinweisen würde.

c. Kohlensaurer Baryt: man zerreibt in einem Schälchen soviel kohlensauren Baryt, als in a von dem Chininsalz zur Prüfung angewandt, mit Wasser zu einer Milch, giesst die vorstehende Lösung von dem Präparate hinzu und lässt im Wasserbade eintrocknen. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt und lässt das Filtrat in einem Becherglase verdunsten. Der Rückstand darf nur ganz unbedeutend sein. Gegenfalls ist das Chininsalz verfälscht und zwar entweder mit Salicin, Zucker oder Mannit.

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

d. Concentrirte Schwefelsäure: schwefelsaures Chinin erleidet beim Uebergiessen mit reiner concentrirter Schwefelsäure in einem trockenen Reagireylinder weder unmittelbar noch auch beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser eine Färbung, daher man es auch unmittelbar mittelst concentrirter Schwefelsäure auf Salicin und Zucker prüfen kann. Ein nachträglicher Zusatz eines Tropfens aufgelösten chromsauren Kalis zu der farblosen Schwefelsäuremischung veranlasst nur eine grüne Färbung durch Bildung von Chromoxyd.

Da eine Röthung durch concentrirte Schwefelsäure nicht ausschliesslich auf Salicin hinweist, weil noch manche andere Glycoside in dieser Beziehung sich ähnlich verhalten, so können bei erfolgter Röthung erforderlichen Falls noch andere specielle Prüfungen auf Salicin vorgenommen werden.

α. Man trägt 1—2 Decigramm. von dem Präparate in die 10fache Menge eines Gemisches aus 1 Th. offic. reiner Salzsäure und 5 Th. Wasser, erhitzt bis zum Sieden und unterhält dieses einige Minuten lang — bei Vorhandensein von Salicin wird das Gemisch durch Bildung von Saliretin weiss getrübt.

Prüfung auf
Salicin.

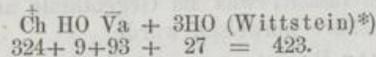
β. Man übergiesst in einem kleinen Destillirkolben (vgl. S. 3) 0,5 bis 1 Grmm. von dem fraglichen Präparate mit der 8fachen Menge officineller verdünnter Schwefelsäure, giebt ebensoviel von einer kalten gesättigten wässerigen Lösung von rothem chromsauren Kali hinzu, destillirt aus dem Drathnetze über der Weingeistlampe etwa 2 Grmm. ab und giebt zu diesem Destillate einen Tropfen verdünnter Eisenchlorid- oder schwefelsaurer Eisenoxydlösung, welche frei ist von überschüssiger Säure, hinzu. Enthielt das Chininsalz Salicin, so tritt, in Folge entstandener salicyliger Säure, eine mehr oder weniger intensive violette Färbung ein.

Prüfung auf
Cinchonin.

e. Aether: man übergiesst in einem Reagireylinder 2—3 Decigramm. von dem Präparate mit dem 20—25fachen Gewichte reinen Aethers, verschliesst das Glas mit einem vorher abgepassten Korke, schüttelt, fügt dann doppelt soviel, als man Chininsalz zur Prüfung genommen, mit gleich viel Wasser verdünnten Salmiakgeist hinzu, verkorkt und schüttelt abermals — es müssen bei ruhigem Stehen zwei klare Flüssigkeitsschichten sich bilden. Enthielt das Chininsalz Cinchonin, so bleibt dieses vom Aether ungelöst und bildet einen weissen Absatz zwischen der wässerigen und der ätherischen Flüssigkeit. Noch auffallender tritt diese Erscheinung hervor, wenn, anstatt mit Aether, der Versuch mit Benzin ausgeführt wird, worin Chinin sehr, die übrigen Chinaalkaloide aber nur spurweise löslich sind.

Chinium valerianicum.

(Valeras s. Valerianas chinicus s. quinicus. Baldriansaures Chinin.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Weisses, aus feinen nadelförmigen oder auch schuppigen Krystallen bestehendes Pulver, oder perlmutterglänzende rhombische Tafeln, nach Baldriansäure riechend, auf Platinblech erwärmt leicht schmelzend, bei stärkerer Erhitzung unter Entwicklung leicht entzündlicher Dämpfe verkohlend und endlich ohne Rückstand verbrennend. Beim Uebergiessen mit reiner concentrirter Schwefelsäure, ohne Färbung sich lösend; bei nachträglichem Zusatze eines Tropfens aufgelösten chromsauren Kalis färbt sich die Mischung grün durch Bildung von Chromoxyd. — In kaltem Wasser wenig (1:110), in Weingeist und Aether reichlich löslich, ebenso in Chlorwasser. Diese letztere Lösung wird durch Ammoniak grün gefärbt.

Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt (oder Chlorbaryum): man löst eine kleine Prise von dem Präparate in Wasser, wozu man einen Tropfen offic. reiner Salpetersäure zugesetzt, auf, theilt die Lösung in zwei Portionen und setzt zu der einen einen Tropfen von der Silbersalzlösung, zu der andern einen Tropfen von der Baryumsalzlösung — in keinem Falle darf eine Fällung eintreten.

*) Wittstein hat auch ein Salz mit 24 Aequ. Wasser dargestellt, welches von der Ph. Ross. aufgenommen ist. Das obige Salz ist aber das im Handel vorkommende und wird auch bei Befolgung des von der Ph. Germ. und Gall. vorgeschriebenen Bereitungsverfahrens erhalten, welches darin besteht, dass man zu einer heiss bereiteten Lösung von 3 Th. Chinin in 10 Th. heissem höchstrectificirten Weingeist Baldriansäure bis zur schwachsauren Reaction zufügt (man wird davon 1 Th. bedürfen), die Lösung mit gleichviel heissem destillirten Wasser vermischt und die Mischung bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur der Verdunstung überlässt. Die Ph. Gall. giebt dem so gewonnenen Präparate die Formel $\text{Ch } \bar{\text{V}}\text{a } 2\text{HO} = 435$. 1 Grmm. des Präparats in Weingeist gelöst und mit einer weingeistigen Lösung von Natriumplatinchlorid gefällt, liefert einen Niederschlag, welcher mit Weingeist ausgesüsst, dann getrocknet und vorsichtig geglüht 0,425 Gramm. Platin zurückliess, was mit der ersteren Formel besser übereinstimmt als mit der letztern. — Das in Nadeln krystallisirte Salz, durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Chinin und baldriansaurem Natron gewonnen, hat C. Stalman gemäss der Formel $\text{Ch HO } \bar{\text{V}}\text{a} = 426$ zusammengesetzt gefunden (Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 147. S. 132.)

Ausser den im Vorhergehenden besprochenen Chininsalze sind in neuerer Zeit noch einige andere als Heilmittel in Anwendung gekommen, finden sich somit im Handel und in Apotheken vor und sollen in Rücksicht hierauf, so weit es zur Feststellung der Aechtheit erforderlich, hier kurz charakterisirt werden.

1. Chinium arsenicum (arsensaures Chinin) = $2 (\overset{+}{\text{Ch}} \text{HO}), \text{HO As O}^{\ominus} + 16 \text{Aq.} = 934$, enthält sehr nahe 70% Chinin und $12\frac{1}{3}\%$ Arsensäure. Es sind zarte weisse nadelförmige Krystalle, geruchlos, in warmer Luft verwitternd; in reine concentrirte Schwefelsäure eingetragen sich nicht färbend, bei nachträglichem Zusatze eines Tropfens aufgelösten chromsauren Kalis nimmt die Mischung nur eine grünliche Farbe an durch Bildung von Chromoxyd. In heissem Wasser reichlich löslich, viel weniger in kaltem. Mit Chlorwasser und Salmiakgeiste die Reaction des Chinins darbietend. Mit einer Lösung von Höllenstein übergossen sich ziegelroth färbend. Wird eine kleine Probe davon in einem dünnen Porcellanschälchen bis zur Verkohlung erhitzt, so wird der Geruch nach Knoblauch wahrnehmbar. Die Lösung in mit Salzsäure angesäuertem Wasser giebt mit Schwefelwasserstoffwasser sogleich keine Reaction, wohl aber wenn der Reagirylinder mit dem Gemisch eine Zeit lang in heisses Wasser getaucht wird.

Ander-
weitige offic.
Chininsalze.

Das arsensaure Chinin ist in der russischen Pharmakopöe aufgenommen (vgl. Chem. Apothekerbuch, S. 823, doch ist die a. a. O. angegebene Formel nach der obigen umzuändern).

2. Chinium citricum (citronsaures Chinin) = $2 (\overset{+}{\text{Ch}} \text{HO}), \text{HO } \bar{\text{C}}\text{i} + 10 \text{Aq.} = 930$, enthält sehr nahe 70% Chinin. Es sind zarte weisse nadelförmige Krystalle, geruchlos, in warmer Luft verwitternd. Mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen sich sogleich nicht färbend, beim Zusatze eines Tropfens aufgelösten chromsauren Kalis geht aber die Reduction der Chromsäure zu Oxyd sehr rasch vor sich. In einem Reagirylinder mit der 40fachen Menge Wassers erwärmt, wird es vollständig gelöst zu einer Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem Krystallbreie erstarrt. Wird etwas von diesem Breie in Chlorwasser gebracht, so wird alles klar gelöst; die Lösung wird durch Chlorbaryumlösung nicht getrübt (Abwesenheit von Schwefelsäure), durch Salmiakgeist aber grün gefärbt (Nachweis des Chinins). Wird der übrige Theil mit Kalkmilch (gebrannter Marmor, welchen man mit Wasser zu einem dünnen Breie zerrieben) bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, dann filtrirt und das Filtrat zum Sieden erhitzt, so wird es milchicht getrübt (Nachweis der Citronensäure). Die trübe Mischung wird beim Erkalten wieder klar, beim Erwärmen wieder trübe (vgl. Chemisches Apothekerbuch 1867. S. 823).

3. Chinio-Ferrum oxydatum citricum (Chininum ferro-citricum Ph. ross. et. hols., Citras ferrico-chinicus, citronsaures Eisenoxyd-Chinin) = $2 (\overset{+}{\text{Ch}} \text{HO}), \text{HO } \bar{\text{C}}\text{i} + 12 (\text{Fe}^{\ominus} \text{O}^{\ominus} \bar{\text{C}}\text{i}) = 3780$, enthält etwas über 17% Chinin und nahelin 25% Eisenoxyd. — Es sind glänzende durchscheinende schuppenförmige Blättchen von bräunlichgelber Farbe, oder, wenn zerrieben, ein bräunlichgelbes Pulver, geruchlos, von sehr bitterem, schwachtintenhaftem Geschmacke. In Wasser reichlich löslich zu einer gelben Flüssigkeit von schwachsaurer Reaction, welche durch aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz blau wird (Nachweis des Eisenoxyds). In Weingeist viel weniger löslich. Wird etwa 1 Decigramm. von dem Präparate mit gleichviel Aetzkalk (gebrannter Marmor) und Wasser fein zerrieben, die Mischung nach einiger Zeit filtrirt und das Filtrat zum Sieden erhitzt, so wird es weiss getrübt (Nachweis der Citronensäure). Wird hierauf der Rückstand im Filter mit höchstrectificirtem Weingeiste ausgekocht, filtrirt, das Filtrat in einem Becherglase oder Porcellanschälchen verdunsten gelassen, der Rückstand mit Chlorwasser aufgenommen und hierzu endlich Salmiakgeist gegeben, so tritt die für Chinin charakteristische Reaction hervor.

Das citronsaure Eisenoxyd-Chinin ist von der Ph. Germ., Brit. und Ross. aufgenommen (vgl. Chemisches Apothekerbuch. 1867. S. 823).

4. Chinio-Ferrum oxydatum valerianicum (Valerianas s. Valeras ferrico-chinicus, Baldriansaures Eisenoxyd-Chinin) = $\overset{+}{\text{Ch}} \text{HO } \bar{\text{V}}\text{a} + 3 (\text{Fe}^{\ominus} \text{O}^{\ominus} \text{HO}^{\ominus} \bar{\text{V}}\text{a}) = 1251$, enthält sehr nahe 26% Chinin. — Es ist ein rostfarbenedes krümeliges Pulver von starkem Geruche nach Baldriansäure. Wird etwas davon mit Wasser abgerieben, eine kurze Weile in der Wärme digerirt und dann filtrirt, so ist das Filtrat farblos und giebt mit Chlorwasser und Salmiakgeist die Chininreaction, erleidet aber durch Chlorbaryumlösung keine Fällung. Der Rückstand im Filter

mit etwas erwärmter stark verdünnter Salzsäure übergossen, giebt ein gelbes Filtrat, das durch aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz blau wird.

Zur Gewinnung des vorstehenden Präparats werden 3 Th. reines Chinin in der fünffachen Menge höchstrectificirten Weingeistes gelöst, hierzu 7 Th. dreifach-gewässerte Baldriansäure zugefügt und mit dieser Mischung den aus 18 Th. schwefelsaurer Eisenoxydlösung gewonnenen noch feuchten Eisenoxydniederschlag (vgl. Chem. Apothekerbuch. 1867. S. 542. § 307) auf das sorgfältigste zerrieben und hierauf das Ganze unter zuweiligem Umrühren bei gelinder Wärme eingetrocknet.

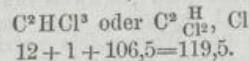
Ander-
weitige offic.
Chininsalze.

