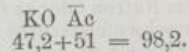


diesem Behufe mit grösster Sorgfalt bereitet und nachträglich auch deren Richtigkeit constatirt werden muss, ist selbstverständlich. Das letztere geschieht am einfachsten mittelst einer auf 1000 C. C. verdünnten Lösung von 3,15 Grmm. reinem Cyanquecksilber in Wasser, wovon je 1 C. C. oder je 10 C. C. je 1 C. C. oder je 10 C. C. von der Jodlösung absorbiren muss, denn $\frac{126}{\text{HgCy}} + 2 \frac{254}{\text{J}} = \text{HgJ} + \text{CyJ}$, folglich $3,15 = 6,35$. Die beiden Producte der Reaction, Jodquecksilber und Jodcyan, bleiben in der wässerigen Flüssigkeit farblos gelöst, das erstere durch Vermittelung des vorhandenen Jodkaliums.

Kali aceticum.

(Acetas kalicus, Terra foliata Tartari. Essigsäures Kali, geblätterte Weinsteinerde.)



Erkennung.

Weisses, schuppig-krystallinisches Salzpulver, an der Luft schnell feucht werdend, in Wasser sehr löslich zu einer neutralen oder doch fast neutralen Flüssigkeit, welche beim Zusatze von Eisenchloridlösung klar bleibt und dunkelroth sich färbt, und worin eine kalt gesättigte Lösung von saurem weinsäuren Natron einen krystallinischen Niederschlag (Weinstein) veranlasst. Wird etwas von dem trockenen Salze in ein Gemisch aus gleichen Gewichtstheilen höchstrectificirten Weingeistes und concentrirter Schwefelsäure eingetragen, und das Gemisch mässig erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, so entwickelt sich der bekannte Geruch nach Essigäther (Unterschied vom ameisensäuren Kali, welches unter gleichen Verhältnissen den Geruch nach Ameisenäther giebt).

Prüfung.

a. Wasser: man übergiesst in einem Probircylinder etwa 4 Grmm. von dem Salze mit gleichviel (4 C. C.) destillirtem Wasser und schüttelt — es muss leicht und vollständig sich lösen, und einige Tropfen von dieser Lösung zu wenigem reinen Wasser zugefügt, dürfen diesem weder eine erheblich saure, noch eine alkalische Reaction ertheilen.

b. Weingeist: man giesst etwas höchst rectificirten Weingeist in einen Reagircylinder und fügt tropfenweise von der soeben erwähnten Lösung des Präparats in gleichviel Wasser hinzu — es darf keine Trübung eintreten. Gegenfalls sind fremde, in Weingeist wenig lösliche Salze (schwefelsaures Kali, Chlorkalium) in mehr als zulässiger Menge vorhanden. — Geringe Spuren der genannten Salze, welche jedoch der arzneilichen Anwendung des Präparats keinen Eintrag thun, werden erforderlichen Falls mittelst verdünnter Lösungen von salpetersaurem Baryt und Silberoxyd unter nachträglichem Ansäuern mit reiner Salpetersäure erkannt.

c. Schwefelwasserstoffwasser: man vermischt den übrigen Theil der wässerigen Lösung oder eine neue Portion davon mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf keinerlei Fällung oder Färbung eintreten, welche, die eine wie die andere, auf fremde metallische Verunreinigungen hinweisen würden.

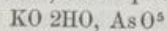
Liquor Kali acetic.

Eine Auflösung von essigsäurem Kali in dem doppelten Gewichte destillirten Wassers und ein specifisches Gewicht = 1,176—1,180 bei 15° C. zeigend ist unter dem Namen Kali aceticum solutum (Liquor Kali acetic) officinell. Es ist eine klare farblose Flüssigkeit, fast geruchlos und neutral, wird durch Eisenchloridlösung roth gefärbt und giebt mit einer kalt gesättigten Lösung von saurem weinsäuren Natron einen weissen krystallinischen Niederschlag. Das Verhalten gegen

Reagentien muss im Uebrigen gleich sein dem im Vorhergehenden beschriebenen Verhalten der Lösung des festen Salzes. — Das Präparat der jüngsten (1869) österreichischen Pharmakopöe (Kalium aceticum solutum) ist etwas concentrirter, dessen specif. Gew. soll = 1,20 sein, was einem Gehalte von 38% Salz entspricht.

Kali arsenicum.

(Arsenias monokalicus, Sal duplicatum *Macqueri*. Einbasisch-arsensaures Kali, *Macquer's* Doppelsalz.)



$$47,2 + 18 + 115 = 180,2.$$

Mehr oder weniger grosse, farblose, luftbeständige Krystalle, oder auch, wenn unmittelbar durch Zusammenschmelzen gleicher Gewichtstheile arseniger Säure und salpetersauren Kalis gewonnen, wasserleere weisse krystallinische Massen. In Wasser leicht löslich zu einer Flüssigkeit, welche Lackmuspapier röthet (beim Trocknen verschwindet die Röthung wieder), Höllesteinlösung ziegelroth, ammoniakalische Bittersalzlösung weiss fällt. Erkennung.

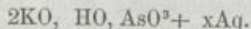
Es ist leicht, aus dem einen und dem andern Niederschlage metallisches Arsen abzuscheiden, indem man etwas von dem ausgesüsst und sehr scharf ausgetrockneten Niederschlage zunächst mit Magnesit mischt, darauf Cyankalium zusetzt, das Gemisch behufs Austreibung aller Feuchtigkeit nochmals stark erwärmt, endlich in ein Reductionskölbchen (vgl. S. 7 Fig. 6) füllt und allmählig bis zum Glühen erhitzt. — Auch aus dem krystallisirten Salze kann in gleicher Weise metallisches Arsen abgeschieden werden. Mit dem geschmolzenen Salze, welches leicht unzersetzten Salpeter zurückhalten kann, darf man den Versuch nicht vornehmen.

Die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff unmittelbar weder gefärbt noch gefällt, sowohl vor als nach dem Zusatze von Salzsäure, es sei denn, dass das Salz arsenige Säure enthalte; was bei dem rohen Salze, welches durch Krystallisation aus wässriger Lösung nicht gereinigt worden, mehrentheils der Fall ist. Wird aber die mit Salzsäure angesäuerte Lösung erwärmt und währenddem Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen, so entsteht zunächst eine weisse Trübung (Schwefel), dann ein gelber Niederschlag (Schwefelarsen).

Das arsensaure Kali wird in der Kattundruckerei benutzt und kommt zu diesem Behufe im Handel vor. Es ist sehr giftig.

Kali arseniosum solutum.

(Arseniis kalicus solutus, Solutio v. Liquor arsenicalis, Solutio *Fowleri*. *Fowler's*che arsenicalische Tropfen.)



$$94,4 + 9 + 99 = 202,4 + x\text{Aq.}$$

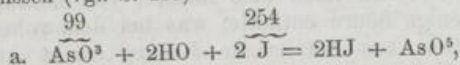
Klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von geringem Geschmack und schwacher alkalischer Reaction auf Reagenspapier; giebt mit verdünnter Höllesteinlösung einen dottergelben Niederschlag (arsenigsäures Silberoxyd), welcher in Aetzammoniakflüssigkeit löslich ist. Diese letztere ammoniakalische Lösung scheidet bei längerem Erwärmen, durch Verweilen des Reagireylinders in siedendem Wasser, metallisches Silber ab, welches das Glas überkleidet, und die abfiltrirte Flüssigkeit giebt nun bei behutsamem Zutropfen von verdünnter Essigsäure einen ziegelrothen Niederschlag oder ein Gemeng aus diesem und gelbem. Schwefelwasserstoffwasser, dem Präparate zugegossen, zeigt unmittelbar keine Reaction, bei nach- Erkennung.

herigem Zusatze von wenig Chlorwasserstoffsäure entsteht aber sogleich ein citrongelber Niederschlag (Schwefelarsen), welcher in ätzender und kohlenaurer Ammonflüssigkeit schnell und farblos löslich ist, nicht aber in kalter und in erwärmter Salzsäure (durch längeres Kochen mit einem grossen Ueberschuss der Säure wird es jedoch allmählig zersetzt vgl. S. 90), und woraus leicht metallisches Arsen abgeschieden werden kann (vgl. S. 90).

Quantitative
Prüfung.

Die gute Beschaffenheit des Präparats wird durch den vorschriftsmässigen Gehalt an arseniger Säure bedingt, welcher nach Ph. Bor., Austr., Bav., Wrth., Sax., Hess., Hannov., Graec. $\frac{1}{100}$, nach Ph. Germ., Gall., Russ., Brit. $\frac{1}{100}$ betragen soll. Um dies zu controliren, wägt man eine bestimmte Menge (90 Decigrmm.) von dem Präparate in einem Kölbchen ab, verdünnt mit etwas Wasser, macht mit etwas Salzsäure sauer, fällt durch Schwefelwasserstoffgas vollständig aus, sammelt den Niederschlag in einem doppelten Filter, beide von gleichem Gewichte, sässt mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet dann bei 100° C. und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Das Gewicht des Schwefelarsens ergibt durch 1,242 getheilt die entsprechende Menge arseniger Säure, würde also bei dem erstern Präparate von 90 Decigrmm. 124 Milligrmm., oder von 90 Granen alten Medicinalgewichts $1\frac{1}{4}$ Gran betragen.