5. *Chinium phosphoricum* (Phosphas chinicus s. quinicus s. Quininae, phosphorsaures Chinin) = $2(\overset{+}{\text{Ch}}\text{HO}), \text{HO PO}^5 + 16 \text{ Aq.} = 890$, enthält nahe an 73% Chinin. — Es sind blendend weisse zarte nadelförmige Krystalle. Mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen keine Färbung, weder unmittelbar, noch beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser erleidend; der Zusatz eines Tropfens aufgelösten chromsauren Kalis ruft in dem Gemisch nur eine grünliche Färbung hervor durch Bildung von Chromoxyd. In Weingeist und heissem Wasser reichlich löslich, viel weniger in kaltem Wasser (1:784 bei 10° C.). Gegen Chlorwasser und Salmiakgeist verhält es sich dem schwefelsauren Chinin ähnlich, mit verdünnter Höllesteinlösung übergossen färbt es sich gelb. Die Lösung in mit Salzsäure angesäuertem Wasser wird durch Chlorbaryumlösung nicht getrübt (Abwesenheit von Schwefelsäure), erfährt auch durch Schwefelwasserstoffwasser weder sogleich, noch bei längerem Erwärmen der Mischung irgend eine farbige Fällung (Abwesenheit von arseniger und Arsensäure).

6. *Chinium tannicum* (Gallotannas chinicus s. quinicus s. Quininae, Gallusgerbsaures Chinin) = $3(\overset{+}{\text{Ch}}\text{HO}) 3\text{HO } 2\text{Gt} = 2208$, enthält sehr nahe 44% Chinin. — Es ist ein gelblichweisses Pulver, geruchlos, von anfangs zusammenziehendem, dann anhaltend bitterm Geschmacke, in kaltem Wasser wenig (1:500), in Weingeist reichlich löslich. Die wässrige Lösung wird durch einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung sogleich tief blauschwarz gefärbt. Wird ein wenig von dem Präparate mit gleichviel Zinkoxyd und etwas Wasser zerrieben, das Gemenge nach einigen Stunden mit starkem Weingeiste aufgenommen, filtrirt, das Filtrat in einem Porcellanschälchen oder Becherglase verdunsten gelassen, der Rückstand darauf mit etwas Chlorwasser übergossen und dann Salmiakgeist hinzugefügt, so tritt die Chininreaction deutlich hervor.

Das vorstehende Präparat wird durch Fällung einer Lösung von Chinin in verdünnter Essigsäure durch eine wässrige Lösung von Gallusgerbsäure gewonnen, oder, nach Wittstein, durch Fällung einer Auflösung von 2 Th. offic. schwefelsauren Chinin in 48 Th. Wasser, unter behutsamem Zutropfen von verdünnter Schwefelsäure bereitet, mit einer wässrigen Lösung von 4 Th. Gerbsäure.

Chloroformium. Chloroform, zweifachgechlortes Methylchlorfir.)



Characteri-
stische Kenn-
zeichen.

Farblose, klare, schwere Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem, angenehmem, süsslich-ätherischem Geruche, nicht entzündlich. Wird jedoch ein damit getränkter Baumwollendocht einer brennenden Kerze genähert, so lässt es sich entzünden, und giebt dabei stechende Salzsäuredämpfe aus; die Flamme zeigt an den Rändern eine grüne Farbe. In Wasser sinkt es schnell unter, ist darin nur sehr wenig löslich, mit Weingeist und Aether aber in allen Verhältnissen mischbar, die Lösung wird durch Höllesteinlösung nicht getrübt.

Nachweis
des Chlors.

Werden in einem Kölbchen zunächst 1—2 Tropfen Chloroform, darauf etwas rectificirter Weingeist und einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure gegeben, endlich ein linsengrosses Stückchen Natriumamalgam (vgl. unter Art. Natrium Anm.) hinzugehan und, nachdem die Gasentwicklung aufgehört und das Quecksilber regenerirt ist, die Flüssigkeit mit Höllesteinlösung geprüft, so wird Chlor-silber ausgefällt.

Specif. Gewicht: 1,485—1,490 bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ C. bis 18° C.; 1,492 bis 1,496 bei 15° C.; 1,525 bei 0° .

Aether, Weingeist, holländische Flüssigkeit erniedrigen, Zweifach-Chlorkohlenstoff, drei- und vierfach gechlortes Aethylchlorür erhöhen das specifische Gewicht.

Siedpunkt: innerhalb eines Wasserbades mit eingesenktem Thermometer der Destillation unterworfen = $61-62^{\circ}$ C. bis zum Ende.

Aethylchlorür, Aether, Amylen erniedrigen, Holländische Flüssigkeit, Zweifach-Chlorkohlenstoff, gechlortes Chloräthyl erhöhen den Siedpunkt.

a. Wasser: man schüttelt etwas von dem Präparate mit reinem Wasser und lässt absetzen. Das Wasser darf nicht milchicht trübe erscheinen (was auf Weingeistgehalt hinweisen würde), eingetauchtes blaues Lackmuspapier nicht röthen, auch Höllesteinlösung nicht fällen — gegenfalls ist freie Chlorwasserstoffsäure vorhanden. Dies ist besonders dann der Fall, wenn das Chloroform durch einen Gehalt an Zweifach-Chlorkohlenstoff verunreinigt ist, durch welche Einmischung auch, wie bereits erwähnt, das specif. Gewicht und der Siedpunkt des Präparats eine Erhöhung erfahren.

Prüfung auf
Reinheit.

Um bei Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure die etwaige gleichzeitige Anwesenheit von freiem Chlor zu erkennen, giebt man von dem fraglichen Chloroform allmählig zu einer verdünnten Lösung (1:20) von reinem (jodsäurefreiem) Jodkalium zu und schüttelt — bei Abwesenheit von freiem Chlor erscheint das sich am Boden ansammelnde Chloroform ungefärbt, gegenfalls ist es mehr oder weniger roth gefärbt (Biltz). — Die Prüfung der zu vorstehendem Versuche anzuwendenden Jodkaliumlösung auf völlige Abwesenheit von jodsaurem Kali geschieht nöthigenfalls schnell auf die Weise, dass man etwas von der betreffenden Lösung mit verdünnter reiner Schwefelsäure ansäuert, darauf Schwefelkohlenstoff hinzugeibt und schüttelt — der am Boden sich ansammelnde Schwefelkohlenstoff muss farblos erscheinen.

b. Mandelöl: man mischt in einem Reagircyliner etwas von dem Präparate mit klarem fetten Mandelöle — die Mischung muss vollkommen klar erscheinen. Eine mehr oder weniger milchichte Trübung weist auf die Anwesenheit von Weingeist hin, welche übrigens auch durch ein vermindertes specif. Gewicht sich zu erkennen giebt, doch kann letzterer Umstand durch gleichzeitige Anwesenheit von Zweifach-Chlorkohlenstoff ausgeglichen sein.

Ein sehr empfindliches Reagens zur Erkennung von Weingeist und von Aether in Chloroform ist auch krystallisirtes Nitro-Natrium-Eisensulfid, welches in reinem Chloroform trocken bleibt, in weingeist- oder ätherhaltigem aber zerfließt. — Durch einen so geringen Weingeistgehalt des Chloroforms, dass dadurch dessen spec. Gewicht bei 15° C. nicht unter 1,490 herabgedrückt, auch dessen Verhalten zu Mandelöl nicht verändert wird, wird übrigens dessen arzneiliche Anwendung nicht beeinträchtigt, vielmehr, wie durch Versuche vielfach nachgewiesen, dessen Stabilität erhöht. — Vgl. ausserdem unter c.

c. Concentrirte Schwefelsäure: man giebt etwas reine concentrirte Schwefelsäure in ein Setzkölbchen, ohne jedoch die Mündung zu benetzen, und darauf etwa ein gleiches Volum Chloroform, verschliesst das Kölbchen, schüttelt und lässt ein Weilchen stehen — es darf keine Färbung der Schwefelsäure eintreten, welche auf die Gegenwart von Fuselalkohol hinweisen würde.

Wenn eine Färbung nicht eingetreten, Fuselalkohol also nicht vorhanden ist, so kann derselbe Versuch auch dazu dienen, einen sehr kleinen Gehalt an Weingeist (Aethylalkohol) zu erkennen. Zu diesem Behufe wird das farblose Gemisch behutsam mit reinem Wasser verdünnt, das Chloroform absetzen gelassen, die aufschwimmende saure Flüssigkeit in ein Becherglas abgossen, unter Umrühren

mit einem Glasstabe kohlensaurer Baryt, welchen man mit reinem Wasser zu einer Milch angerührt hat, hinzugefügt, bis alle saure Reaction verschwunden, das Gemisch etwas erwärmt, auf ein vorher genässtes Filter gegeben und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure geprüft — bei Abwesenheit von Weingeist bleibt die Flüssigkeit klar und ungetrübt; enthielt aber das Chloroform nur eine sehr kleine Spur davon, so ist eine dem entsprechende Menge Aetherschwefelsäure, folglich ätherschwefelsaurer Baryt entstanden, welcher in die Lösung übergegangen ist und bei der Prüfung mit verdünnter Schwefelsäure eine Ausfällung von schwefelsaurem Baryt veranlasst. Wird mit dem abgedehnten Chloroform, nachdem derselbe gut ausgewaschen worden, der Versuch wiederholt, so tritt nun die Reaction nicht mehr ein.

Prüfung auf
Aethylen-
chlorid.

d. Weingeistige Kalilösung: man löst in einem Reagircylinder etwas reines Aetzkali in alkoholirtem Weingeist auf, lässt absetzen, giesst von dem Absatze in ein anderes Gefäss klar ab und trägt dann in die klare Flüssigkeit von dem fraglichen Chloroform ein — es darf weder Erwärmung (mittelst eines eingesenkten Thermometers wahrnehmbar) noch Gasentwicklung eintreten, auch sogleich nichts Salziges (Chlorkalium) abgetrennt werden. Dieses Alles tritt aber ein, wenn dem Chloroform holländische Flüssigkeit (Chloräthylen = C^4H^4, Cl^2) beigemischt ist, indem letztere durch eine weingeistige Kalilösung ziemlich rasch unter Erwärmung in Chlorkalium und gasförmiges gechlortes Aethylen (= C^4H^3, Cl , auch als Acetylchlorür = C^4H^3, Cl betrachtet) übergeführt wird. Reines Chloroform dagegen wird durch eine weingeistige Kalilösung nur sehr allmähig und ohne Gasentwicklung in Chlorkalium und ameisensaures Kali (nämlich: $C^2HCl^3 + 4KO = 3KCl + KO, C^2HO^3$) verwandelt.

Chloral
und Chloral-
hydrat.

Dem Chloroform nahestehend ist das Chloral = $C^4HCl^3O^2$ (Trichloraldehyd = $C^4 \frac{H}{Cl^3} O^2$ oder Trichloracetoxyhydrür = $C^4Cl^3O^2, H$, oder endlich Trichlor-methyl-Carboxylhydrür*) = $(C^2Cl^3, C^2O^2)H$, dessen Hydrat (Chloralhydrat, Hydras Chlorali, Chloralum hydratum s. hydricum = $C^4HCl^3O^2, 2HO$) in neuester Zeit auf Grund der von Dr. Liebreich aus seinen Versuchen gewonnenen günstigen Resultate, welche vielseitig Bestätigung erfahren, arzneilich angewandt und besonders als Ersatzmittel für Morphin angepriesen wird. Chloroform ist das Product der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und Sauerstoff auf wässerigen Weingeist bei Gegenwart eines Alkalis (Kalk), Chloral ist das Endproduct der Einwirkung von trockenem Chlorgas auf wasserfreien Weingeist. Zunächst entsteht Aldehyd und Chlorwasserstoff ($C^4H^4O^2 + 2Cl = C^4H^4O^2 + 2HCl$) und gleichzeitig durch Einwirkung des letztern auf einen andern Antheil des Weingeistes Chloräthyl und Wasser ($2HCl + 2C^4H^6O^2 = 2C^4H^5Cl + 4HO$), darauf durch weitere Einwirkung des nachströmenden Chlors auf das Aldehyd abermals Chlorwasserstoff und gechlortes Aldehyd oder Chloral (nämlich: $C^4H^4O^2 + 6Cl = 3HCl + C^4HCl^3O^2$), welches letztere mit dem erzeugten Wasser in Chloralhydrat sich umsetzt, so dass zuletzt das Ganze beim Erkalten zu einem Krystallbreie erstarrt. Dieses Rohproduct wird dann in zweckmässiger Weise gereinigt. — Von den obigen Gleichungen ausgehend würde die Ausbeute an Chloralhydrat die Menge des verbrauchten Alkohols um etwa $\frac{1}{5}$ übersteigen. Nun haben aber die Herren D. Müller und R. Paul, deren Bemühungen um die Vervollkommnung der Chloralhydraterzeugung es wesentlich zu danken, dass der anfangs so hohe Preis dieses neuen wichtigen Arzneimittels gegenwärtig bis auf den achten Theil des ursprünglichen gesunken ist, nahehin das Doppelte von angewandtem Alkohol erhalten (vgl. Bericht der deutschen chemischen Gesellsch. 1869. S. 541 und Pharmac. Zeitung 1869. S. 590), woraus hervorgeht, dass die Chloräthylbildung nicht gleichen Schritt mit der Chloralhydratbildung hält. Es scheint sogar, dass erstere, die Chloräthylbildung, keine *conditio sine qua non* sein dürfte, sich vielmehr durch rasche Zuführung des Chlors und einen bedingten Wasserdampfgehalt des letztern, wenn nicht ganz verhindert, so doch sehr erheblich vermindert werden könne**).