Mit gleicher Genauigkeit, aber viel schneller kann die quantitative Bestimmung des Gehalts der Fowler'schen Solution an arseniger Säure auf maassanalytischem Wege ausgeführt werden, wenn man sich hierzu der S. 193 erwähnten titrirten Jodlösung (6,35 Grmm. Jod in 1000 C. C. enthaltend) bedient. Man wägt zu diesem Zwecke 90 Decigrmm. von der fraglichen Solution in einem Kölbchen ab, giebt nahehin 1 Grmm. zweifach-kohlensaures Kali und ein wenig filtrirte verdünnte Stärkelösung (vgl. S. 82) hinzu und darauf von der Jodlösung aus einer in Zehntel-C. C. getheilten Bürette, bis eine dauernde Bläuung eintritt. 40,4 C. C. von dem Reagens entsprechen 1 Decigrmm. arseniger Säure. Dies beruht auf folgenden Verhältnissen (vgl. S. 193):



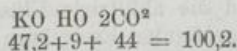
b. $254 : 99 = 6,35 : 2,475$, folglich 1000 C. C. Jodlösung (worin 6,35 Grmm. oder 63,5 Decigrmm. Jod enthalten) = 2,475 Grmm. oder 24,75 Decigrmm. arseniger Säure, somit 40,4 C. C. = 1 Decigrmm.

Aqua arseni-
calis.

Die nach Biette (S.70) und Pearson benannten arsenikalischen Solutionen enthalten nicht arsenige Säure, sondern Arsensäure, die erstere in Verbindung mit Ammon (1 Th. krystallisirtes Salz in 480 Th. Flüssigkeit), die letztere in Verbindung mit Natron, und zwar 1 Th. krystallisirtes Salz (= $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{AsO}^5 + 14\text{HO}$) in 600 Th. Flüssigkeit nach Ph. Gall., und 1 Th. entwässertes Salz (= $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{AsO}^5$) in 109 Th. Flüssigkeit nach Ph. Brit. Die Ph. Gall. bezeichnet das Präparat als *Arsenias sodicus aqua solutus* und *Solution arsenicale de Pearson*, die Ph. Brit. als *Liquor arseniatis Sodae* und *Solution of Arseniate of Soda*. Diese Solutionen geben mit Höllesteinlösung einen ziegelrothen Niederschlag (arsensaures Silberoxyd), und mit einer ammoniakalischen Bittersalzlösung einen weissen Niederschlag, welcher bei 100° C. anhaltend getrocknet die constante Zusammensetzung $\text{AmO}2\text{MgO}, \text{AsO}^5 + \text{HO} = 190$ hat, daher zur quantitativen Bestimmung des Arsensäure- und Arsengehalts dienen kann (vgl. S. 13).

Kali bicarbonicum.

(Bicarbonas kalicus, Kali carbonicum acidulum. Zweifach-kohlensaures Kali.)



Erkennung
und

Farblose, wasserklare, luftbeständige Krystalle, in 4—5 Theilen lauen Wassers leicht und vollständig löslich zu einer Flüssigkeit, welche schwach

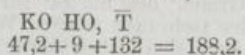
alkalisch reagirt, verdünnte Bittersalzlösung nicht trübt, beim Erhitzen bis zum Kochen reichlich Kohlensäuregas entweichen lässt und beim allmäligen Vermischen mit einer Lösung von anderthalbmal soviel Weinsäure, als von dem Salze in der Lösung befindlich, in der achtfachen Menge Wasser heftig aufbraust und einen weissen krystallinischen Niederschlag (Weinstein) liefert.

Die ausreichende Reinheit des zweifach-kohlensauren Kalis ergibt sich daraus, dass es an der Luft nicht feucht wird, mindestens und höchstens das Vierfache lauen Wassers zur Lösung bedarf, solche Lösung beim Erkalten nichts absetzt (Abwesenheit von zweifach-kohlensaurem Natron), verdünnte Bittersalzlösung nicht trübt, und nach geschehener schwacher Uebersättigung mit officineller reiner Salpetersäure klar erscheint (Abwesenheit von Kieselsäure). Wird letztere saure Lösung in einzelnen Portionen mit Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und von Chlorbaryum versetzt, so darf in beiden Fällen keine oder doch nur eine sehr unbedeutende weisse Trübung stattfinden (Abwesenheit von Schwefelsäure und Salzsäure). Würde in der silberhaltigen Mischung eine weisse allmähig schwärzlich werdende Trübung sich zeigen, so weist diese auf unterschwefeligsaurer Salz hin. Die Anwesenheit solchen Salzes wird speciell auch erkannt, wenn man etwa 10 Grmm. von dem Präparate in 50 Grmm. Wasser löst, die Lösung mit etwas dünnem Stärkekleister versetzt und darauf verdünnte Jodlösung (1 Th. Jod und 500 Th. Wasser, worin 2 Th. Jodkalium vorher gelöst sind, oder auch, wenn vorrätzig, die S. 193 erwähnte Lösung) hinzutröpfelt — bei Abwesenheit von unterschwefeligsaurer Salze färbt sich die Mischung sofort dauernd violett, gegenfalls tritt solche Reaction alsbald nicht ein. — Die wässerige und ebenso auch die behutsam mittelst reiner Salzsäure angesäuerte Lösung des Salzes darf durch gutes Schwefelwasserstoffwasser in keiner Weise getrübt oder gefällt werden (eine in letzterem Falle allmähig stattfindende starke weisse Trübung würde ebenfalls auf unterschwefeligsaurer Salz hinweisen).

Prüfung.

Kali bitartaricum.

(Bitartras kalicus, Tartras hydrico-kalicus, Tartarus depuratus, Cremor Tartari. Saures weinsaures Kali, reiner Weinstein, Weinsteinrahm.)



Weisse, harte, lose oder zusammenhängende Krystalle, oder glänzendes krystallinisches Pulver (wenn durch Fällung gewonnen), oder sehr weisses schweres Pulver. In einem Porcellan- oder Platinschälchen erhitzt, unter Ausstossen säuerlicher empyreumatischer Dämpfe von eigenthümlichem Geruche verkohlend und einen kohligen Rückstand zurücklassend, welcher, mit wenig Wasser aufgenommen, dieses stark alkalisch macht. Wird zu der filtrirten alkalischen Flüssigkeit von einer Auflösung von Weinsäure in der achtfachen Menge Wasser allmähig bis zur Neutralisation zugefügt und darauf noch ebensoviel von letzterer Lösung, so entsteht beim Umrühren allmähig ein reichlicher weisser krystallinischer Niederschlag (regenerirter Weinstein). Wird etwas (etwa 1 Grmm.) von dem weissen Pulver in einem Reagircyylinder mit der 20fachen Menge (20 C. C.) Wasser

Charakteristische Kennzeichen.

übergossen und unter Umschütteln bis zum Sieden erhitzt, so wird es aufgelöst, scheidet sich aber während des Erkalten zum grössten Theile krystallinisch wieder ab (Unterschied von saurem weinsauren Natron); die überstehende Flüssigkeit reagirt sauer und enthält nahehin $\frac{1}{200}$ des Salzes in Lösung.

Prüfung.

a. Wasser: man übergiesst in einer Porzellanschale 15 Grmm. von dem fein zerriebenen Salze mit der 15fachen Menge Wasser, erhitzt bis zum Kochen, lässt erkalten, filtrirt die überstehende Flüssigkeit ab und prüft das Filtrat in einzelnen Portionen mit

salpetersaurem Baryt oder Chlorbaryum: man verdünnt etwas von dem aufgelösten Reagens in einen Reagircylinder mit reinem Wasser, giebt einen Tropfen reine Salpetersäure und darauf etwas von dem Filtrate hinzu — es darf keine Trübung eintreten (Abwesenheit von Schwefelsäuresalz);

salpetersaurem Silberoxyd: man verfährt wie im Vorhergehenden — der Erfolg muss derselbe sein (Abwesenheit von Chloralkalimetall);

Schwefelwasserstoffwasser: man vermischt den grössern Ueberrest von dem Filtrate mit dem gleichen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf auch nach längerer Zeit kein Niederschlag sich einstellen (Abwesenheit von Kupfer, Blei, Zink), ebenso auch nicht, wenn die klare schwefelwasserstoffhaltige Mischung nachträglich mit Aetzammoniak übersättigt wird (eine allmählig eintretende grünlichschwarze Trübung in letzterem Falle deutet auf Eisengehalt).

b. Kohlensaures Natron. Man übergiesst das in der Schale zurückgebliebene Salz mit 100—120 C. C. reinem Wasser, giebt 15 Grmm. krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu, erhitzt von Neuem bis zum Sieden und unterhält dieses einige Minuten. Ist der Weinstein rein, so erhält man eine klare (Abwesenheit von Kalk) und farblose (Abwesenheit von Farbstoff) Lösung.

Specielle
Prüfung auf
Blei und
Kupfer.