Das Chloralhydrat erscheint als ein schneeweisses krümeliges krystallinisches Pulver oder auch als feine nadelförmige Krystalle von eigenthümlichem ätherischen, an Aderthalb-Chlorkohlenstoff erinnernden Geruche, bitterlich scharfem Geschmacke. In einem trockenen Reagircylinder gelind erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit; bei 120° C. zerfällt es in Wasser und Chloral, welche sich in dem kältern Theile des Apparats wiederum zu krystallinischem Chloralhydrat vereinigen. Mit Wasser giebt es eine farblose Lösung, welche Lackmuspapier nicht röthen darf, auch durch Höllesteinlösung nicht getrübt wird. Auch wenn letzterer Mischung etwas Aetzammoniak zugetropft wird, findet keine Trübung statt, wird aber die ammoniakalische Mischung gelind erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, so tritt alsbald eine grauschwarze Trübung ein und unter Aufbrausen findet Abscheidung von Chlorsilber und von metallischem Silber statt, welches letztere zum Theil die Wandungen des Cylinders überkleidet. Aetzkalilösung in die wässrige Lösung des Chloralhydrats getropft ruft eine milchichte Trübung hervor und das Chloral zerfällt in Ameisensäure und Chloroform (nämlich: $C^4HCl^3O^2 + KOHO = KOC^2HO^3 + C^2HCl^3$); eine Färbung darf nicht eintreten.

Chemisches
Verhalten
des Chloral-
hydrats.

*) Wenn das einfache reine Aldehyd (Acetaldehyd = $C^4H^4O^2$) als Acetoxyhydrür ($C^4H^3O^2, H$), das Acetoxy selbst als Methyl-Carboxyl (C^2H^3, C^2O^2) aufgefasst wird. Für diese nahe Beziehung des Chlorals zum Aldehyd sprechen mehrere analoge Reactionen. Es geht mit zweifach-schwefeligsäurem Natron eine krystallisirbare Verbindung ein; giebt mit Ammoniak eine Verbindung, welche die Silberoxydsalze reducirt, und Schwefelwasserstoff gegenüber gleich dem Aldehyd-Ammoniak sich verhält; veranlasst beim Erhitzen mit Blausäure und Salzsäure die Entstehung einer der Milchsäure analogen Säure u. s. w.

**) Durch unmittelbare Einwirkung von Chlor auf fertig vorhandenes Aldehyd wird kein Chloral erzeugt, sondern, indem das Chlor zunächst auf den ausserhalb des Radicals befindlichen Wasserstoff substituierend einwirkt, entsteht zuerst Acetoxychlorür (nämlich: $C^4H^3O^2, H + 2Cl = HCl + C^4H^3O^2, Cl$) und dann in weiterer Folge Chloracetoxychlorür = $C^4H^2ClO^2, Cl$.

Chlorum solutum.

(Aqua chlorata s. oxymuriatica. Chlorwasser.)

Klare, in grösserer Menge betrachtet, blassgrünlich-gelblich gefärbt erscheinende Flüssigkeit von eigenthümlichem höchst verletzenden Geruche, Lackmuspapier zunächst röthend, dann bleichend.

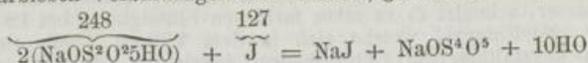
Der Gehalt des Chlorwassers an freiem Chlor kann wohl an $\frac{2}{3}\%$ (2 Decigramme in 30 Grmm. oder 30 C. C., nahehin 3 Grane in der Unze alten Medicinalgewichts) betragen, beträgt aber selten mehr als halb soviel. Zur genauen Feststellung dieses Chlorgehalts kann man erforderlichen Falls auf verschiedene Weise verfahren, nämlich:

α. Man löst in einem Becherglase 7,83 Decigramm. krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul ($FeO SO^2 7HO = 139$) in wenig Wasser auf, giebt einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, fügt darauf allmählig, unter Umrühren mit einem Glasstabe, von einer abgewogenen oder abgemessenen Menge des fraglichen Chlorwassers hinzu, bis alles Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydirt ist, und wägt dann, wieviel von dem Chlorwasser zur Erreichung dieses Zweckes erforderlich gewesen. Dessen Gehalt an freiem Chlor ist = 1 Decigramm., denn 139,00:17,75 = 7,83:1,00 (vgl. S. 117). Der Zeitpunkt, wo die Oxydation vollendet ist, wird erkannt, indem man von Zeit zu Zeit einen von den auf einer Glas- oder Porzellanplatte vertheilten Tropfen einer verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz mit dem Rührstabe berührt, und hierbei eine blaue Färbung nicht mehr eintritt.

Quantitative
Ermittelung
des Chlor-
gehalts.

β. Man löst 1 Gramm. Jodkalium in 30 Grmm. oder 30 C. C. Wasser, giebt dazu 30 Grmm. oder 30 C. C. von dem zu prüfenden Chlorwasser, darauf von einer wässrigen Lösung von unterschwefeligsäurem Natron von bekanntem Gehalt an krystallisirtem Salze bis alle Farbe verschwunden, und dividirt die verbrauchte Menge des Salzes mit 7. Der Quotient ergiebt die Menge freien Chlors in 30 Grmm. oder 30 C. C. von dem Wasser in Grammen. — Diese Bestimmungsweise beruht darauf: 1) dass das in dem Chlorwasser enthaltene freie Chlor aus dem Jodkalium

eine aequivalente Menge Jod frei macht, und zwar in dem Verhältnisse von 35,5:127,0, welches in der salzhaltigen Flüssigkeit gelöst bleibt und dieser eine braune Farbe ertheilt, und 2) dass das freie Jod mit dem unterschwefeligen Natron zu farblosen Verbindungen sich umsetzt, gemäss der folgenden Gleichung:

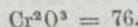


also $\frac{248}{35,5} = 7$, d. h. 7 Gewichtstheile krystallisirtes unterschwefeligen Natron = 1 Gewichtstheil Chlor. Die Prüfung selbst ist sehr schnell ausgeführt, wenn man eine sorgfältig bereitete titrirte Lösung des genannten Salzes in Vorrath hat, so z. B. eine Lösung, welche in 1 Liter oder 1000 C. C. genau 14 Grmm. Salz enthält. 50 C. C. von solcher Lösung sind = 1 Decigrmm. Chlor. — Als jodabsorbirendes Mittel kann anstatt unterschwefeligen Natrons auch Cyanquecksilber benutzt werden. Es ist leichter direct abwägbar als jenes. Seine jodabsorbirende Wirksamkeit ist aber nahe viermal (genau 3,936) so gross; man würde daher anstatt 14 Grmm. nun 3,556 Grmm. davon auf 1 Liter Flüssigkeit zu nehmen haben, um eine Flüssigkeit von gleichem Titer zu erhalten. Die beiden Producte, welche aus der Einwirkung des Jods auf das Cyanquecksilber hervorgehen, sind Quecksilberjodid und Jodecyan; beide bleiben in der Flüssigkeit farblos gelöst, das erstere durch Vermittelung des überschüssigen Jodkaliums.

7. Man wägt in einem Setzkölbchen von passender Grösse 12,55 Grmm. oder $125\frac{1}{2}$ Decigrmm. von der officinellen Lösung arsenigen Kalis ($\frac{1}{100}$ arsenige Säure enthaltend) ab, macht mit Salzsäure sauer, färbt dann mittelst sehr wenig Indigolösung bläulich und fügt hierauf, unter Umrühren mit einem Glasstabe, von einer abgewogenen oder abgemessenen Menge des fraglichen Chlorwassers hinzu, bis die bläuliche Farbe zu verschwinden beginnt. In der zur Erreichung dieses Zweckes verbrauchten Menge des Chlorwassers war 1 Decigrmm. freies Chlor enthalten gewesen, dann $(99 \times 90) : 71 = 125,5 : 1$ (vgl. S. 117).

Chromium oxydatum viride.

(Chromoxyd, ächtes Chromgrün, ächter grüner Zinnober.)



Charakteristische Kennzeichen.

Dunkelgrünes Pulver, am Licht und in der Hitze unveränderlich, färbt Glasflüsse grün (daher die Anwendung in der Glasfärberei und Porzellanmalerei), in Wasser unlöslich; mit reiner Salzsäure erwärmt, wird es je nach der Art der Gewinnung entweder gar nicht oder nur sehr unvollständig mit grüner Farbe aufgenommen; Salmiakgeist damit digerirt, färbt sich nicht blau. Wird ein Minimum davon einer auf dem Oehre des Platindraths aufgeschmolzenen Boraxperle zugesetzt und letztere von Neuem in die innere Flamme umgeschmolzen, so wird es gelöst und färbt die Perle smaragdgrün in der innern Flamme, gelblichgrün in der äussern. Mit Soda in gleicher Weise behandelt, färbt es die Perle in der äussern Flamme gelb, durch Uebergang in Chromsäure.

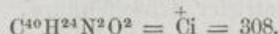
Chromoxydhaltige Malerfarben.

Das sogenannte Guignet'sche Grün ist ein Chromoxydhydrat ($\text{Cr}^2\text{O}^32\text{HO}$) und wird gewonnen durch Calcination eines Gemenges aus 3 Th. Borsäure und 1 Th. zweifach chromsaurem Kali und nachherige Behandlung der Schmelze mit alkalischem Wasser, wodurch das gleichzeitig entstandene borsäure Kali und die überschüssige Borsäure entfernt werden. Vor dem Löthrohre zeigt es das oben beschriebene Verhalten, wird von Alkalien und von Salpetersäure nicht angegriffen, von heisser Salzsäure aber langsam und mit grüner Farbe aufgenommen. — Es wird sowohl für sich allein, als auch durch Beimischung von gelben Farben (chromsaures Bleioxyd, Pikrinsäure) mannigfaltig niancirt in der Leinwand-, Tapeten- und Blumenmalerei angewendet. Ebenso auch die im Handel unter dem Namen Pannetier's Grün, Mittlergrün, Smaragdgrün, Arnaudon's Grün, Plessy's Grün, Kaisergrün vorkommenden und Reagentien gegenüber ähnlich sich verhaltenden Chromgrüne, welche neben Chromoxyd, als wesentlichen färbenden

Bestandtheil, noch grössere oder geringere Mengen von Bestandtheilen anderer Art (Borsäure, Phosphorsäure, Kalk, Magnesia) enthalten.

Die unächten Chromgrüne sind Gemenge aus Chromgelb (chromsaures Bleioxyd oder chromsaurer Baryt) und Berlinerblau; deren Farbe wird durch Erhitzen und ebenso durch Digeriren mit alkalischen Flüssigkeiten zerstört (vgl. Plumbum chromicum).

Cinchonium. (Cinchoninum, Cinchonina. Cinchonin.)

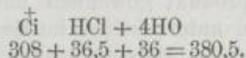


Weisse glänzende nadelförmige Krystalle oder weisses krystallinisches Pulver, auf Platinblech über der Weingeistlampe behutsam erhitzt, zunächst schmelzend, theilweise verdampfend, dann verkohlend und endlich bei fortgesetztem Glühen ohne allen Rückstand verbrennend. In Wasser, Aether und Chloroform unlöslich oder kaum merklich löslich, reichlich löslich in heissem Weingeist (1 : 20) und daraus beim Erkalten zum Theile auskrystallisirend. In Wasser, dem ein wenig Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure zugesetzt worden, reichlich löslich. Diese Lösung schmeckt sehr bitter, wird durch Lösungen von Gerbsäure, Kalium-Quecksilberjodid und Jod in Jodkalium stark gefällt, ebenso auch bei vorwaltender Säure durch eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali (Unterschied von Morphin und Strychnin); die letztere trübe Mischung wird durch Schütteln mit Aether nicht klar (Unterschied von Chinin). In einem trockenen Reagircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, wird es ohne Färbung gelöst (Unterschied von Salicin, Brucin u. s. w.) und ein nachheriger Zusatz von einem Tropfen aufgelöstem chromsauren Kali ruft in der sauren Mischung nur eine grünliche Färbung hervor in Folge Entstehung von Chromoxyd (wesentlicher Unterschied von Strychnin). Ebenso indifferent verhält sich offic. reine Salpetersäure, sowohl vor als beim Eintauchen des Reagircylinders in heisses Wasser (weiterer Unterschied von Morphin). Durch Chlorwasser wird Cinchonin gelöst, Salmiakgeist färbt diese Lösung nicht grün (weiterer Unterschied von Chinin).

Erkennung
und
Prüfung.

Cinchonium hydrochloratum.

(Cinchonium chlorhydricum s. muriaticum, Chlorhydras Cinchoninae. Chlorwasserstoffsäures oder salzsaures Cinchonin.)

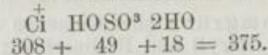


Weisse Krystalle oder krystallinisches Pulver; beim Erhitzen auf Platinblech über der Weingeistlampe ohne Rückstand verbrennend; gegen concentrirte Schwefelsäure und officinelle Salpetersäure wie das säurefreie Cinchonin sich verhaltend, ebenso gegen Chlorwasser und Ammoniak. In Wasser reichlich löslich zu einer Flüssigkeit, welche stark bitter schmeckt und im Uebrigen alle im Vorhergehenden beschriebenen Reactionen einer Lösung von Cinchonin in säurehaltigem Wasser darbietet, ausserdem aber beim Eintröpfeln in etwas sehr stark verdünnte Höllensteinlösung eine reichliche weisse käsige Fällung veranlasst, welche durch Salpetersäure nicht verschwindet.