Der gereinigte Weinstein des Handels (Crystalli Tartari) entspricht nicht immer vollständig den vorstehenden Anforderungen. Derselbe ist fast immer mehr oder weniger kalkhaltig und, wie Dr. Mirus neuerdings gezeigt, mehrentheils auch bleihaltig. Dieser Bleigehalt beträgt allerdings so wenig, dass derselbe bei Verwendung von nur 15 Grmm. des Salzes zur Prüfung kaum nachgewiesen werden kann, somit auch der Gebrauch solchen Weinsteinpulvers als Arzneimittel nicht wohl einen Nachtheil nach sich ziehen dürfte. Um aber auch solche geringe Spuren von Blei, überhaupt von schädlichen Metallen, zu erkennen, verfährt man nöthigenfalls folgendermaassen: Man erhitzt in einer Porzellanschale mit echter Porzellan glasur 600 C. C. Wasser bis zum Kochen, giebt 80 Grmm. reines krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu und darauf in kleinen Portionen 100 Grmm. von dem fraglichen Weinsteinpulver. Die gewonnene alkalische Flüssigkeit wird nach dem Erkalten, ohne sie vorher zu filtriren, in einen Setzkolben übergossen und der etwaige Bodensatz sorgfältig eingespült. Man giebt nun etwas Natriumsulfhydratlösung hinzu, schüttelt, verschliesst den Kolben und stellt denselben durch 24 Stunden bei Seite. Ist nun nach Verlauf dieser Zeit ein dunkler Niederschlag entstanden, worin möglicher Weise Schwefelblei oder Schwefelkupfer oder Schwefel-eisen oder endlich alle drei Schwefelmetalle enthalten sein können, so wird die überstehende Flüssigkeit vorsichtig davon abgossen (diese Flüssigkeit liefert beim Verdampfen und Krystallisiren Seignettesalz), der Bodensatz dann mittelst schwefelwasserstoffhaltigen Wassers in einen kleinen Kolben von etwa 50 C. C. räumlichem Inhalt eingespült und wiederum absetzen gelassen. Man giesst die

überstehende Flüssigkeit ab, giebt nochmals schwefelwasserstoffhaltiges Wasser auf, lässt absetzen und giesst ab. Auf den also ausgesüßten Niederschlag wird tropfenweise offic. reine Salzsäure bis zur stark sauren Reaction gegeben (um etwa vorhandenes Schwefeleisen und Schwefelzink zu zersetzen und diese Metalle nebst dem Kalk in Lösung überzuführen), nach kurzer Digestion (10—15 Minuten) in gelinder Wärme das Kölbchen mit Schwefelwasserstoffwasser gefüllt, absetzen gelassen, abgossen (α) und das Aufgeben von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen noch einige Male wiederholt. Endlich wird der Absatz in ein Schälchen eingespült, im Wasserbade eintrocknen gelassen, darauf mit etwas reiner offic. Salpetersäure, welche vorher mit gleichviel Wasser verdünnt worden, übergossen und diese darüber abgedunstet. Der Rückstand wird mit etwas heissem Wasser, dem 1—2 Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind, aufgenommen, filtrirt und das Filtrat zunächst mit verdünnter Schwefelsäure geprüft — bei Anwesenheit von Blei entsteht bald oder nach kurzer Weile ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd. Dieser kann nöthigenfalls in einem kleinen tarirten Filter gesammelt, ausgesüßt, getrocknet und schliesslich gewogen werden. Die vom Bleiniederschlage getrennte Flüssigkeit wird in einem kleinen Becherglase abgedunstet und der Rückstand mit Salmiakgeist aufgenommen — bei Anwesenheit von Kupfer erscheint die Lösung blau oder bläulich gefärbt. — In der obigen salzsauren Flüssigkeit α ist Eisen enthalten, wenn der fragliche Weinstein solches enthielt. Man lässt diese Flüssigkeit nach Zusatz eines Körnchens chloresauren Kalis in einem Schälchen oder Becherglase bis auf einen geringen Rückstand verdunsten — bei Anwesenheit von Eisen erscheint dieser Rückstand gelb gefärbt und ein Tropfen davon mit etwas von einer stark verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalz auf einer Porzellanfläche zusammengebracht, giebt eine tiefblaue Mischung. Man giesst den salzsauren Rückstand in ein Kölbchen über, spült sorgfältig mit Wasser nach, giebt Salmiakgeist etwas in Ueberschuss hinzu, verschliesst das Kölbchen dicht und stellt eine kurze Weile bei Seite. Man filtrirt nach einiger Zeit von abgetrenntem Eisenoxyd ab, süsst Kölbchen, Filter und Inhalt mit verdünntem Salmiakgeiste aus und giebt zu dem Filtrate von einer Auflösung von oxalsaurem Ammon, bis aller Kalk ausgefällt ist. Nach einer kurzen Weile wird das Gemisch auf ein vorher genässtes Filter gegeben, das Filter mit etwas verdünntem Salmiakgeist ausgesüßt und zu dem ammoniakalischen Filtrate etwas Schwefelammoniumflüssigkeit gegeben — ein abermaliger weisser Niederschlag würde die Anwesenheit von Zink zu erkennen geben.

Prüfung auf
Eisen, Kalk
und Zink.

Der rohe Weinstein (Tartarus crudus, Kali bitartaricum crudum) kommt im Handel in Gestalt von harten krystallinischen Krusten von grauweisser (Tartarus crudus albus) oder grauröthlicher (T. cr. ruber) Farbe oder auch als staubförmiger Abfall (Weinsteinstaub, Weisteingrus) vor. Beim Erhitzen in einem eisernen Schälchen verhält es sich dem reinen Weinstein ähnlich. Die zurückbleibende alkalische Kohle ist aber gewöhnlich reich an kohlensaurem Kalk, wie man sich leicht überzeugen kann, indem man die zunächst mit Wasser ausgelaugte Kohle mit verdünnter Essigsäure auskocht, die Flüssigkeit abfiltrirt und das Filtrat heiss mit kohlensaurem Natron übersättigt. In pharmaceutischen Laboratorien wird der rohe Weinstein ausschliesslich zur Darstellung der sogenannten Stahlkugelmasse (Tartarus martiatus crudus) verwendet. Will man aber zu solchem Zwecke Weisteingrus benutzen, so muss man sich vorher überzeugen, dass derselbe in der That auch weiter nichts ist, als staubförmiger Abfall von Weinsteinkrusten, und nicht, wie häufig, grössere Mengen von Sand beigemischt enthält. Diess geschieht nun am besten auf die Weise, dass man 5 oder 10 Grmm. von dem fein zerriebenen rohen Weinstein in einem passenden Glase mit einer Mischung aus 5 oder 10 Grmm. offic. Salmiakgeist und Wasser zu gleichen Theilen übergiesst, das Glas verkorkt und unter zuweiligem Umschütteln an einen mässig warmen Ort hinstellt. Man lässt dann erkalten, giesst auf ein doppeltes Filter von je gleicher Schwere, süsst mit wenigem Wasser aus, trocknet und wägt. Je weniger ungelöster Rückstand, desto besser ist der Weinstein. Das Filtrat selbst lässt man in einem Becherglase etwas verdunsten, giebt dann 6 oder 12 Grmm. concentrirten Essigs hinzu und lässt die Mischung an einem kalten Orte durch 24 Stunden stehen. Der während der Zeit entstandene krystallinische Niederschlag ist saures weinsaures Kali, dessen Gewicht sehr nahe dem Gehalte des rohen Weinstein an wirklichem Weinstein entspricht.

Roher
Weinstein.

Kali carbonicum crudum.

(Carbonas kalicus crudus, Cineres clavellati. Rohes kohlen-saures Kali, Potasche.)

Erkennung. Weisse, zuweilen bläuliche (durch eine Spur von Mangansäure veranlasst), unregelmässige, mehr oder weniger grosse compacte Massen, wovon ein kleines Bruchstückchen auf dem Oehre des Platindraths in die Weingeistflamme gehalten dieser letztern eine violette Färbung ertheilt. An der Luft feucht werdend und in der doppelten Menge Wassers zu einer etwas trüben Flüssigkeit löslich, welche stark alkalisch reagirt und in Höllensteinlösung einen weissen Niederschlag veranlasst. Wird die Flüssigkeit filtrirt, zu dem Filtrate von einer Lösung von Weinsäure in der 8fachen Menge Wasser allmählig bis zur Neutralisation zugefügt und darauf nochmals eine gleiche Portion von der Säurelösung hinzugegeben, so tritt zunächst starkes Aufbrausen ein und zuletzt entsteht ein reichlicher krystallinischer weisser Niederschlag.

Alkalimetrische Prüfung Quantitative Prüfung: man wägt in einem Becherglase 216 Decigramme officinelle reine Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. bei 15° C. (somit von 25 % Säuregehalt), verdünnt dieselbe mit nahehin der doppelten Menge (40 C. C.) Wasser und fügt von einer abgewogenen Menge (S. 1 Fig. 1) von einer Lösung der fraglichen Potasche in der doppelten Gewichtsmenge Wassers (man übergiesst in einem tarirten Glase 20 Grmm. von der Potasche mit 40 Grmm. Wasser, verkorkt das Glas, schüttelt, bis das Salz vollkommen zerflossen ist, und lässt dann die Flüssigkeit sich klären) in kleinen Portionen und unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange zu, bis blaues Papier beim Betupfen mit dem Rührstabe kaum noch geröthet wird. Man bestimmt hierauf, welche Gewichtsmenge von der Lösung, und folglich auch von der Potasche zur Erreichung dieses Zweckes erforderlich gewesen, und berechnet als Gehalt dieser letzteren an reinem kohlen-sauren Kali 69 Decigrmm.; denn soviel kohlen-saures Kali ist in der That nothwendig, um 216 Decigrmm. der erwähnten Salpetersäure zu neutralisiren.

Anstatt Salpetersäure kann auch Oxalsäure benutzt werden, und zwar für 216 Salpetersäure von dem angegebenen Säuregehalt 63 krystallisirte Oxalsäure, welche in der 6—8fachen Menge heissen Wassers gelöst wird, oder 100 C. C. einer Lösung von Oxalsäure, welche in 1000 C. C. 63 Grmm. krystallisirter Oxalsäure enthält. Die Auflösung muss auch während des Versuches heiss gehalten werden um die Ausscheidung von saurem kleesauern Kali zu verhindern.

Prüfung auf Natron.

Vorstehende Berechnung ist übrigens nur dann richtig, wenn die säure-neutralisirende Wirksamkeit der fraglichen Potasche ausschliesslich durch kohlen-saures Kali bedingt wird. Sie ist nicht mehr richtig, wenn die Potasche, wie es gegenwärtig sehr häufig der Fall ist, kohlen-saures Natron in erheblicher Menge enthält (so die rohe Rübenpotasche). Wenn dieser Gehalt nicht unter 5 % beträgt, so kann derselbe am schnellsten mittelst des Löthrohrs erkannt werden, indem man ein Pröbchen von dem fraglichen Fabrikate auf dem Oehre des Platindraths in der innern Flamme erhitzt — in dem angegebenen Falle zeigt sich sogleich eine Vergrösserung und röthlichgelbe Färbung der äussern Flamme. Handelt es sich jedoch nicht blos um eine qualitative, sondern auch um eine quantitative Feststellung des Gehalts an kohlen-saurem Natron, so kann man zu diesem Zwecke wie nachstehend unter 1, 2 oder 3 angegeben verfahren.

1. Man übergiesst in einem kleinen Becherglase 10 Decigrmm. (= 100 Centigrmm.) von der Potasche mit destillirtem Wasser, lässt zergehen, filtrirt, süssst das Filter aus, bis das Abfliessende nicht mehr alkalisch reagirt, giebt zu dem Filtrate allmählig von einer abgewogenen Menge concentrirten Essigs (spec. Gew.

= 1,038 bei 15° C.) hinzu, bis eine schwache saure Reaction vorwaltet, und lässt in dem Becherglase eintrocknen. Man nimmt den Rückstand mit höchstrectificirtem Weingeist auf, filtrirt, süsst Becherglas und Filter wiederholt mit Weingeist aus, lässt dann die weingeistigen Filtrate nach vorgängigem Zusatze von etwas Wasser verdunsten, fügt eine der verbrauchten Essigsäuremenge äquivalente Menge offic. reiner Chlorwasserstoffsäure hinzu (also auf 4 concentrirten Essigs nahezu 3 Salzsäure von 1,124 spec. Gew.), lässt abermals verdunsten, nimmt den Rückstand mit rectificirtem Weingeiste auf und fällt endlich mit Platinchloridlösung, wovon man soviel zusetzt, dass die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt erscheint. Man sammelt nach längerer Zeit den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte, süsst einige Male mit rectificirtem Weingeist aus, lässt dann trocken werden und wägt. Das Gewicht des also gewonnenen Kalium-Platinchlorids ($KCl, PtCl^2 = 244,4$) durch 3,531 getheilt ergibt die entsprechende Menge kohlen-sauren Kalis (denn $\frac{244,4}{3,531} = 69,2$). Wird diese nun von der mittelst Salpetersäure oder Kleesäure ermittelten und auf 100 Centigramm. berechneten Menge abgezogen, so giebt der Rest durch 1,3 getheilt die entsprechende Menge kohlen-sauren Natrons.

Quantitative
Bestimmung
des Natron-
gehalts.

In Betreff der Wiedergewinnung des Platins sowohl aus dem platinhaltigen Filtrate, als auch aus dem Platinniederschlage vgl. unter Natrium chloratum.

2. Man verfährt zunächst ganz wie im Vorhergehenden, nur dass man ein etwas grösseres Quantum (etwa 5 Grmm. oder 500 Centigramm.) von der fraglichen Potasche in Anwendung nehmen kann, erhitzt aber nach Austreibung der Essigsäure das zurückgebliebene salzsaure Salz etwas stärker, als im Vorhergehenden nöthig war, um alle freie Salzsäure auszutreiben. Man bestimmt hierauf durch Wägung des tarirten Becherglases das Gewicht der gesammten Chlormetalle, nimmt diese mit reinem Wasser auf, giebt etwas reine Salpetersäure zu und bestimmt durch Fällung mit Höllesteinlösung das Chlor (= C), dessen Gewicht vom Gesamtgewichte der Chlormetalle abgezogen als Rest das Gewicht des Kaliums und Natriums zusammengenommen (= A) giebt.

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

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

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

3. Ein drittes Verfahren endlich, welches für die Praxis hinreichend genaue Resultate giebt, gründet sich auf die bedeutendere Löslichkeit des salpetersauren Natrons in rectificirtem Weingeist im Verhältnisse zu der des salpetersauren Kalis. Man neutralisirt 6 Grmm. von der Potasche (diese wird vorgängig in Wasser aufgelöst, die Lösung wird filtrirt und das Gefäss, worin die Lösung geschehen, und das Filter gut ausgesüsst) mit concentrirtem Essig, dampft ab, nimmt den trockenen Rückstand mit rectificirtem Weingeist auf, treibt zunächst durch Wärme den Weingeist, dann durch Salpetersäure die Essigsäure (ebensoviel Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. als man verdünnte Essigsäure von 1,038 verbraucht) aus, lässt in einem tarirten Schälchen vollständig eintrocknen, bestimmt das Gewicht, zerreibt dann zu feinem Pulver und behandelt dieses zu wiederholten Malen zuerst mit dem 10fachen, darauf mit dem 5fachen Gewichte eines über gepulvertem Kalisalpeter längere Zeit gestandenen Weingeistes von 0,90 spec. Gew. bei 15° C. Man sammelt hierauf das Ungelöste in einem tarirten Filter, lässt trocken werden und wägt. Das Zurückgebliebene ist salpetersaures Kali, der Gewichtsverlust ist salpetersaures Natron. Ersteres durch 1,462 getheilt lehrt die entsprechende Menge kohlen-sauren Kalis, letzteres durch 1,6 getheilt die entsprechende Menge kohlen-sauren Natrons kennen.

Eine im Handel unter dem Namen rothe amerikanische Potasche oder Stein-asche vorkommende besondere Art von Potasche ist reich (40–50%) an Aetzkali oder Kalihydrat, welches aus der vorgängig gepulverten Masse durch

Amerikanische Potasche.

Weingeist ausgezogen werden kann. Von Wasser wird sie unter Erwärmung zum grössten Theile aufgelöst. Die klar abgessene Flüssigkeit veranlasst in Höllesteinlösung einen graubraunen Niederschlag (Silberoxydhydrat), welcher bei nachträglichem Zusatze von Aetzammoniak wieder verschwindet (ein unlöslicher schwarzer Rückstand ist Schwefelsilber und weist auf die Anwesenheit von Schwefelkalium hin). Die röthliche oder bräunliche Farbe des Fabrikats wird durch Eisenoxyd veranlasst. — In Europa nachgemachte amerikanische Steinasehe enthält Aetznatron oder Natrumhydrat und als färbende Zuthat Kupferoxydul. Sie ertheilt der Weingeistflamme eine gelbe Farbe, und wird die wässrige Lösung in der S. 200 beschriebenen Weise mit Weinsäurelösung behandelt, so wird kein oder doch nur wenig Weinstein abgeschieden. Wird dagegen zu etwas von der klar abgessenen wässrigen Lösung von einer concentrirten Kleesäurelösung unter Umrühren mit einem Glasstabe zugefügt, bis nur noch eine schwache alkalische Reaction wahrnehmbar ist, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von wenig löslichem oxalsauren Natron (das entsprechende Kalisalz ist sehr löslich).

Noch ein anderes ganz verwerfliches Product ist die sogenannte Salzpotaasche oder kalte Potasche (weil, wenn etwas davon in der hohlen Hand mit Wasser übergossen wird, Wärme sich nicht fühlbar macht). Es ist ein calcinirtes Gemenge aus Kochsalz und Glaubersalz mit sehr wenig kohlen-saurem Kali.

Kali carbonicum depuratum.

(Carbonas kalicus depuratus. Gereinigtes kohlen-saures Kali, gereinigte Potasche.)

Erkennung und

Geruchloses, trockenes, weisses, gröblich krystallinisches Pulver, wovon ein Körnchen auf dem Oehre des Platindraths in die Weingeistflamme gebracht, dieser eine violette Färbung ertheilt. In Wasser zu einer klaren Flüssigkeit leicht löslich, welche stark alkalisch reagirt und in Höllesteinlösung eine weisse (nicht graubraune) Trübung und Fällung hervorruft. Wird zu etwas von der wässrigen Lösung in einem Kelchglase allmählig und unter Umrühren mit einem Glasstabe von einer Lösung von Weinsäure in der 8fachen Wassermenge bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction und darauf noch ebensoviel zugegeben, so entsteht zunächst starkes Aufbrausen und in letzter Instanz ein krystallinischer Niederschlag (Weinstein).