Erkennung.

Cinchonium sulfuricum.

(Sulfas Cinchoninae s. cinchonicus. Schwefelsaures Cinchonin.)



Charakteristische Kennzeichen.

Weisse glänzende Krystalle oder krystallinisches Pulver, geruchlos, von stark bitterem Geschmacke; auf Platinblech über der Weingeist- oder Gaslampe erhitzt, schmilzt es, färbt sich dann roth, wird zersetzt und verbrennt endlich bei hinreichend lang fortgesetztem Glühen ohne Rückstand. Es verhält sich zu concentrirter Schwefelsäure, officineller Salpetersäure, Chlorwasser und Salmiakgeist wie das säurefreie Cinchonin. 1 Decigramm. mit 6 C. C. Wasser erwärmt, wird rasch gelöst; die Lösung setzt beim Erkalten nichts ab, schmeckt sehr bitter und zeigt im Uebrigen alle Reactionen der Lösung des Cinchonins in säurehaltigem Wasser. In die verdünnte Lösung eines Baryumsalzes geträpelt, rufte sie sogleich eine weisse Trübung hervor, welche durch Salpetersäure nicht verschwindet.

Chinidin und Cinchonidin.

Von gleicher qualitativer und quantitativer Zusammensetzung als Cinchonin ist das von L. Winkler entdeckte Chinidin (Chinidium s. Chinidinum = Chd), daher auch von Pasteur, welcher es näher untersuchte, Cinchonidin*) genannt. Es zeigt jedoch mehrere constante Verschiedenheiten sowohl vom Chinin als vom Cinchonin. Es ist in höchst rectificirtem Weingeist viel reichlicher löslich als letzteres, denn eine heiss bereitete Lösung in 15 bis 20 Th. Weingeist setzt beim Erkalten keine Krystalle ab. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirt es in prismatischen Krystallen aus. Aether löst, wie vom Cinchonin, nur sehr wenig (etwa $\frac{1}{150}$) davon auf, immerhin aber weit mehr als von Cinchonin, und weit weniger als von Chinin. Das salzsaure Salz enthält nur 2 Aequ., das schwefelsaure 6 Aequ. Wasser (= $\text{ChdHOSO}^{\text{+}} \text{ 6HO}$), letzteres bedarf etwa die 100fache Menge Wasser zur Lösung. Die Lösung des Chinidins in Chlorwasser wird durch Salmiakgeist nicht grün gefärbt. — Das Chinidin kommt gemeinschaftlich mit Chinin in der Calisayarinde vor, wird gleichzeitig mit dem Chinin bei der Chininfabrikation gewonnen, findet sich daher nicht selten dem letzteren beigemengt, und kann mittelst Aether oder Benzol darin erkannt werden. Die arzneiliche Wirksamkeit dürfte kaum verschieden sein, wenigstens liegen keine Erfahrungen vor, welche dem widersprechen.

*) Von dem Chinidin oder Cinchonidin von Pasteur ist das Cinchonidin von Wittstein verschieden (vgl. Chem. Apothekerbuch. 1867. S. 374).

Cobaltum oxydatum. (Oxydirtes Kobalt.)

Kobaltoxyde des Handels.

Das oxydirte Kobalt wird hauptsächlich auf nassem Wege in den Nickelfabriken als Nebenprodukt gewonnen und sehr verschiedenartig in den Handel gebracht. Man unterscheidet im Handel schwarzes Kobaltoxyd (RKO), als schwarzes Pulver vorkommend, phosphorsaures Kobaltoxydulhydrat (PKO), arsensaures Kobaltoxydulhydrat (AKO) und kohlenensaures Kobaltoxydulhydrat (KOH), sämmtlich als blassrosenrothes oder blassviolettrothes Pulver vorkommend. Das allgemeinste Kennzeichen dieser Kobaltpräparate als solche ist ihre Eigenschaft, die auf dem Oehre des Platindraths aufgeschmolzene farblose Boraxperle sehr schön blau zu färben, wenn davon auch in der allerkleinsten Menge der Perle zugesetzt und diese nun umgeschmolzen wird, und zwar gleichviel in der äussern und in der innern Flamme. Bei einer verhältnissmässig etwas grössern Menge erlangt die Perle eine so dunkle Farbe, dass sie fast schwarz erscheint. Man muss in diesem Falle die Perle,

während sie noch heiss ist, platt drücken, um die blaue Farbe zu erkennen. Die letztere erscheint übrigens nur im Tageslichte schön blau, bei Kerzenlichte aber violett. — In erwärmte reine Chlorwasserstoffsäure eingetragen, werden die genannten Kobaltpräparate zu einer dunkelblauen Flüssigkeit gelöst, das schwarze Kobaltoxyd (RKO) unter Auftreten von Chlor, welches am Geruche leicht erkenntlich, die kohlensaure Verbindung (KOH) unter Aufbrausen. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser geht die blaue Farbe in eine blassrosenrothe über.

Erkennung
und

Die verdünnte Lösung wird unmittelbar durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt (Abwesenheit von Blei, Kupfer, Cadmium, Antimon und arseniger Säure); entsteht nach längerer Zeit zunächst eine weisse Trübung und dann ein gelber Niederschlag, rascher bei gelindem Erwärmen unter erneuertem Zusatze von Schwefelwasserstoff, so ist das vorliegende Kobaltpräparat eine arsensaure Verbindung (AKO), welche ausserdem auch dadurch charakterisirt ist, dass sie beim Uebergiessen mit Höllesteinlösung eine ziegelrothe Farbe annimmt. Wird die durch Schwefelwasserstoff nicht veränderte oder von dem etwaigen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit einer angemessenen Menge von einer Auflösung von essigsauerm Natron versetzt, darauf die freie Säure durch aufgelöstes kohlensaures Natron neutralisirt und nun abermals Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen (unter zuweiliger Neutralisation der frei gewordenen Säure), so wird schwarzes Schwefelkobalt abgeschieden (ähnlich verhält sich Nickellösung, deren Farbe jedoch nicht roth, sondern grün ist). Die von dem schwarzen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos (Abwesenheit von Chromoxyd), erleidet durch kohlensaures Natron in Ueberschuss keine Fällung (Abwesenheit von alkalischen Erden, Talkerde, Thonerde). Bei Vorhandensein von Phosphorsäure giebt die in letzter Instanz erhaltene alkalische Flüssigkeit beim Zusatze von ammoniakalischer Bittersalzlösung einen krystallinischen weissen Niederschlag. Charakteristisch ist ausserdem auch für die phosphorsaure Kobaltverbindung (PKO), dass sie beim Uebergiessen mit Höllesteinlösung eine gelbe Farbe annimmt. — Wird zu der blassrothen salzsauren Kobaltoxydulösung Aetzkaliösung in Ueberschuss zugesetzt, so entsteht zunächst ein blauer Niederschlag, welcher bei längerem Erwärmen, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, allmählig blassroth wird. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird nun durch Schwefelammonium nicht weiter gefällt (Abwesenheit von Zink). — Wird ein anderer Theil von der sauren Lösung zunächst mit einer Lösung von essigsauerm, darauf von salpetrigsaurem Kali versetzt und die Mischung längere Zeit hingestellt, so ist alles Kobalt in Form eines gelben krystallinischen Niederschlages abgeschieden und die darüberstehende Flüssigkeit ist farblos (Abwesenheit von Nickel).

Prüfung.

Oxydirtes Kobalt ist ein wesentlicher Bestandtheil verschiedener im Handel vorkommender blauer, grüner und gelber Mineralfarben. Zu den blauen Kobaltfarben gehören das sogenannte Kobaltultramarin (Leuthmerblau, Thénard'sblau), die Smalte und das Coeruleum oder Englischblau. Zu den grünen Kobaltfarben gehört das Rinmann'sche Grün oder Zinkgrün (vgl. d. Art.).

Kobaltultra-
marin.

Das Kobaltultramarin besteht im Wesentlichen aus Kobaltoxydul und Thonerde, zuweilen mit einem Gehalt an Phosphorsäure oder Arsensäure, und nur in diesem letzteren Falle ist es den giftigen Malerfarben beizuzählen. Es ist im Feuer unveränderlich (nächster Unterschied von Kupferblau), widersteht auch der Einwirkung von Säuren (Unterschied von ächtem Ultramarin) und

alkalischen Flüssigkeiten. Auch beim Uebergiessen mit Schwefelammoniumflüssigkeit erleidet es anfangs keine Veränderung (weiterer Unterschied von Kupferblau), wird aber bei längerer Digestion schwarz. Wird etwas davon im Silbertiegel mit Aetzkali geschmolzen, die blaue Masse nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen und die verdünnte Lösung in einem Becherglase durch einige Zeit hingestellt, so scheidet sich das Kobaltoxyd ab, die Säure und die Thonerde gehen in die alkalische Flüssigkeit über. Wird diese letztere mit Salzsäure angesäuert, erwärmt und Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen, so entsteht bei Anwesenheit von Arsensäure zunächst ein weisser, dann ein gelber Niederschlag (Schwefelarsen). Die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Uebersättigen mit Aetzammoniak einen Niederschlag von Thonerde oder phosphorsaurer Thonerde. Um sich von der Gegenwart von Phosphorsäure zu überzeugen, löst man den Niederschlag von Neuem in Salzsäure auf, versetzt zunächst mit Weinsäurelösung, hierauf mit Aetzammoniak in Ueberschuss, wobei, wenn Weinsäure in hinreichender Menge vorhanden, eine Fällung nicht entsteht, und endlich mit ammoniakalischer Bittersalzlösung — bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia. — Die Smalte oder Schmalte (von Schmelze abgeleitet) ist ein durch Kobaltoxydul gefärbtes, aus Kieselsäure, Thonerde und Alkali bestehendes Glas, welches nachträglich gemahlen und geschlämmt worden, wodurch Producte von verschiedener Feinheit (Espel, Couleur, Streublau u. s. w.) erhalten werden. Die beste, d. h. kobaltreichste Sorte heisst Königsblau oder auch Kaiserblau. Es ist, wie das vorhergehende, feuerbeständig, wird durch saure und alkalische Flüssigkeiten nicht verändert und ist bei völliger Abwesenheit von Arsensäure, was jedoch selten der Fall ist^{*)}, nicht giftig. Die unfertige Smalte, d. h. das Gemenge aus geröstetem Kobalterz und Sand oder Glas, wird unter dem Namen Zaffer oder auch Safflor (von Saphir abgeleitet) in den Handel gebracht und in den Glas- und Faiencefabriken benutzt. — Das Coeruleum oder Englischblau ist zinnsaures Kobaltoxydul mit überschüssigem Zinnoxid und schwefelsaurem Kalk gemengt. Es ist feuerbeständig, verdünnte saure und alkalische Flüssigkeiten sind ohne Einwirkung, heisse Salpetersäure nimmt Kobaltoxydul auf und lässt Zinnoxid zurück, woraus Wasser schwefelsauren Kalk auszieht.

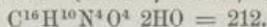
Smalte.

Englischblau.

Kobaltgelb.

Eine Kobaltfarbe von eigenthümlicher Zusammensetzung ist das Kobaltgelb, welches in der Oel- und Wassermalerei als gelbe Farbe, und in der Porzellan- und Glasmalerei in Ermangelung reinen Kobaltoxyds zur Herstellung eines reinen Blauen benutzt wird. Es ist salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali (bei 100° C. getrocknet = $\text{Co}^2\text{O}^3\text{3KO5NO}^2\text{2HO}$), färbt die Boraxperle blau, wird beim Erhitzen in einem trockenen Reagircyliner orange gelb, giebt Wasser, Salpetersäure und salpetrige Säure ab und hinterlässt ein Gemenge aus Kobaltoxyd und salpetrigsaurem Kali; es wird von kaltem Wasser wenig gelöst, von kochendem theilweise zersetzt. Salpetersäure und Salzsäure wirken in der Kälte nicht ein, wohl aber in der Siedehitze, wobei salpetrige Dämpfe auftreten. Es ist der oben erwähnte Niederschlag, welcher entsteht, wenn zu einer sauren Kobaltlösung zunächst essigsaures und dann salpetrigsaures Kali zugesetzt wird. Dessen chemische Constitution (die obige Formel rührt von A. Stromeyer her) ist neuerdings Gegenstand weiterer Forschung gewesen (vgl. C. D. Braun in Zeitschr. f. anal. Chemie. VII. S. 313).

^{*)} Behufs der Prüfung der genannten Kobaltfarben auf etwaigen Arsengehalt im Allgemeinen kann man folgendermaassen verfahren. Einige Gramme von der fraglichen Substanz werden mit dem doppelten Gewichte Kalihydrats in einem Silbertiegel geschmolzen, die erkaltete Masse wird mit Wasser aufgenommen, die trübe Flüssigkeit in einen kleinen Setzkolben übergossen, absetzen gelassen, dann in eine Porzellanschale klar abgossen, mit dreifach-gewässerter Schwefelsäure stark übersättigt und die Mischung nach Zugabe von etwas schwefeligsäurem Natron abgedunstet. Der Rückstand wird mit offic. reiner Salzsäure aufgenommen, die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen schwefelsauren Kali in einen kleinen Destillirkolben abgossen, hiervon in der S. 38 beschriebenen Weise ein Theil abdestillirt und das Destillat mit Schwefelwasserstoffwasser geprüft — bei Abwesenheit von Arsen findet weder gelbe Trübung noch Fällung statt, wohl aber im Gegenfalle.