Prüfung.

a. Wasser: man übergiesst in einem Setzkölbchen etwa 10 Grmm. von dem Präparate mit 12 Grmm. oder 12 C. C. destillirtem Wasser und schüttelt eine kurze Weile wohl um — es muss eine klare oder doch fast klare Lösung erfolgen, gegenfalls enthält es fremde minder lösliche Salze (schwefelsaures Kali, Chlorkalium) in mehr als zulässiger Menge.

b. Chlorwasserstoffsäure: die vorstehende Lösung wird mit gleichviel Wasser verdünnt und vorsichtig mit offic. reiner Chlorwasserstoffsäure bis zum geringen Vorwalten der letztern versetzt — es darf keine Trübung (Kieselsäure) eintreten, auch solche bei nachherigem Zusatze von Salmiakgeist (Thonerde) nicht stattfinden.

c. Schwefelwasserstoff: die soeben erwähnte klar gebliebene oder, wenn nöthig, klar filtrirte ammoniakalische Mischung wird in zwei Portionen getheilt, die eine alkalisch gelassen, die andere von Neuem mit Salzsäure angesäuert und beide Portionen nun mit dem gleichen Volum oder mehr klaren guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt. In keinem Falle darf bald oder nach längerer Zeit eine farbige Trübung und Fällung eintreten (Abwesenheit von Schwermetallen).

Wenn bei der vorhergehenden Prüfung die saure Mischung allmählig eine starke weisse Trübung erfährt, so weist solche auf einen Gehalt an schwefelig-

oder unterschwefeligsäurem Salze hin, was sich ausserdem noch dadurch erkennen lässt, dass man einige Gramme von dem Salze in Wasser löst, die Lösung behutsam mit reinem concentrirten Essig bis zum schwachen Vorwalten der Säure versetzt, darauf etwas dünnen Stärkekleister hinzumischt und nun mit einem Glasstabe verdünnte Jodlösung (vgl. S. 197) tropfenweis einrührt — bei Abwesenheit der genannten Salze nimmt die Mischung sofort eine blaue Färbung an, gegenfalls findet solches nicht statt, und die Färbung tritt erst nach weiterem Zusatze von Jodlösung ein.

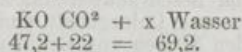
d. Ammoniakalische Bittersalzlösung: Die schwefelwasserstoffhaltige ammoniakalische Mischung (c) wird, wenn nöthig, filtrirt und von dem genannten Reagens hinzugegeben — ein bald oder nach längerer Zeit eintretender weisser Niederschlag giebt Phosphorsäure zu erkennen.

Will man sich hiervon noch bestimmter überzeugen, so sammle man nach längerer Zeit den Niederschlag in einem kleinen Filter, süsse mit verdünntem (1:3) Salmiakgeiste aus, übergiesse endlich das Filter mit etwas erwärmtem essigsäurehaltigen Wasser und prüfe das Filtrat mit ammoniakalischer Höllesteinlösung — bei vorhandener Phosphorsäure entsteht eine gelbe Trübung (eine rothe Trübung würde auf Arsensäure hinweisen). — Oder man löst den Niederschlag in Salpetersäure auf und tröpfelt von dieser Lösung in eine farblose (auch beim Erwärmen farblos bleibende) Lösung von molybdänsäurem Ammon in Salpetersäure — bei Anwesenheit von Phosphorsäure färbt sich die Mischung gelb, und es entsteht sofort oder nach kurzer Weile ein feinpulveriger, hellgelber Niederschlag; gelindes Erwärmen, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, beschleunigt die Reaction (Arsensäure verhält sich in letzterem Falle ähnlich, giebt aber in der Kälte keinen Niederschlag).

Prüfung auf
Phosphor-
säure.

Kali carbonicum purum.

(Carbonas kalicus purus. Reines kohlen-saures Kali.)



Kennzeichen wie im Vorhergehenden.

a. Wasser: man übergiesst in einem Setzkölbehen etwa 10 Grmm. von dem Präparate mit 12 Grmm. (12 C. C.) reinen Wassers und erwärmt gelinde durch Eintauchen des Gefässes in heisses Wasser — die Lösung muss vollkommen klar erfolgen, auch beim Erkalten nichts krystallinisches (zweifach-kohlen-saures Kali) sich absetzen.

Prüfung.

b. Salpetersäure: die vorerwähnte wässrige Lösung wird in einem Platinschälchen mit reiner Salpetersäure bis zur sehr schwach-säuren Reaction behutsam versetzt, darauf bis zur Trockene abgedunstet und der Rückstand von Neuem mit reinem Wasser aufgenommen. Ein weisser Rückstand giebt die Anwesenheit von Kieselsäure zu erkennen.

c. Salpetersaures Silberoxyd: man giebt in ein Reagirglas etwas von einer verdünnten Lösung des genannten Reagens nebst einigen Tropfen reiner Salpetersäure und tröpfelt von der vorerwähnten (b) salpetersauren Lösung des Salzes hinzu — es darf keine (bei völliger Abwesenheit von Chlorkalium) oder doch nur eine sehr geringe weisse Trübung (bei Vorhandensein geringer Spuren des genannten Salzes, Ph. Bor. ed. VII.) eintreten (vgl. S. 204).

d. Salpetersaurer Baryt: man verfährt unter Anwendung des genannten Reagens ganz wie im Vorhergehenden (c) — es darf auch hier keine Trübung stattfinden. Gegenfalls ist das Präparat schwefelsäurehaltig.

e. Ammoniak: man versetzt einige Grmm. von derselben salpetersauren Lösung (b) mit reinem Salmiakgeist in Ueberschuss und erwärmt,

durch Eintauchen des Reagireylinders in heisses Wasser, — es darf keine Trübung eintreten (Abwesenheit von Thonerde) und auch dann nicht, wenn zu der klaren ammoniakalischen Mischung etwas von einer klaren ammoniakalischen Bittersalzlösung zugegeben wird (Abwesenheit von Phosphorsäure, vgl. S. 203).

f. Schwefelwasserstoff: man vermischt den übrigen grösseren Antheil von der salpetersauren Lösung (b) mit dem mehrfachen Volum klaren guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf weder unmittelbar noch nach längerer Zeit und nach vorgängigem Ansäuern des Gemisches durch etwas verdünnte reine Salpetersäure irgend eine farbige Trübung und Fällung sich zeigen. Eine allmählig eintretende reichliche weisse Trübung in letzterem Falle würde auf schwefelig- oder unterschwefeligsaurer Salz hinweisen (vgl. S. 202).

g. Schwefelsaures Eisenoxydul: man übergiesst in einem Setzkölbchen oder Becherglase 4—5 Gramme von dem Präparate mit wenig Wasser, giebt darauf officinelle verdünnte reine Schwefelsäure behutsam bis zur sauren Reaction hinzu, giesst nach einer Weile die Flüssigkeit von dem abgetrennten schwefelsauren Kali in ein Reagirglas ab, löst etwas krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul darin auf und lässt nun reine concentrirte Schwefelsäure behutsam einfließen — bei etwaiger Anwesenheit von Salpetersäure entsteht an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten eine farbige Zone.

Das mit Anwendung von Weinstein und Kalisalpeter gewonnene Präparat (Ph. Bor. ed. VI.) wird nur im beschränkten Maasse den vorstehenden Anforderungen entsprechen, besonders was Chlorgehalt und Salpetersäuregehalt anlangt. Es kann sogar unter Umständen Spuren von Cyankalium und, bei Verdampfung der Lauge in eisernen Gefässen, von Cyaneisenkalium (gelbes Blutlaugensalz) enthalten. Reiner ist daher jedenfalls das aus zweifach-kohlensaurem Kali dargestellte Präparat (Ph. Bor. ed. VII, Germ. u. Russ.), wofern das dazu verwandte Salz rein war (vgl. S. 197); aber auch in diesem Falle hält das Product mehrtheils noch unzersetztes zweifach-kohlensaures Kali zurück und entspricht in solchem Falle der S. 203 unter a. beschriebenen Anforderung nicht. Für pharmaceutische und arzneiliche Zwecke genügt übrigens vollständig das aus natronfreier Potasche durch Krystallisation, Wiederauflösen der Krystalle in destillirtem Wasser und Eindampfen dargestellte Salz (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. S. 419). Bei hinreichender Sorgfalt in der Bereitung ist es völlig frei von schwefelsaurem Kali und hält nur noch eine geringe Spur von Chlorkalium zurück.

Liquor Kali carbonici.

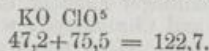
Eine Auflösung von wasserleerem kohlensaurem Kali in der doppelten Menge Wasser ist unter dem Namen Kali carbonicum solutum (Liquor Kali carbonici) officinell. — Es ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von starker alkalischer Reaction, beim allmählichen Eintragen in die 6fache Menge einer Auflösung von Weinsäure in 8 Th. Wasser ein starkes Aufbrausen veranlassend und einen weissen krystallinischen Niederschlag (Weinstein) liefernd; beim Eintröpfeln in eine verdünnte Höllesteinlösung eine weisse Trübung bewirkend, welche durch Salpetersäure, wenn nicht vollständig, doch fast vollständig verschwindet. Wird etwas von der Flüssigkeit in einem Kelchglase behutsam mit reiner Salzsäure bis zum Eintritte einer schwachsauren Reaction versetzt und darauf Chlorbaryumlösung hinzugefügt — so darf keine Trübung sich einstellen.

Das specif. Gewicht des Präparats ist bei 15° C. = 1,334 bis 1,340, der Gehalt an wasserleeren Salze in letzterem Falle genau $\frac{1}{3}$, das Aequiv. folglich = 207. — Bei Verwendung als acidimetrische Flüssigkeit muss das spec. Gew. 1,340 genau eingehalten werden. Die Controle kann auch mittelst Kleesäure ausgeführt werden. Man wägt zu diesem Behufe in einem Becherglase von passender Grösse

20,7 Grmm. von dem Präparate ab, erwärmt und fügt dazu unter Umrühren mit einem Glasstabe von einer Auflösung von Oxalsäure (in 1000 C. C. genau 63 Grmm. reine krystallisirte Oxalsäure enthaltend) langsam hinzu bis beim Betupfen blauen Lackmuspapiers mit dem Rührstabe eine schwache saure Reaction sich zeigt. Bei richtiger Beschaffenheit werden zur Erreichung dieses Zweckes 100 C. C. von der sauren Lösung erforderlich sein.

Kali chloricum.

(Chloras kalicus, Kali oxymuriaticum s. muriaticum oxigenatum. Chlorsaures Kali.)



Trockene, farblose, glänzende, durchscheinende, schuppige, blätterige oder tafelförmige Krystalle, geruchlos, von kühlend-salzigem Geschmack, auf glühender Kohle unter Funkensprühen verpuffend mit Zurücklassung eines neutralen Rückstandes (Chlorkalium). In einem Reagireylinder mit der 10fachen Menge Wasser übergossen und erwärmt, wird es zu einer klaren neutralen Flüssigkeit gelöst, wovon ein wenig in einem andern Reagireylinder mit officineller Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht sich alsbald tief grünlich-gelb färbt und ähnlich gefärbte Dämpfe von chlorähnlichem Geruche ausgiebt. Giebt man zu etwas von einer verdünnten schwefelsauren Anilinlösung (vgl. S. 82) in einem Kelchglase oder auch auf einem Uhrglase einen oder zwei Tropfen von der Lösung des chlorsauren Salzes, lässt darauf behutsam reine concentrirte Schwefelsäure einfließen und rührt mit einem Glasstabe langsam um, so färbt sich das Gemisch prachtvoll violett. — Wird ein anderer Theil oder der Rest von der Lösung mit einer Auflösung von Weinsäure versetzt, so entsteht bald oder nach kurzer Zeit, besonders beim Umrühren mit einem Glasstabe, ein weisser krystallinischer Niederschlag (Nachweis des Kali's).

Charakteristische Kennzeichen.

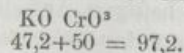
a. Wärme: man erhitzt eine kleine Probe von dem Salze im Platinschälchen über der Weingeistlampe unter allmählicher Steigerung der Hitze bis zum starken Glühen, welches man eine kurze Weile unterhält, lässt erkalten, löst den Rückstand in wenigem Wasser auf und prüft die Lösung mit Curcumapapier — letzteres darf nicht gebräunt werden. Eine erhebliche alkalische Reaction, an der starken Bräunung des Reagenspapiers erkennbar, würde auf beigemengtem Salpeter hinweisen.

Prüfung.

b. Salpetersaures Silberoxyd: man löst eine kleine Probe von dem Salze in reinem Wasser und giebt dazu einen Tropfen von der Lösung des Reagens — es darf keine oder doch nur eine sehr unbedeutende weisse Trübung eintreten, in keinem Falle aber eine farbige.

Kali chromicum flavum.

(Chromas kalicus. Gelbes oder einfach-chromsaures Kali.)



Krystallinisches Salzpulver von schön citrongelber Farbe oder schön gelbe durchscheinende luftbeständige Krystalle. In Wasser reichlich löslich, die Auflösung erscheint auch bei starker Verdünnung noch schön gelb gefärbt; wird etwas von der concentrirten Lösung mit Salzsäure ver-

Erkennung.

setzt, so geht die gelbe Farbe zunächst in eine orangerothe und bei längerem Erwärmen in eine grasgrüne über. Letztere Wandlung geht besonders rasch vor sich, wenn zu der erwärmten salzsauren Mischung Weingeist behutsam zugetropfelt wird.

Prüfung
auf fremde
Salze.

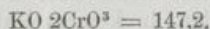
Das im Handel vorkommende gelbe chromsaure Kali ist nicht selten mit beträchtlichen Mengen von schwefelsaurem Kali^{*)}, welches mit dem chromsauren Kali in jedem Verhältnisse auskrystallisirt, ebenso mit Chlorkalium^{**)} (besonders das in Form eines trockenen Salzpulvers vorkommende Salz) verfälscht. Um dies im Allgemeinen zu ermitteln, mischt man eine bestimmte Menge (etwa 1 Grmm.) des fraglichen Salzes mit gleichviel Salmiak und erhitzt das Gemisch in einem bedeckten Platin- oder Porzellantiegel allmählig bis zum Glühen. Der Glührückstand besteht aus Chlorkalium und Chromoxyd, welche durch Wasser leicht von einander getrennt werden können. Wird nun das gesammelte, wohlausgesüßte und scharf getrocknete Chromoxyd gewogen, so ergibt dessen Gewicht durch Multiplication mit 2,555 die entsprechende Menge chromsauren Kali's. 1 Grmm. vollkommen reines chromsaures Kali liefert 0,391 Chromoxyd und $0,391 \times 2,555 = 1,00$. Auch auf mehr indirectem Wege unter Anwendung von Jodkalium und einer titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron kann der Werth des käuflichen chromsauren Kalis leicht festgestellt werden (vgl. Chem. Apothekerb. 1867. p. 515).

^{*)} Behufs der speciellen Erkennung eines Schwefelsäuresalzes löst man eine Messerspitze voll von dem Salzpulver in etwas Wasser auf, giebt ein gleiches Volum oder mehr officinelle reine Salzsäure zu, erhitzt bis zum Sieden und lässt Weingeist eintröpfeln, bis das Gemisch unter heftigem Aufkochen eine reine grasgrüne Farbe angenommen hat. Man verdünnt dann mit Wasser und prüft mit Chlorbaryumlösung — bei völliger Abwesenheit von Schwefelsäure bleibt die Mischung klar, gegenfalls entsteht eine weisse Trübung und zwar um so reichlicher, je grösser die Verunreinigung.

^{**)} Um speciell das Vorhandensein eines Chloralkalimetalls zu erkennen, löst man in einem Reagircylinder eine Messerspitze voll von dem Salzpulver in etwas Wasser auf, setzt dem Volum noch etwa halbsoviel dreifach-gewässerte Schwefelsäure (3 Th. reine concentrirte Schwefelsäure mit 1 Th. Wasser verdünnt) zu, erwärmt und lässt behutsam Weingeist eintröpfeln, bis das Gemisch unter heftigem Aufkochen eine reine grasgrüne Farbe angenommen hat. Man verdünnt mit Wasser und prüft mit Höllensteinlösung — bei Abwesenheit eines Chloralkalimetalls bleibt die Flüssigkeit ungetrübt, gegenfalls entsteht ein weisser käsiger Niederschlag. — Oder man giebt in ein Kölbchen etwas von einer kalt gesättigten Lösung des fraglichen Salzes, fügt dazu nahehin ein gleiches Volum dreifach-gewässertes Schwefelsäure, erwärmt und hält während dem einen Streifen gestärkten Papiers, welcher vorher in eine verdünnte Lösung von reinem Jodkalium getaucht worden, oberhalb der Mündung des Kölbchens — bei Anwesenheit eines Chloralkalimetalls giebt die Mischung Chlorgas aus und das Reagenspapier wird gebläut.

Kali chromicum rubrum.

(Bichromas kalicus. Rothes oder zweifach-chromsaures Kali.)



Erkennung
und

Grosse, gelbrothe, wasserleere Krystalle, in 10—12 Theilen kalten Wassers löslich zu einer orangeroth gefärbten Flüssigkeit, welche mit gleichem Volum Salzsäure versetzt und dann unter tropfenweisem Zusatz von Weingeist erwärmt unter heftigem Aufschäumen grasgrün wird.

Prüfung.

Das krystallisirte Salz kann übrigens nicht leicht verfälscht vorkommen, es würde sich solches bei näherer Betrachtung leicht ergeben. Die specielle Prüfung auf schwefelsaures Alkali und auf Chloralkalimetall kann übrigens erforderlichen Falles wie im Vorhergehenden ausgeführt werden, ebenso dessen Ueberführung in Chromoxyd, dessen Gewicht durch 1,936 multiplicirt als Product die entsprechende Menge zweifach-chromsauren Kalis giebt.

Kali hydricum fusum.

(Hydras kalicus fusus, Kali causticum fusum, Kalium hydroxydatum Ph. Austr. Geschmolzenes Kalihydrat oder Aetzkali.

Bruchstücke von weissen, plattenförmigen Massen oder auch weisse Stängelchen von der Dicke eines Gänsekiels (Kali causticum fusum in baculis, Lapis causticus Chirurgorum), an der Luft feucht werdend, sehr ätzend. In Wasser unter Erwärmung reichlich löslich zu einer Flüssigkeit, wovon einige Tropfen vielem Wasser die Eigenschaft ertheilen, Curcuma-papier zu bräunen, Silberoxydlösung braun zu fällen. Wird zu etwas von der Lösung von einer Lösung von Weinsäure in der 8fachen Menge Wasser allmählig bis zum schwachen Vorwalten der Säure zugesetzt, so darf nur eine geringe Gasentwicklung stattfinden, und wird zu der Mischung nun nahehin noch so viel von der Weinsäurelösung zugegeben, als anfangs verbraucht worden, so entsteht bald oder nach kurzer Weile ein weisser krystallinischer Niederschlag (Weinstein).