Coffeinum. (Coffein, Thein, Guaranin.)

Voluminöse, weisse, lange, seidenartig glänzende, nadel- und haarförmige Krystalle, bei vorsichtigem Erwärmen schmelzend und in weissen Dämpfen sich verflüchtigend. In einem trockenen Reagircylinder mit concentrirter Schwefelsäure übergossen löst es sich ohne Färbung auf und ein Tropfen aufgelösten chromsauren Kalis bringt in dieser Lösung nur eine gelbe Färbung hervor; ebenso verhält sich officinelle Salpetersäure. In einem Porzellanschälchen mit gutem Chlorwasser übergossen und auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, hinterlässt einen purpurrothen Rückstand, welcher bei weiterem Erwärmen goldgelb wird, beim Betupfen mit Salmiakgeist aber dann prachtvoll roth. Mit Wasser übergossen und erwärmt, wird es in reichlicher Menge (1 : 10) gelöst und krystallisirt beim Erkalten wieder aus, so dass nur etwa $\frac{1}{100}$ gelöst bleibt. Die Lösung schmeckt schwach bitter, reagirt nicht alkalisch, wird durch Gallustinktur weiss gefällt, durch Lösungen von Jod, Kalium-Quecksilberjodid, Pikrinsäure nicht getrübt, wohl aber bei vorgängigem oder nachträglichem Zusatze von wenig verdünnter Säure. Mit etwas Salmiakgeist versetzt nimmt die wässerige Lösung an der Luft keine violette Färbung an (wesentlicher Unterschied von Phloridzin). In Chloroform ist Coffein sehr reichlich löslich, weniger in Weingeist, noch weniger in Aether; es geht mit Säuren keine constante Verbindungen ein.

Charakteristische Kennzeichen.

Colchicinum. (Colchicin.)

Mehrentheils amorphes, gelblichweisses, krümeliges Pulver, welches leicht harzartig zusammenbäckt; auf Platinblech erhitzt, schmilzt es, bläht sich auf, verkohlt und verbrennt endlich vollständig. In einem trockenen Reagircylinder mit reiner concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, bäckt es zunächst zusammen, löst sich dann beim Schütteln mit safrangelber Farbe auf, welche allmählig gelbbraun wird, aber nicht violett. Ebenso verhält es sich zu officineller Salpetersäure; concentrirte Salpetersäure oder concentrirte Schwefelsäure, wozu ein wenig officinelle Salpetersäure zugesetzt worden, färben sich damit sogleich dunkelgelbroth, dann vorübergehend violett, olivengrün und gelb. Von Wasser und Weingeist wird es reichlich gelöst, ebenso auch von Chloroform, weniger von Aether. Die wässerige Lösung schmeckt anhaltend bitter, reagirt nicht alkalisch, wird aber durch Gallustinktur, Lösungen von Jod, Kalium-Quecksilberjodid gefällt, nicht aber durch Platinchlorid.

Charakteristische Kennzeichen.

Coninium. (Coninum, Conicium, Cicutina. Coniin.)

Farblose oder wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit von höchst durchdringendem Schierlingsgeruche, auf Wasser aufschwimmend (spec. Gew. 0,88 bis 0,89), in nahelin 100 Th. desselben löslich zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich beim Erwärmen trübt, alkalisch reagirt, durch Jodlösung braun, durch Gerbsäurelösung und durch Kalium-Quecksilberjodidlösung weiss gefällt wird, durch eine gesättigte wässerige Lösung von Pikrinsäure aber keine Fällung erleidet. In dreifach-gewässerte oder auch

Erkennung und Prüfung.

reine concentrirte Schwefelsäure geträpelt, löst sich Coniin sogleich ohne alle Färbung auf; beim Zusatze eines Tropfens aufgelösten chromsauren Kali's zu der Schwefelsäuremischung entsteht zunächst eine braunrothe Färbung, welche aber schnell in Blassgrün übergeht durch Bildung von Chromoxyd. Mit Weingeist, Aether und Oelen ist Coniin in allen Verhältnissen mischbar. Es nimmt selbst etwas Wasser auf und trübt sich dann bei gelindem Erwärmen, wird aber in der Kälte wieder klar. Siedpunkt nahe an 200° C.

Chlorwasserstoffsäure: man verdünnt in einem Uhrglase oder kleinen Reagircylinder einen Tropfen von dem Präparate mit etwa 10 Tropfen Wasser und giebt dann einen Tropfen offic. reine Chlorwasserstoffsäure hinzu — das auf dem Wasser aufschwimmende Coniin muss sogleich zu einer homogenen Flüssigkeit sich lösen, gegenfalls ist es mit einem flüchtigen oder fetten Oele verfälscht. Die salzsaure Lösung darf auch beim Hinzutröpfeln von aufgelöstem Platinchlorid nicht getrübt werden, gegenfalls ist das Präparat ammoniakhaltig.

Cuprum. (Aës, Venus. Kupfer.)

Cu = 31,7.

Erkennung
und
Prüfung.

Ein dehnbares, schwierig schmelzbares (etwas über 1000° C.) Schwermetall (spec. Gew. = 8,9) von eigenthümlicher rother Farbe, kommt im Handel gewöhnlich in Blech- und Drathform, ebenso auch gemünzt vor, kann aber auch durch Reduction auf nassem Wege*) als höchst feines rothbraunes Pulver gewonnen werden. Das Handelskupfer ist mehrentheils durch grössere oder geringere Spuren fremder Metalle (Zinn, Eisen, Silber, Blei, Wismuth, Arsen) verunreinigt, doch gilt das gemünzte russische Kupfer (Kopeken) als sehr reines Kupfer, daher man auch solche Münzen benutzt, um daraus durch Auswalzen Blechstreifen behufs analytischer Zwecke herzustellen. — Mit dem 9—10fachen Gewichte offic. reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1,18) übergossen und gelind erwärmt, wird Kupfer rasch oxydirt und zu einer blauen Flüssigkeit gelöst, mehrentheils unter Verbleiben eines geringen aus Schwefelkupfer bestehenden und von sonstigen Verunreinigungen des angewandten Kupfers abstammenden Rückstandes (Zinn- und Antimonoxyd). Die mit Wasser bis fast zur Farblosigkeit verdünnte Lösung wird, partienweis geprüft, durch Salmiakgeist blau gefärbt, durch eine verdünnte Lösung von gelbem Blutlaugensalz roth, durch Schwefelwasserstoffwasser bräunlichschwarz gefärbt und allmählig gefällt, und überzieht, auf blankes Eisen geträpelt, letzteres Metall mit einer kupferrothen Haut.

Kupfer-
pulver.

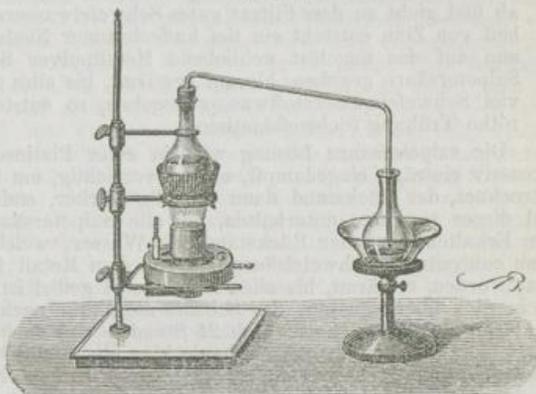
*) Das von R. Büttger mitgetheilte Verfahren zur Darstellung chemisch reinen Kupferpulvers besteht in Folgendem: Man löst 3 Loth eisenfreien Vitriol in 8 Loth Wasser in der Siedehitze auf, setzt dieser Lösung unter beständigem Umrühren 3 Loth Honig zu und unterhält das Kochen etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang. Hierauf nimmt man das Gefäss vom Feuer, setzt der Flüssigkeit noch kaltes Wasser zu und lässt das in der Flüssigkeit suspendirte, überaus zarte, höchst fein zertheilte Kupfer in dem Gefässe sich absetzen. Man giesst dann die darüber stehende Flüssigkeit ab, bringt den zarten Kupferstaub auf ein Papierfilter, süsst ihn zunächst mit Wasser, darauf mit Weingeist aus, und trocknet ihn in gelinder Wärme. Die Ausbeute wird $\frac{1}{12}$ vom angewandten Kupfervitriol betragen. — Noch ein anderes Verfahren hat Fr. Stolba angegeben (vgl. Dingler's polytechn. Journ. B. 190. S. 495).

Das auf nassem Wege gewonnene Kupferpulver hat viel Aehnlichkeit mit Kupferoxydul, unterscheidet sich aber von letzteren wesentlich dadurch, dass es beim Reiben mit einem harten Körper Metallglanz annimmt, was mit Kupferoxydul nicht der Fall ist; ferner durch sein Verhalten gegen officinelle reine Salzsäure (1,124), welche es nicht auflöst, während Kupferoxydul dadurch zu einer braunen Flüssigkeit aufgenommen wird, die beim Verdünnen mit Wasser einen weissen Niederschlag (Kupferchlorür) giebt. Sehr concentrirte Salzsäure verwandelt Kupferpulver unter Wasserstoffentwicklung ebenfalls, obwohl sehr langsam, in Kupferchlorür (Cu^2Cl). — Die sogenannten Bronzefarben bestehen mehrtheils aus fein zertheiltem metallischen Kupfer, durch Reduction von Kupferoxyd auf trockenem Wege gewonnen und in den helleren Sorten durch Zink- oder Cadmiumdämpfe cementirt (vgl. R. Wagner in Dingler's pol. Journ. B. 186. S. 463).

Prüfung des Kupfers auf Arsen. Es ist in gewissen Fällen wichtig, sich von der An- oder Abwesenheit von Arsen im Kupfer, besonders in gewalztem Kupferblech, welches zur Prüfung auf arsenige Säure dienen soll, zu überzeugen. Man verfährt zu diesem Zwecke am besten nach der Methode von Odling.

Prüfung
auf Arsen.

Fig. 15.



Mehrere Gramme des zusammengerollten dünnen Blechs werden in einem kleinen Kolben mit der achtfachen Menge offic. Eisenchloridflüssigkeit (mit 15% Eisengehalt) und halbsoviel officineller reiner Salzsäure übergossen, das Kölbchen mittelst eines durchbohrten Pfropfens mit einem dreischenkelligen Rohre verbunden, dessen äusserer längerer vertikaler Schenkel in einer wenig Wasser enthaltenden Vorlage ausmündet (Fig. 15), und die Flüssigkeit aus dem Kolben abdestillirt. War das Kupfer arsenhaltig, so ist letzteres als Chlorarsen überdestillirt und kann in dem Destillate durch Schwefelwasserstoffwasser nachgewiesen werden. Das Kupfer ist als Kupferchlorür in die Auflösung übergegangen, und das Eisenchlorid zum grossen Theile zu Eisenchlorür reducirt, denn $\text{Cu}^2 + (\text{Fe}^2\text{Cl}^3 + \text{Wasser}) = \text{Cu}^2\text{Cl} + 2\text{FeCl}$.

Prüfung des Kupfers auf anderweitige Metalle. Wenn die Prüfung metallischen Kupfers nicht ausschliesslich die Ermittlung der An- oder Abwesenheit von Arsengehalt zum Endzwecke hat, sondern ausserdem auch auf metallische Einmengungen anderer Art Bedacht genommen werden soll, so kann in solchem Falle folgendermaassen verfahren werden. Man übergiesst in einem Digerirkolben einige Grmm. von dem Metall mit der 10fachen Menge offic. reiner Salpetersäure (spec. Gewicht 1,18); sobald die erste, ohne Anwendung äusserer Erwärmung erfolgende Einwirkung nachgelassen, stellt man den Kolben auf das Sandbad oder über der Lampe mit untergelegtem Drathnetze und erwärmt allmählig stärker, bis alles Metall verschwunden und keine gelben Dämpfe mehr wahrzunehmen. Man verdünnt hierauf mit Wasser und stellt den Kolben zum Abklären des Inhalts bei Seite. Ein etwaiger weisser Absatz wird nach Abgiessen der klaren Flüssigkeit in einem kleinen tarirten Becherglase gesammelt, von Neuem mit etwas Salpetersäure erwärmt, dann durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser, Absetzenlassen, Abgiessen u. s. w. ausgesüsst, endlich scharf getrocknet und, wenn der Betrag nicht allzugering, gewogen. Dieser Absatz kann aus Zinnoxid oder Antimonoxid oder auch aus beiden zugleich bestehen, möglicherweise auch Kieselsäure enthalten.

Behufs specieller Prüfung auf die genannten Metalle wird der Absatz aus dem Bechergläschen mittelst einer Lösung von reinem Aetzkali in einem

Erkennung
von Zinn
und

Antimon.

kleinen Silbertiegel eingeschweift, die Flüssigkeit behutsam abgedunstet und der trockene Rückstand durch stärkeres Erhitzen in glühenden Fluss gebracht. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser aufgenommen, mit officin. reiner Salzsäure in Ueberschuss versetzt, darauf filtrirt. Von dem sauren Filtrate giesst man nun etwas in einen Reagircylinder, worin gutes klares Schwefelwasserstoffwasser enthalten ist, ab. Entsteht hierbei nur eine blassgelbe Trübung, so ist nur Zinn vorhanden; erscheint aber die Trübung mehr oder weniger orangeroth, so ist Antimon anwesend, möglicher Weise aber auch gleichzeitig Zinn. Man fügt nun zu der übrigen sauren Flüssigkeit Wasser zu, bis dieselbe sich zu trüben beginnt, senkt dann einen Stab reinen Zinks hinein und lässt diesen so lange darin verharren, als noch merklich Gasblasen aufsteigen. Man giesst hierauf in ein tiefes Porzellanschälchen ab und schweift mittelst eines kleinen steifen Pinsels den schwarzen Ueberzug von dem Zinkstab ab. Man lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit von den schwarzen Metalltheilchen ab, bringt diese mittelst der Spritzflasche in einen Reagircylinder, giesst nach einiger Zeit das überstehende Wasser so weit als möglich ab, giesst darauf officinelle reine Salzsäure auf und senkt einen am untern Ende spiralförmig gewundenen Platindrath ein. Sobald von diesem keine Gasblasen mehr aufsteigen, nimmt man denselben heraus, setzt der sauren Flüssigkeit etwas Wasser zu, lässt absetzen, filtrirt ab und giebt zu dem Filtrat gutes Schwefelwasserstoffwasser — bei Anwesenheit von Zinn entsteht ein tief kaffeebrauner Niederschlag (Zinnsulfür). Wird nun auf das ungelöst gebliebene Metallpulver Salzsäure und ein Tropfen Salpetersäure gegeben, hierauf erwärmt, bis alles gelöst ist und zu der Lösung viel Schwefelwasserstoffwasser gegeben, so entsteht abermals eine orange-rothe Trübung (Schwefelantimon).

Prüfung auf Blei,

Die salpetersaure Lösung wird in einer Platinschaale, worin man dieselbe successiv einträgt, eingedampft, zuletzt vorsichtig, um Spritzen zu vermeiden, eingetrocknet, der Rückstand dann allmählig stärker, endlich bis zum Glühen erhitzt und dieses so lange unterhalten, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit Wasser, welchem nahehin doppelt soviel reine concentrirte Schwefelsäure, als von dem Metall in Arbeit genommen, zugesetzt worden, erwärmt, bis alles Kupferoxyd gelöst ist. Die Lösung wird in ein Becherglas übergossen, die Schaale sorgfältig nachgespült und das Glas zum Abklären der Flüssigkeit durch 24 Stunden und darüber ruhig hingestellt. Man giesst hierauf in eine Porzellanschaale klar ab, sammelt den etwaigen Niederschlag (schwefelsaures Bleioxyd) in einem tarirten kleinen Filter, süsst sorgfältig aus, bis das Abfließende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet und wägt. Das Gewicht durch 1,4615 getheilt, ergiebt die entsprechende Menge reinen Bleies.

Arsen,

Die schwefelsaure Flüssigkeit wird nach vorgängigem Zusatze von etwas wässriger schwefeliger Säure oder auch von etwas schwefligsaurem Natron von Neuem bis nahe zur Trockene verdunsten gelassen. Der Rückstand wird mit reiner officineller Salzsäure aufgenommen, die Lösung in einem kleinen Destillirapparate (vgl. S. 139 Fig. 15) der Destillation unterworfen und diese fortgesetzt, bis der grösste Theil der Flüssigkeit überdestillirt ist. Zu dem Destillate wird ein gleiches Volum oder mehr klaren guten Schwefelwasserstoffwassers gegeben — bei Anwesenheit von Arsen in dem fraglichen Kupfer nimmt die Mischung eine mehr oder weniger gelbliche Farbe an, und nach längerer Zeit bildet sich darin ein gelber flockiger Niederschlag (Schwefelarsen.)

Silber- und Wismuth.

Der Rückstand im Destillirkolben wird mit heissem Wasser aufgenommen, in eine Porzellanschaale gegossen und darin bei gutem Luftabzuge von Neuem verdunstet, bis die Salzsäure zum allergrössten Theil ausgetrieben ist. Man nimmt dann von Neuem mit vielem Wasser auf, giesst die Lösung in ein Becherglas über, spült die Schaale sorgfältig mit Wasser nach, rührt das Ganze wohl um und stellt es durch mehrere Tage bei Seite. Ein nach Verlauf dieser Zeit am Boden des Gefässes angesammelter Absatz kann Chlorsilber oder basisches Chlorwismuth oder auch beide zugleich enthalten und wird nach beiden Richtungen hin geprüft.

Zu diesem Behufe wird die Flüssigkeit abgossen, der Niederschlag in einem kleinen Filter gesammelt und wiederholt mit Wasser ausgesüsst. Man übergiesst hierauf das Filter mit etwas erwärmtem, verdünnten Salmiakgeist, wodurch das Chlorsilber, wenn vorhanden, gelöst wird und säuert das Filtrat

mit Salpetersäure an — eine weisse Trübung beweist die Anwesenheit von Chlorsilber. Der vom Salmiakgeiste nicht aufgenommene Inhalt des Filters ist basisches Chlorwismuth.

Die von dem soeben besprochenen Absatze, wenn ein solcher sich gebildet, in ein Becherglas abgossene Flüssigkeit wird darin bis nahe zum Kochen erhitzt und bei fortdauernder Erwärmung und Umrühren mit einem Glasstabe Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen, bis alles Kupfer als Schwefelkupfer ausgefällt ist. — Diese bei der grossen Menge des Kupfers etwas langwierige Operation kann nicht durch Anwendung von unterschwefligsaurem Natron anstatt Schwefelwasserstoffs abgekürzt werden, da hierdurch auch etwa vorhandenes Nickel theilweise ausgefällt wird.

Prüfung auf
Eisen,
Alumium,

Die vom Schwefelkupfer getrennte Flüssigkeit wird in einer Porzellanschale bis zur Austreibung allen Schwefelwasserstoffs erhitzt, dann gutes Chlorwasser bis zum Verleiben des Geruchs zugegeben, erkalten gelassen, in einen Setzkolben übergossen und mit Aetzammoniak in einigem Ueberschusse versetzt. Der Kolben wird hierauf gut verschlossen und durch längere Zeit bei Seite gestellt. Bei vorhandenem Eisengehalt des Kupfers hat sich nach längerer Zeit ein rostfarbener Niederschlag (Eisenoxydhydrat, mit Thonerdehydrat gemengt, wenn das fragliche Kupfer mit Alumium legirt war) am Boden des Gefässes angesammelt.

In die durch Abgiessen und Filtriren vom Eisenoxydniederschlag getrennte und in einem Setzkolben gesammelte ammoniakalische Flüssigkeit lässt man nun abermals Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen, verschliesst dann den Kolben und stellt unter zuweiligem Schütteln durch einige Tage bei Seite. Hat sich nach Verlauf dieser Zeit ein Bodensatz gebildet, so giesst man die Flüssigkeit behutsam davon ab, giebt von Neuem Wasser, dem etwas Schwefelwasserstoff zugefügt ist, auf, lässt wiederum absetzen, giesst ab und trägt endlich den Bodensatz in ein kleineres Kölbchen über, worin man ihn wiederum absetzen lässt und nach Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit mit offic. reiner Salzsäure und einem kleinen Zusatze von Salpetersäure heiss behandelt. Die nachträglich mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird in ein anderes Kölbchen abfiltrirt, darauf Aetznatronlösung bis zur stark alkalischen Reaction zugegeben, dann, wenn nach einiger Zeit ein Niederschlag (α) sich eingestellt, die alkalische Flüssigkeit davon abfiltrirt und das Filtrat mit Natriumsulfhydratlösung versetzt — eine weisse Trübung und allmählig sich einstellender flockiger, weisser Niederschlag ist Schwefelzink. Der im Vorhergehenden erwähnte, in einem kleinen Filter gesammelte und durch wiederholtes Uebergiessen mit Wasser ausgesüsst Niederschlag α kann kaum etwas anderes als Nickeloxydulhydrat sein, erscheint in solchem Falle blassgrünlich gefärbt, wird beim Uebergiessen des Filters mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammon mit bläulicher Farbe gelöst und aus dieser Lösung durch Natron oder Kali mit gelblich grüner Farbe wieder abgeschieden.

Zink und
Nickel.

Das metallische Kupfer erfährt in Künsten, Gewerben und Haushaltungen eine sehr grosse und mannigfaltige Verwendung, auch macht es einen wesentlichen Gemengtheil sehr vieler häufig benutzter Metallegirungen aus. Das gemünzte und das Bijouteriegold ist mehrentheils kupferhaltig (vgl. S. 93), ebenso das gemünzte und das Bijouteriesilber (vgl. S. 86). Mit Zinn legirt ist es in der Bronze, dem Glocken- und Stückgut enthalten; mit Zink im Messing und dessen verschiedenen Modificationen (Bathmetall, Knopfmittel, Tomback, Pinchbeck, Smilor, Oréide, Prinzmetall, Talmigold u. s. w.), mit Zink und Nickel in den verschiedenen Arten des sogenannten Neusilbers oder Argentans (Chinasilber, Christoffelmetall, Alfénide, Alpaka, schweizerisches und belgisches Münzmetall u. s. w.) mit Nickel, Antimon und Alumium im Mineargent, mit Alumium allein in der Alumiumbronze (vgl. S. 66), mit Eisen und Zink im Sterro- und Aichmetall u. s. w. Das Nähere, die chemische Analyse dieser verschiedenen Kupferlegirungen betreffend, ist bei den Art. Aurum, Argentum, Alumium, Nicolum, Stannum, Zincum angetührt. Es sei jedoch hier noch bemerkt, dass in manchen von diesen Legirungen sehr häufig noch geringe Mengen anderer Metalle sich vorfinden, welche keine absichtliche wesentliche Zuthat sind, sondern aus den verwandten rohen Metallen abstammen. Auch ist nicht ausser Acht zu lassen, dass die aus den goldgelben Legirungen verfertigten Schmuckgegenstände gewöhnlich oberflächlich übergoldet, die aus den

Kupfer-
legirungen.

silberweissen Legirungen verfertigten Haushaltsgegenstände (Löffel, Gabeln, Leuchter u. s. w.) gewöhnlich galvanisch übersilbert sind.

Cuprum oxydatum.

(Oxydum cupricum. Schwarzes Kupferoxyd.)

$\text{CuO} = 39,7.$

Erkennung
und

Schwarzes Pulver, dicht und schwer, wenn durch Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd gewonnen, minder dicht und sehr zart im Anfühlen, wenn auf nassem Wege durch Fällung bereitet. Auf Platinblech erhitzt, keine Veränderung erleidend; in offic. reiner Salpetersäure bei mässigem Erwärmen leicht und vollständig löslich zu einer blauen Flüssigkeit, welche, mit Wasser bis fast zur Farblosigkeit verdünnt, durch Salmiakgeist blau gefärbt, durch Schwefelwasserstoffwasser braunschwarz, durch aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz roth gefärbt und allmählig gefällt wird. — Die Reinheit ergiebt sich aus nachstehendem Verhalten:

Prüfung.

a. Beim Erhitzen einer Probe in einem trockenen Reagircyylinder über der Weingeist- oder Gasflamme bis zum Glühen dürfen keinerlei sauer reagirende Dämpfe entwickelt werden, was sich leicht mittelst eines innerhalb der Mündung des Cylinders gehaltenen benässten Streifens blauen Lackmuspapiers erkennen lässt. Das Auftreten saurer Dämpfe würde auf eine unvollständige Zersetzung des zur Darstellung verwandten Kupferoxydsalzes hinweisen.

b. Beim Erhitzen von 3—5 Grmm. des Präparats mit der 10fachen Menge officineller verdünnter reiner Schwefelsäure in einer Porzellanschale muss eine vollständige Lösung stattfinden;

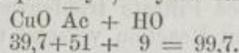
c. wird in die vorstehende saure Flüssigkeit ein bohnergrosses Stückchen schwefligsaures Natron gegeben, dieselbe dann bis zur Trockene abgedampft, der Rückstand mit reiner officineller Salzsäure aufgenommen, diese Lösung aus einem kleinen Destillirapparate (vgl. S. 139 Fig. 15) bis zur Hälfte oder darüber abdestillirt und das Destillat mit dem doppelten Volum guten klaren Schwefelwasserstoffwassers vermischt — so darf weder Färbung noch Fällung eintreten. Eine gelbe Färbung und ein ähnlicher Niederschlag würde auf einen Arsengehalt des Präparats hinweisen.

d. Der in dem Destillirkölbehen verbliebene Rückstand wird mit reinem Wasser aufgenommen, in einen geräumigen Setzkolben übergossen, nachträglich noch mit soviel reinem Wasser verdünnt, dass die Flüssigkeit nur noch wenig gefärbt erscheint und das Gefäss längere Zeit bei Seite gestellt — es darf kein Absatz sich wahrnehmen lassen. Ein etwaiger Absatz könnte basisches Chlorwismuth oder Chlorsilber enthalten.

e. Die vorstehende Flüssigkeit oder ein Theil derselben wird bis nahe zum Sieden erhitzt, darauf Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen Ausfällung des Kupfers einströmen gelassen und dann filtrirt. Das Filtrat wird abermals bis zum Sieden erhitzt, kohlen-saures Natron bis zur alkalischen Reaction hinzugefügt und das Gemisch stehen gelassen — es darf weder alsbald noch nach längerer Zeit ein Niederschlag sich einstellen.

Cuprum oxydatum aceticum.