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

a. Wasser und Weingeist: 6—10 Gramme von dem Präparate werden in einem Setzkölbchen mit nahehin dem doppelten Gewichte Wasser übergossen und umgeschüttelt — die Lösung muss ohne erheblichen Rückstand vor sich gehen und auch beim Hinzumischen des 5fachen Volums höchstrectificirten Weingeistes nur eine geringe Ausfällung eintreten — gegenfalls enthält das Präparat eine grössere Menge fremder Salze als zulässig.

Prüfung.

Ist nun letzteres der Fall und wünscht man die Qualität dieser fremden Einmengen speciell zu ermitteln, so verfährt man zu diesem Behufe folgendermaassen. Man lässt zunächst die Mischung sich klären, giesst die überstehende klare weingeistige Flüssigkeit (α) soweit wie thunlich ab, giebt destillirtes Wasser auf, schüttelt und filtrirt, wenn auch jetzt etwas Ungelöstes (β) zurückgeblieben sein sollte. Das Filtrat wird geprüft auf:

kohlensaures und kieselsaures Kali: man lässt etwas davon in mit gleichviel Wasser verdünnte Salpetersäure einfließen — je stärker das Aufbrausen, desto bedeutender der Gehalt an kohlensaurem Kali, dessen Anwesenheit übrigens nicht gänzlich zu vermeiden ist. — Eine weisse Trübung bei der Uebersättigung mit Salpetersäure deutet auf Kieselsäure.

Chlorkalium: man tröpfelt etwas von der vorstehenden sauren salpetersauren Flüssigkeit, nachdem sie, wenn nöthig, klar filtrirt worden, in etwas stark verdünnte Höllesteinlösung — bei Anwesenheit des genannten Salzes entsteht ein mehr oder weniger reichlicher weisser käsiger Niederschlag (Chlorsilber).

schwefelsaures Kali: man verfährt wie im Vorhergehenden, jedoch unter Anwendung von verdünnter Chlorbaryumlösung — eine reichliche weisse Fällung (schwefelsaurer Baryt) giebt einen reichlichen Gehalt an obigem Salze zu erkennen.

salpetersaures Kali: man giebt etwas von dem alkalischen wässrigen Filtrat in ein Kelchglas, übersättigt zunächst behutsam mit verdünnter reiner Schwefelsäure, giebt dann ein gleiches Volum concentrirter Eisenvitriol-lösung hinzu und lässt schliesslich eine reichliche Menge reiner concentrirter Schwefelsäure langsam einfließen, indem man das Kelchglas dabei etwas geneigt hält — bei Vorhandensein von Salpetersäure entsteht zwischen beiden Flüssigkeitsschichten eine mehr oder weniger dunkelfarbige Zone.

phosphorsaures Kali: man vermischt den übrigen Theil des alkalischen wässrigen Filtrats mit gleichviel concentrirter Salmiaklösung, filtrirt, wenn hierdurch eine Trübung entstanden sein sollte und prüft das Filtrat mit ammoniakalischer Bittersalzlösung — bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht bald oder nach kurzer Weile eine weisse Trübung und endlich ein

weisser Niederschlag. Dieser Niederschlag ist phosphorsaure Ammon-Magnesia, könnte aber möglicher Weise auch arsensaure Ammon-Magnesia sein. Behufs specieller Prüfung sammelt man nach längerer Zeit den Niederschlag in einen kleinen Filter, süsst mit verdünntem Salmiakgeist, darauf mit wenigem reinen Wasser aus und übergiesst endlich in dem Filter selbst mit etwas sehr stark verdünnter Höllesteinlösung — phosphorsaure Ammon-Magnesia färbt sich hierbei gelb, das arsensaure Salz roth (vgl. S. 13).

Ist bei dem Abfiltriren der wässerigen alkalischen Flüssigkeit ein nicht erheblicher ungelöster Rückstand (β) im Filter verblieben, so kann dieser kaum etwas anderes sein als kohlensaurer Kalk, möglicher Weise mit Spuren von Eisenoxyd, Manganoxyd, Kieselsäure. Man süsst zunächst wiederholt mit Wasser aus, darauf mit erwärmter verdünnter Salzsäure, fängt dieses saure Filtrat besonders auf, versetzt etwas davon zunächst mit einer Auflösung von essigsaurem Natron, darauf mit einigen Tropfen Oxalsäurelösung — eine sofort entstehende weisse Trübung setzt die Anwesenheit von Kalk ausser Zweifel.

b. Schwefelwasserstoff: die abgegossene weingeistige Lösung (α) wird mit verdünnter Essigsäure übersättigt und darauf mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt — es darf auch nach längerer Zeit keine farbige Trübung eintreten — gegenfalls ist das Präparat durch irgend ein in Kali lösliches Schwermetalloxyd (z. B. Zinn, Bleioxyd) verunreinigt. Eine reichliche weisse Trübung würde auf Zinkoxyd deuten.

Kali hydricum siccum unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur durch die Form, einen grösseren Gehalt an Wasser und mehrentheils auch an kohlensaurem Kali. Es ist ein weisses, krümeliges, höchsthygroskopisches Pulver, im Uebrigen dem Vorhergehenden sich gleich verhaltend, doch etwas stärker mit Säure aufbrausend.

Kali hydricum solutum (Liquor Kali caustici) ist eine Auflösung von Kalihydrat in der doppelten Menge Wasser. Es ist eine klare, farblose, zuweilen wenig gelblich gefärbte, sehr ätzende Flüssigkeit, wovon etwas mit einer Lösung von Weinsäure in der 8fachen Menge Wasser neutralisirt, wobei nur ein geringes Aufbrausen eintreten darf, und darauf nochmals mit einer gleichen Portion der letztern versetzt alsbald einen weissen krystallinischen Niederschlag giebt (wird ein Tropfen der Flüssigkeit auf dem Oehre des Platindraths über der Weingeistflamme zunächst behutsam eingetrocknet, dann mit dem Löthrohre darauf geblasen, so darf eine ausgebreitete gelbgefärbte Flamme nicht wahrgenommen werden, gegenfalls ist das Präparat natronhaltig*). Mit dem mehrfachen Volum höchstrectificirten Weingeistes unter nur geringer Trübung mischbar, gegenfalls eine übermässige Menge fremder Salze darin vorhanden ist. In gutes Schwefelwasserstoffwasser gegossen, weder Färbung noch Fällung veranlassend, sowohl unmittelbar als auch bei nachträglichem Ansäuern mit reiner Salzsäure. In verdünnte Höllesteinlösung getropfelt, einen graubraunen Niederschlag hervorrufend, welcher bei nachträglichem Zusatz von reiner Salpetersäure in Ueberschuss ohne erheblichen Rückstand gelöst wird — eine verbleibende reichliche weisse Trübung (Chlorsilber) würde auf einen reichlichen Gehalt an Chlorkalium (wovon mehrentheils immer eine geringe Menge vorhanden ist) hinweisen, ein schwarzer Rückstand (Schwefelsilber) einen Gehalt des Präparats an Schwefelkalium oder unterschwefeligsäures Kali zu erkennen geben.

Schwefelkalium wird speciell mittelst einer verdünnten Lösung von Nitroprussidnatrium, worin man etwas von der alkalischen Flüssigkeit eintröpfelt, an

der sofort eintretenden violetten Färbung erkannt. — Bei Abwesenheit von Schwefelkalium kann die etwaige Anwesenheit von unterschwefligsaurem Salze (ebenso auch von schwefligsaurem) auf die Art speciell wahrgenommen werden, dass man etwas von dem Präparat zunächst mit reinem concentrirten Essig übersättigt, darauf etwas dünnen Stärkekleister hinzugiebt und nun verdünnte Jodlösung hinzutröpfelt. Bei Abwesenheit des genannten Salzes tritt sofort eine blaue Färbung ein, nicht aber im entgegengesetzten Falle.

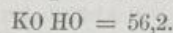
Das specifische Gewicht ist bei 15° C. vorschriftsmässig 1,330 bis 1,334 (Ph. Bor., Germ., Russ.), 1,335—1,340 (Ph. Helv.). Der Gehalt an wasserfreiem Kali ist in solchem Falle nahesten 28 % (= 33 $\frac{1}{3}$ % Kalihydrat), das Aequivalent folglich sehr nahe 168,6.

Viel schwächer ist das Präparat der Ph. Brit. (Liquor Potassae, Solution of Potash), welches bei dem vorgeschriebenen spec. Gew. 1,058 nahesten nur 5 % wasserleeres Kali enthält.

*) Auf die Abwesenheit von Natron ist besonders zu achten, wenn die Aetzkalilösung zur Darstellung von Jodkalium benutzt werden soll.

Kali hydricum purum.

(Hydraskalicus s. potassicus purus. Reines Kalihydrat, reines Aetzkali.)



Weisse, opake oder durchscheinende, harte Massen, in Wasser unter Erwärmung reichlich und vollständig löslich; die Lösung verhält sich gegen Reagenspapier und Weinsäurelösung wie S. 207 von Kali hydricum fusum angeben, wird aber durch Weingeist nicht getrübt.