(Acetas cupricus, Aerugo crystallisata, Flores Viridis Aeris.
Essigsäures Kupferoxyd, krystallisirter Grünspan.)



Erkennung
und
Prüfung.

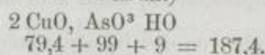
Dunkelgrüne, undurchsichtige Krystalle, oberflächlich gewöhnlich etwas verwittert; zerrieben und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen einen starken Geruch nach Essigsäure ausgebend; mit der 15—20fachen Menge Wasser übergossen und gelind erwärmt zu einer bläulich-grünen Flüssigkeit sich lösend, wovon etwas mit Salmiakgeist und ebenso mit einer Auflösung von kohlen-saurem Ammon in Uebermaass versetzt eine vollkommen klare, tiefblaue Mischung giebt, die durch verdünnte Aetzkalklösung nicht getrübt wird. — Die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte und erwärmte wässrige Lösung muss durch Schwefelwasserstoffgas vollständig ausgefällt werden, so dass die von Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit zu einem Theile mit aufgelöstem kohlen-sauren Natron versetzt, zu einem andern Theile verdunsten gelassen, im ersten Falle keinerlei Trübung erfährt, im zweiten keinen Rückstand zurücklässt.

Der gemeine Grünspan (Aerugo communis, Viride Aeris, Cuprum oxydatum hydrico-aceticum, Subacetas cupricus) stellt eine dichte, theils erdige, theils aus krystallinischen Theilchen bestehende, zerreibliche Masse von grüner oder bläulichgrüner Farbe dar, aus welcher concentrirte Schwefelsäure beim Aufgiessen Essigsäuredämpfe entwickelt. In Wasser theilweis, in verdünnter Schwefelsäure mit hellblauer, in Salmiakgeist mit tiefblauer Farbe fast vollständig löslich. — Die nähere Prüfung auf fremde Einnengungen geschieht am einfachsten folgendermaassen: man übergiesst in einem Setzkölbchen etwa 2—3 Grmm. mit der 6fachen Menge offic. verdünnter Schwefelsäure, erwärmt bis zum Sieden und filtrirt (Unreinigkeiten, manche erdige Einnengungen bleiben zurück). Man fällt das mit Wasser verdünnte Filtrat heiss mit Schwefelwasserstoffgas aus und filtrirt abermals. War der Grünspan unverfälscht, so enthält das Filtrat nun nichts weiter als Wasser, Essigsäure und Schwefelsäure, erleidet nach Austreibung alles überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Aufkochen beim Zusatze von kohlen-saurem Natron bis zur alkalischen Reaction und Erwärmen keine weitere Fällung und hinterlässt auch beim Verdampfen keinen feuerbeständigen Rückstand.

Gemeiner
Grünspan.

Cuprum oxydatum arseniosum.

(Arseniis bicupricus. Basisch-arsenigsäures Kupferoxyd, Scheele's Grün.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Gelblich-grünes Pulver oder leicht zerreibliche Aggregate; ein wenig davon in einem schmalen Reagireylinder über der Weingeist- oder Gasflamme erhitzt, giebt zunächst Feuchtigkeit aus, dann ein krystallinisches weisses Sublimat (arsenige Säure); hat man aber die Probe von dem Auftreten dieser letztern und nach Hinwegnahme der Feuchtigkeit mit einigen frisch ausgeglühten Kohlenplättchen überdeckt und erhitzt dann beides gleichzeitig bis zum Glühen, so sublimirt metallisches Arsen auf. Wird ferner ein wenig davon in einem Porzellanschälchen mit Wasser fein zerrieben, die Mischung dann in einen Reagireylinder gegeben, Aetzkalklösung zugetropft und geschüttelt, so löst es sich mit hellblauer Farbe auf; wird der Cylinder nun in heisses Wasser getaucht, so färbt sich die

Mischung bald roth oder gelbroth durch Ausscheidung von Kupferoxyd, und die farblose Flüssigkeit enthält nun Arsensäure und arsenige Säure an Kali gebunden. Wird dieselbe nach vorgängigem Zusatze von etwas Wasser filtrirt, ein Theil des Filtrats tropfenweise mit verdünnter Essigsäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt und hierauf von einer verdünnten ammoniakalischen Höllensteinlösung (1 Th. Höllenstein, 20 Th. Wasser und tropfenweise soviel Salmiakgeist als erforderlich, um die anfangs entstehende Trübung wieder aufzuheben) zugetröpfelt, so entsteht zunächst ein ziegelrother (arsensaures Silberoxyd) und darauf ein gelber Niederschlag (arsenignsaures Silberoxyd). Wird zu dem andern Theile des alkalischen Filtrats etwas von einer Auflösung von Natriumsulhydrat (mit gleichviel Wasser verdünnte officinelle Aetznatronlösung, worin Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet worden) zugemischt und darauf verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzugesetzt, so entsteht in letzter Instanz ein gelber Niederschlag von Schwefelarsen; welcher durch weitere Prüfung leicht als solches unzweifelhaft erkannt werden kann (vgl. S. 13). Wenn beim Zusatze von Natriumsulhydratlösung unmittelbar eine Trübung eintritt, so muss die trübe Mischung vor dem Ansäuern mit Salzsäure filtrirt werden.

Arsenikalische Kupferfarben.

Arsenignsaures Kupferoxyd ist, ungeachtet seiner grossen Giftigkeit, ein wesentlicher Bestandtheil sehr vieler grüner Malerfarben, welche unter den mannigfaltigsten Namen (Schwedischgrün, Pickelgrün, Papageygrün, Schweinfurtergrün* und die verschiedenen Sorten des letztern, so Englischgrün, Wienergrün, Kirchnergrün, Mitigrün) vorkommen. Aber auch manche andere grüne Kupferfarben, welche in der ursprünglichen Art dargestellt keine arsenige Säure enthielten, so Braunschweigergrün** (ursprünglich basisches Chlorkupfer), Bremer-, Berg- und Mineralgrün (ursprünglich nur basisches kohlen-saures Kupferoxyd als färbenden Bestandtheil enthaltend) erweisen sich gegenwärtig bei näherer Untersuchung sehr häufig als arsenhaltig.

Deren Erkennung.

Alle diese grünen Farben werden als Kupferfarben im Allgemeinen zunächst daran erkannt, dass sie von Salmiakgeist mehr oder weniger vollständig (je nach der Art und der Menge der Beimischungen) mit tiefblauer Farbe gelöst werden und dass, wenn ein wenig von der blauen Flüssigkeit zunächst mit etwas Wasser verdünnt, darauf mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert wird, wobei die blaue Farbe fast völlig verschwindet, der Zusatz einiger Tropfen aufgelösten gelben Blutlaugensalzes nun eine rothe Färbung und Fällung in der sauren Mischung veranlasst. Giebt man vor Anstellung der letzten Prüfung einen Tropfen von der sauren Flüssigkeit auf eine blanken Eisenfläche (Messerklinge, Spatel), so entsteht sofort ein kupferfarbener Beschlag auf dem Eisen. — Behufs der Erkennung der arsenigen Säure, was die Hauptsache ist, kann man auf verschiedene Weise verfahren, nämlich:

a. man versetzt ein wenig von der blauen ammoniakalischen Flüssigkeit zunächst mit etwas Wasser, darauf mit nahehin dem doppelten Volum officineller reiner Salzsäure, senkt dann einen Streifen blanken Kupferblechs in diese Mischung, so dass er von letzterer überragt wird, und lässt nun den Cylinder durch 15 Minuten und darüber in siedendem Wasser tauchen — bei Anwesenheit von arseniger Säure läuft das Kupfer dunkelgrauschwarz an, durch Bildung eines Ueberzugs von Arsenkupfer (Reinsch'e Probe).

b. man giebt einige Tropfen von der blauen ammoniakalischen Flüssigkeit auf eine weisse Untertasse oder ein flaches Porzellanschälchen, stellt diese auf einen Topf, worin Wasser siedet, und lässt eintrocknen — bei Anwesenheit von arseniger Säure erscheint der Rückstand schmutzig gelbgrün (C. Puscher). Oder, was noch charakteristischer ist,

c. man giebt einige Tropfen von der blauen ammoniakalischen Lösung auf ein flaches Porzellanschälchen, fügt dazu 1—2 Tropfen Aetzkali- oder Aetznatronlösung, rührt mit dem Glasstabe ein wenig um und verfährt im Uebrigen wie im

Vorhergehenden — bei Anwesenheit von arseniger Säure erscheint der Rückstand gelbroth oder braunroth (Kupferoxydul). Wird nun dieser rothe Rückstand nachträglich mit ein wenig Wasser aufgenommen, mittelst der Spritzflasche in ein kleines Filter gespült, das Filtrat schwach mit Essigsäure angesäuert und darauf von der oben erwähnten ammoniakalischen Höllesteinlösung hinzugefügt, so entsteht eine ziegelrothe Trübung (arsensaures Silberoxyd).

d. man giebt etwas von dem Farbematerial oder von dem damit bemalten oder gefärbten Gegenstände (Abschnitzel, wenn es Papiertapete oder gefärbtes Gewebe, Abschabel, wenn es eine bemalte Holz- oder Conditorwaare oder Kerze ist) in einen kleinen Destillirkolben, übergießt mit officineller reiner Salzsäure, verbindet den Kolben mittelst eines durchbohrten Korkstöpsels und eines darin eingelassenen dreischenkeligen Dampfableitungsrohrs mit einer Vorlage (S. 139 Fig. 15), worin ein wenig Wasser enthalten, ohne jedoch das Abflussrohr in letzteres eintauchen zu lassen, destillirt einen Theil der Flüssigkeit über und vermischt das Destillat mit dem gleichen Volum oder mehr klaren guten Schwefelwasserstoffwassers — bei Vorhandensein von arseniger Säure in dem Farbematerial ist diese als Chlorarsen überdestillirt, und Schwefelwasserstoffwasser ruft in dem Destillate eine gelbe Färbung und einen gelben Niederschlag hervor.

*) Das Schweinfurtergrün, in seiner reinsten Form eine Verbindung von essigsauerm Kupferoxyd mit arsenigsaurem Kupferoxyd = $\text{CuOAc} + 3(2\text{CuO}, \text{HOAsO}_3)$, wird beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge roth, ist in Salmiakgeist mit tiefblauer Farbe vollständig löslich, wofür es keine verdünnenden fremden Zusätze enthält. Die ammoniakalische Lösung kann auf arsenige Säure, wie im Obigen angegeben, noch weiter speciell geprüft werden. Um nöthigenfalls die Essigsäure nachzuweisen, übergießt man in einen kleinen Destillirkolben mehrere Gramme von dem Material mit der 10–15fachen Menge offic. verdünnter reiner Schwefelsäure, destillirt bis fast zur Trockene ab, versetzt das sauer reagirende Filtrat mit kohlen-saurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction, lässt eintrocknen, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, macht mit verdünnter Schwefelsäure sehr schwach sauer und giebt dann ein wenig schwefelsaure Eisenoxydlösung oder einen Tropfen offic. Eisenchloridlösung hinzu — bei Anwesenheit von Essigsäure färbt sich die Mischung roth.

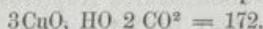
Schweinfurtergrün.

**) Aechtes Braunschweigergrün ($\text{CuCl} + 3\text{CuOHO}$) wird beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge schwarz, ist in Salmiakgeist mit tiefblauer Farbe, in verdünnter Salpetersäure mit hellblauer Farbe löslich. Die salpetersaure Lösung giebt mit verdünnter Höllesteinlösung einen weissen käsigen Niederschlag (Chlorsilber).

Braunschweigergrün.

Cuprum oxydatum carbonicum coeruleum.

(Hydro-carbonas sesquicupricus. Blaues kohlen-saures Kupferoxyd, zweidrittel-kohlen-saures Kupferoxyd.)



Smalteblaues Pulver; beim Erhitzen im Glascylinder für sich allein wird es schwarz, giebt Wasser ab, welches blaues Lackmuspapier nicht röthet. Auch beim Kochen mit verdünnter Kalilauge wird es schwarz. Von Salmiakgeist wird es mit tiefblauer Farbe, von Salzsäure unter Brausen mit grüner Farbe gelöst. Wird etwas von letzterer Lösung mit viel Wasser verdünnt und davon ein Tropfen auf eine blanke Eisenfläche (Messerklinge, Spatel) gebracht, so entsteht auf letzterer sofort ein kupferrother Ueberzug. Wird in den übrigen Theil der verdünnten salzsauren Lösung aufgelöstes gelbes Blutlaugensalz getropft, so entsteht eine rothe Färbung und ein ähnlicher Niederschlag. Die blaue ammoniakalische Lösung darf beim Zusätze von ammoniakalischer Bittersalzlösung keine Fällung erleiden — das Gegentheil würde auf Phosphorsäure oder auch Arsensäure hinweisen, welche beide mit Kupferoxyd ebenfalls blaue Verbindungen eingehen. Die specielle Prüfung auf Arsensäure geschieht nöthigenfalls auf die Weise, dass man einige Gramme von dem Präparate in einem Porzellanschälchen mit der 10fachen Menge officineller verdünnter Schwefelsäure

Erkennung und Prüfung.

übergiesst, nach geschehener Lösung ein bohngrosses Stückchen schwefel-saures Natron hinzugiebt, die Mischung eintrocknet, den Rückstand mit offic. reiner Salzsäure aufnimmt und mit dieser Lösung weiter, wie S. 139 bei der gleichen Prüfung des Kupferoxyds angeben, verfährt.

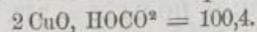
*Blaue
Kupfer-
farben.*

Das blaue kohlen-saure Kupferoxyd wird als Malerfarbe benutzt und zu diesem Zwecke durch Mahlen und Schlämmen der natürlich vorkommenden Verbindung (Kupferlasur) gewonnen und führt im Handel den Namen Berg- oder Mineral-blau, oder auch künstlich bereitet (Bremerblau, Bleu verditre). Doch kommen unter gleichen Namen auch Handelswaaren vor, deren färbender Bestandtheil anderer Art ist, oder welche zwar blaues kohlen-saures Kupferoxyd oder auch Kupferoxydhydrat enthalten, nebenbei aber anderweitige verdünnende Zuthaten. Das eben beschriebene Verhalten gegen Salmiakgeist, verdünnte Schwefel-säure und Blutlaugensalz, ferner gegen Salzsäure und blankes Eisen führen unzweifelhaft zur Erkennung des Kupfers. Die unvollständige Unlöslichkeit in Salmiakgeist weist auf das Vorhandensein von erdigen Einmengungen hin, oder man fällt die vorgängig verdünnte salzsaure Lösung heiss durch Schwefelwasser-stoffgas vollständig aus, filtrirt, erhitzt das Filtrat von Neuem bis zum Sieden und giebt kohlen-saures Natron bis zur alkalischen Reaction hinzu — ein weisser Niederschlag kann von erdigen Zusätzen oder von Zinkoxyd herrühren. — Das sogenannte Kalkblau, auch Neuwiederblau genannt, ist ein Gemenge aus Kupferoxydhydrat und schwefelsaurem Kalk, daher in Salmiakgeist und verdünnter Salzsäure nur unvollständig löslich. Die mit Wasser verdünnte und abfiltrirte salzsaure Flüssigkeit giebt in Chlorbaryumlösung einen weissen Niederschlag. Die wässerige Abkochung giebt ein Filtrat, worin aufgelöstes oxalsaures Ammon eine weisse Fällung veranlasst.

Im chemischen Verhalten verschieden von allen diesen blauen Kupferfarben ist das sogenannte Oelblau, welches mit Oelen und Firnissen abgerieben ein schönes Veilchenblau giebt. Es ist Schwefelkupfer und zwar entweder das im Mineralreiche als Kupferindig vorkommende oder künstlich durch Zusammen-schmelzen von fein zertheiltem Kupfer mit Schwefelkalium dargestellte. Es wird von Salmiakgeist und Salzsäure nicht aufgenommen. Wird aber der Salzsäure etwas chlorsaures Kali zugegeben, so geht das Kupfer unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure als Chlorkupfer in Lösung über.

Cuprum oxydatum carbonicum viride.

(Hydro-Carbonas bicuprieus. Grünes kohlen-saures Kupferoxyd,
halb-kohlen-saures Kupferoxyd.)



Spangrünes Pulver; beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem trockenen Reagireylinder bis zum Glühen schwarz werdend und Feuchtigkeit abgebend, welche nicht sauer reagirt. Gegen Kalilauge, Salmiakgeist, Salzsäure u. s. w. wie das Vorhergehende sich verhaltend.

*Grüne
Kupfer-
farben.*

Das grüne kohlen-saure Kupferoxyd macht den wesentlichen Bestandtheil mancher im Handel vorkommender grünen Malerfarben aus, so des Berg- oder Mineralgrüns (ursprünglich durch Mahlen und Schlämmen des im Mineralreiche vorkommenden und mit dem Namen Malachit bezeichneten halbkohlen-sauren Kupferoxyds gewonnen), ferner des Bremergrüns und gewisser Sorten Braunschweigergrüns. Doch werden nicht selten mit gleichem Namen auch arsenikalische Kupferfarben von ähnlichem Ansehen bezeichnet, daher bei Verwendung käuflichen grünen kohlen-sauren Kupferoxyds stets grosse Vorsicht und eine vorgängige Prüfung auf etwaigen Arsengehalt unerlässlich ist (vgl. S. 144).*)

Noch andere arsenfreie grüne Kupferfarben sind: a) *Gentel's* Grün oder zinn-saures Kupferoxyd, durch Fällen von Kupfervitriollösung mit einer Lösung von zinn-saurem Natron gewonnen. Mit officineller Salpetersäure erhitzt, giebt es Kupferoxyd an diese ab und Zinnoxid bleibt zurück, dessen Identität dann weiter festgestellt werden kann. b) *Casselmann's* Grün, wasserhaltiges vierfach-basisches

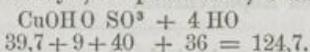
schwefelsaures Kupferoxyd, durch Fällen einer siedendheissen Lösung von Kupfer-
vitriol mit einer gleichen Lösung von essigsauerm Natron dargestellt. Es ist in
Salmiakgeist mit tiefblauer, in Salpetersäure mit hellblauer, in Salzsäure mit blau-
grüner Farbe löslich. Beide saure Lösungen werden durch Chlorbaryumlösung
reichlich gefällt. — Die Abwesenheit von arseniger Säure in beiden Präparaten
ergiebt sich am unzweideutigsten durch Destillation mit Salzsäure und Prüfung
des Destillats (vgl. S. 145).

*) Giebt man etwas von einer sehr stark verdünnten und sehr schwachsauren Kupferlösung
in ein Platinschälchen und senkt ein Bruchstück von einer Stricknadel hinein, so überzieht
sich das eingesenkte Ende des Eisendraths mit metallischem Kupfer, gleichzeitig entsteht
aber auch von Eisen aus ein gleicher Ueberzug über die gesammte Fläche des Platins. Wird
nach einiger Zeit der Eisendrath entfernt, das Platinschälchen wiederholt mit Wasser abge-
spült, so kann mittelst einiger Tropfen officin. reiner Salpetersäure der Kupferüberzug leicht
hinweggenommen werden. Ist die Kupferlösung arsenhaltig, so findet zwar anfangs dasselbe
statt, aber sehr bald wird der Kupferüberzug mit einem schwarzen Ueberzug von reducirtem
Arsen überdeckt. Giebt man nun in die Schale etwas von einer wässerigen Lösung von
Chlornatron (guter Chloralkali wird mit der 10fachen Wassermenge sorgfältig zerrührt, darauf
die Flüssigkeit abfiltrirt, mit kohlensaurem Natron, welches man etwas im Ueberschuss an-
wendet, ausgefällt und nach 24 Stunden abermals abfiltrirt), wozu noch einige Tropfen reiner
Aetznatronlösung zugefügt werden und erwärmt, so wird der schwarze Ueberzug aufgelöst
und der rothe kommt wieder zum Vorschein. Wird nun die alkalische Flüssigkeit auf ein
kleines Filter gegeben, letzteres mittelst der Spritzflasche ein wenig ausgesüsst, zu dem
Filtrate etwas Salmiaklösung und darauf ammoniakalische Bittersalzlösung hinzugegeben, so
entsteht nach kurzer Weile ein weisser Niederschlag von arsensaurem Ammon-Magnesia.

Prüfung auf
Arsengehalt.

Cuprum oxydatum sulfuricum.

(Sulfas cupricus, Vitriolum de Cypro s. coeruleum. Schwefel-
saures Kupferoxyd, Kupfervitriol, blauer Vitriol.)



Blaue, durchscheinende, rhomboëdrische Krystalle, in Wasser zu einer
blauen Flüssigkeit löslich, welche mit Wasser bis fast zur Farblosigkeit
verdünnt beim Zusatze von Salmiakgeist abermals blau gefärbt und durch
Chlorbaryumlösung weiss gefällt wird.

Erkennung
und Prüfung.

a. Aetzammoniak: man löst etwa 2 Gramme von dem Salze in
Wasser auf, giebt etwas Chlorwasser hinzu, darauf nach vorgängigem
Schütteln Salmiakgeist in Uebermaass, filtrirt nach einer kurzen Weile und
spült das Filter nach Ablauf der Flüssigkeit wiederholt mit ammoniak-
haltigem Wasser aus — es darf kein rostfarbener Rückstand (Eisenoxyd)
darauf verbleiben.

b. Schwefelwasserstoff: man löst eine neue gleiche Portion
von dem Salze in der 20—30fachen Menge Wasser auf, giebt ein wenig
Salzsäure hinzu, erwärmt bis zum Sieden, lässt Schwefelwasserstoffgas bis
zur vollständigen Ausfällung des Kupfers einströmen, giesst auf ein Filter
und stösst nach Abfluss der Flüssigkeit das rückständige Schwefelkupfer
mit Schwefelwasserstoffwasser aus. Das Filtrat lässt man in einem dünnen
Porzellanschälchen oder besser Platinschälchen unter allmählichem Nach-
giessen verdunsten, wobei man zuletzt die Hitze etwas steigert. Es darf
nach Austreibung der Salzsäure und der Schwefelsäure nichts Feuerbestän-
diges (schwefelsaures Alkali, schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaure
Magnesia) zurückbleiben, folglich beim Spülen des erkalteten Schälchens
mit wenig Wasser eine Flüssigkeit erhalten werden, welche successiv mit
Aetzammoniak, Schwefelammonium und aufgelöstem phosphorsaurem Natron
versetzt — in keinem Falle eine Fällung erfährt.

Gemischte Vitriole.

Die sogenannten gemischten Vitriole des Handels bestehen aus Kupfer- und Eisenvitriol, welche zusammen in der Form des Eisenvitriols auskrystallisirt sind. Man unterscheidet Salzburger Vitriol (doppelter Adler) mit 76%, Admonter Vitriol mit 80% und Doppelt-Admonter mit 83% Eisenvitriol. Den absoluten Gehalt eines solchen gemengten Vitriols an reinem Kupfer, resp. an reinem Kupfervitriol, ermittelt man folgendermaassen: man wägt von dem fraglichen Fabrikate in einem tarirten kleinen Becherglase 2,5 Grmm. ab, löst in 30 Grmm.

Fig. 16.



oder 30 C. C. Wasser auf, giebt 2,5 bis 3 Grmm officinelle reine Salzsäure hinzu, hängt in diese Mischung mittelst eines dünnen Gold- oder Platindraths ein $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Zoll langes Bruchstück von einer federkielgedicken Stange reinen Zinks in horizontaler Lage (vgl. Fig. 16) auf, umgiebt das Glas mit kaltem Wasser und stellt es durch 24 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit wird alles Kupfer in Gestalt einer porösen schwämmigen Masse von schön kupferrother Farbe um das Zinkstäbchen herum sich niedergeschlagen haben, wovon man sich leicht überzeugen kann, indem man etwas von der farblos gewordenen Flüssigkeit mit Salmiakgeist zusammenbringt — es darf keine Bläuung eintreten. Man reibt hierauf mittelst eines kleinen Pinsels das Kupfer von dem rückständigen Zink und dem Drath sorgfältig ab, spült beide ausserdem noch mittelst der Spritzflasche gut ab, zerrührt das Kupfer in dem Becherglase mit einem Glasstabe fein, giebt noch etwas Salzsäure zu und lässt absetzen. Sobald dies geschehen, wird die saure Flüssigkeit abgegossen und das rückständige Kupfer wiederholt durch Aufgiessen von frischem Wasser, Absetzenlassen, Abgiessen so lange ausgewaschen, bis das Wasser Lackmuspapier nicht mehr röthet. Man lässt dann vollständig austrocknen und wägt. Das unmittelbare Gewicht ergiebt den Kupfergehalt und durch Multiplication mit 3,933 die entsprechende Menge reinen Kupfervitriols.

Cuprum ammoniacale.

Der sogenannte Kupfersalmiak oder ammoniakalische Kupfervitriol (Cuprum ammoniacale, Cuprum sulfuricum ammoniatum, Sulfas cuprico-ammonicus, Ammonum cuprico-sulfuricum), eine Verbindung von Kupferoxyd-Ammoniak mit schwefelsaurem Ammon = $\text{NH}^4\text{OSO}^3, \text{CuONH}^3 = 122,7$, welcher zuweilen noch als Arzneimittel benutzt wird und sich auch noch in einigen neueren Pharmakopöen (Ph. Gall., Germ., Helvet., Russ.) vorfindet, erscheint als dunkellasureblaue Krystalle oder als krystallinisches Pulver von tiefblauer Farbe und schwachem Geruche nach Ammoniak. Mit dem doppelten Gewicht Wasser in einen Reagireylinder übergossen, muss es schnell und ohne erheblichen Rückstand gelöst werden, gegenfalls das Präparat in Folge längerer Aufbewahrung in undichten Gefässen einen Verlust an Ammoniak erlitten hat, was sich auch schon durch ein blaugrünes Ansehen verrathen würde. Eine grosse Menge Wasser ruft aber auch schon ohne vorangegangenen Verlust an Ammoniak eine Fällung hervor, welche jedoch durch einige Tropfen Salmiakgeistes verhindert oder beseitigt werden kann.

Digitalinum. (Digitalina. Digitalin.)

Charakteristische Kennzeichen.

Man unterscheidet zwei Arten dieses Präparats, nämlich in Wasser unlösliches oder französisches Digitalin und in Wasser lösliches oder deutsches Digitalin (auch Digitalin von Merk genannt, weil in dessen Laboratorium nach einem nicht veröffentlichten Verfahren bereitet). Dieses letztere stellt ein gelblichweisses Pulver dar, mehrentheils zusammen gebacken, geruchlos, von sehr bitterem Geschmacke; bei allmählichem Er-