Erkennung
und Prüfung.

a. Salpetersäure: man löst in einem Becherglase etwa 6 bis 10 Gramme in reinem Wasser auf, versetzt mit officineller reiner Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction, lässt bis zur Trockene verdunsten, und nimmt den Rückstand mit 15—30 C. C. reinen Wassers auf — die Lösung muss klar und ohne irgend einen Rückstand (Kieselsäure) vor sich gehen.

b. Höllensteinlösung: man verdünnt in einem Reagircylinder einige Tropfen des genannten Reagens mit Wasser, giebt zunächst einen Tropfen reiner Salpetersäure und darauf etwas von der vorerwähnten salpetersauren Lösung hinzu — die Mischung muss klar bleiben (Abwesenheit von Chlormetallen) oder doch nur ganz unbedeutend getrübt werden (vgl. unten).

c. Chlorbaryumlösung: man verfährt wie im Vorhergehenden unter Anwendung des genannten Reagens — es darf nicht die geringste Trübung sich zeigen (Abwesenheit von Schwefelsäuresalzen).

d. Ammoniak: man giebt die Hälfte von der noch vorhandenen salpetersauren Lösung in einen Reagircylinder, darauf etwas Aetzammoniak und schüttelt — die Mischung muss ungetrübt bleiben; ein weisser, gallertartiger Niederschlag würde auf Thonerde hinweisen.

e. Ammoniakalische Bittersalzlösung: zu der bei dem vorhergehenden Versuche (d) klar gebliebenen oder, wenn nöthig, klar filtrirten Lösung giebt man etwas von dem genannten Reagens und schüttelt — es darf weder bald noch auch nach längerer Zeit (12 Stunden) ein weisser, krystallinischer Niederschlag sich einstellen. Gegenfalls ist das Präparat entweder phosphorsäure- oder auch arsensäurehaltig (vgl. S. 208).

f. Schwefelwasserstoff: man vermischt in einem kleinen Setzkolben den Rest von der salpetersauren Lösung mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers, verschliesst das Gefäss und stellt es bei Seite. Weder bald noch nach längerer Zeit darf eine Trübung und Fällung eintreten (Abwesenheit von Schwermetalloxyden).

g. Schwefelsaures Eisenoxydul: man löst in einem Reagirkelche einige Gramme von dem Präparate in nahehin der doppelten Menge Wassers, versetzt behutsam mit verdünnter reiner Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, lässt absetzen, giesst nach einiger Zeit die überstehende Flüssigkeit von dem abgelagerten schwefelsauren Kali in ein anderes Kelchglas ab, löst darin etwas krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul unter Umrühren mit dem Glasstabe auf und lässt nun behutsam ein gleiches Volum reiner concentrirter Schwefelsäure einfließen — es darf an der Scheidegrenze beider Flüssigkeiten keine dunkelfarbige Zone sich zeigen. Gegenfalls ist das Präparat salpetersäurehaltig.

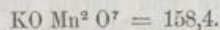
Man unterscheidet Kali hydricum purum alkohole paratum (Potasse à l'alcool), welches selten ganz frei von Thonerde und Chlorkalium ist und Kali hydricum purissimum baryta paratum, welches aus reinem schwefelsauren Kali mittelst Aetzbaryt bereitet ist und keine Spur von Chlor enthält*).

*Kali hydrte,
purissimum.*

*) Behufs der Bereitung werden 16 Gewichtsth. krystallisirter Aetzbaryt ($\text{BaOHO} + \text{SHO}$) in einem Setzkolben in heissem Wasser gelöst und dazu eine heiss bereitete Lösung von 9 Th. reinem krystallisirten schwefelsauren Kali unter Umschütteln zugefügt. Der Kolben wird hierauf luftdicht verschlossen und zum Abklären der Flüssigkeit bei Seite gestellt. Die klare Flüssigkeit wird hierauf vorsichtig in eine Silberschaale abgegossen, rasch bis zur Trockene abgedunstet, dann bis zum Schmelzen erhitzt und hierauf erkalten gelassen, indem man die Schaale behutsam in kaltes Wasser taucht. Die erstarrte Masse, welche sich nun leicht von der Schaale ablöst, wird noch warm in einem heissen Mörser in grobe Stücke zer schlagen und diese in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt. Beim Auflösen in 2 Th. Wasser bleibt die geringe Menge in Ueberschuss angewandten schwefelsauren Kalis ungelöst zurück. Diese Lösung mit 6 Th. Wasser verdünnt (spec. Gewicht = 1,10) wird als Reagens (verdünnte Aetzkalllösung) benützt und zu diesem Zwecke in einem Glase mit gut passendem Glasstöpsel, welcher mit Paraffin überstrichen ist, aufbewahrt.

Kali hypermanganicum.

(Hypermanganas kalicus. Uebermangansaures Kali.)



*Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.*

Metallglänzende, purpurfarbene, nadelförmige Krystalle von so dunkler Farbe, dass sie fast schwarz erscheinen, und wovon eine sehr kleine Probe in einem Kölbchen oder weiten Reagircylinder mit etwas Wasser übergossen rasch zu einer prachtvoll carmoisinroth gefärbten Flüssigkeit sich löst, welche durch desoxydirende Mittel (schwefelige Säure, Schwefelwasserstoffwasser, Eisenoxydullösung u. s. w.) sofort entfärbt wird, besonders nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure.

*Bereitung
nach Städler.*

G. Staedler hat die im Chem. Apothekerbuch 1869. S. 525 mitgetheilte Bereitungsweise des übermangansauren Kali's, wobei $\frac{1}{3}$ der anfangs gebildeten Mangansäure unter Bildung von Manganhyperoxydhydrat verloren geht, behufs der Umgehung solchen Verlustes sehr zweckmässig folgendermaassen abgeändert. Das mit gehöriger Sorgfalt bereitete rohe mangansaure Kali wird in gepulvertem Zustande in einem Kolben, worin die gleiche Gewichtsmenge Wasser enthalten ist, eingetragen und durch einige Stunden zum Aufweichen bei Seite gestellt. Dann setzt man noch ebensoviel Wasser hinzu und leitet unter häufigem Umschütteln solange Chlorgas hinein, bis die grüne Farbe verschwunden und die Flüssigkeit

roth geworden ist. Man verdünnt nun mit dem vierfachen Volum Wasser und lässt die geklärte und durch grobes Glaspulver filtrirte Lösung auf ungefähr $\frac{1}{8}$ ihres Volums verdampfen, worauf das übermangansaure Kali zum grössten Theile anschießt. Durch einmaliges Umkrystallisiren wird das Salz vollständig rein und in grossen Krystallen erhalten. Die Ausbeute betrug bei wiederholten Versuchen durchschnittlich 90 % vom Gewichte des angewandten Braunsteins. — Der Vorgang bei dieser Ueberführung des mangansauren Kalis in übermangansaures Salz wird durch nachstehende Gleichung veranschaulicht: $2\text{KO MnO}^3 + \text{Cl} = \text{KCl} + \text{KOMn}^2\text{O}^7$ (*Erdmann's Journ. f. pr. Ch. CIII. p. 107.*)

Das übermangansaure Kali ist in Ph. Austr., Gall. und Brit. aufgenommen und zwar in den beiden letztern unter dem Namen Permanganas Potassae; die Ph. Brit. hat auch eine Auflösung in 110 Th. Wasser (*Liquor Potassae Permanganatis.*)

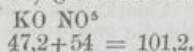
Das im Handel unter dem Namen Kali hypermanganicum crudum (*Chamaeleon minerale*) vorkommende Präparat besteht wesentlich aus mangansaurem Kali (KOMnO^3), daher auch die Bezeichnung Kalium (Kali) manganicum der österreichischen Pharmakopöe^{*)}, worin es aufgenommen, zutreffender. Es ist ein dunkelgrünes Pulver, welches sich in wenigem Wasser mit gleicher Farbe löst. In Berührung mit der Luft geht aber diese Farbe allmählig in das Rothe über, und noch schneller geht diese Umwandlung vor sich, wenn der grünen Lösung von einer Säure zugesetzt wird, oder wenn man das grüne Pulver unmittelbar mit einer grösseren Menge heissen Wassers übergiesst, was, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, in letzterem Falle auf einer Umsetzung der mit Kali verbundenen Mangansäure in Manganhyperoxyd und Uebermangansäure (nämlich: $3\text{MnO}^3 = \text{MnO}^2 + \text{Mn}^2\text{O}^7$) beruht. — Das Mangangrün oder Casslergrün (vgl. S. 99) ist mangansaures Baryt; das Manganviolett (Nürnbergerviolett) dagegen ist phosphorsaures Manganoxyd; wird ein wenig davon auf Platinblech mit concentrirter Kalilauge übergossen, darauf eingetrocknet und geglüht, so färbt sich die Probe blaugrün.

*Chamaeleon
minerale.*

^{*)} Die genannte Pharmakopöe lässt das Präparat darstellen durch einstündiges mässiges Glühen eines Gemenges aus 8 Th. chlorsaurem Kali, 15 Th. Kalihydrat und 15 Th. feingepulvertem Braunstein.

Kali nitricum.

(*Nitras kalicus s. potassicus. Nitrum commune s. prismaticum. Salpetersaures Kali, gemeiner oder prismatischer Salpeter.*)



Trockene, farblose, grössere oder kleinere, prismatische Krystalle oder sehr weisses Pulver; auf glühender Kohle unter Funkensprühen verpuffend und einen stark alkalischen Rückstand zurücklassend, der Flamme darüber abbrennenden Weingeistes eine violette Farbe ertheilend, was besonders kurz vor dem Verlöschen sehr deutlich wahrnehmbar ist. In der 4fachen Menge kalten destillirten Wassers zu einer neutralen Flüssigkeit löslich, wovon eine kleine Probe mit officineller Salzsäure übergossen und gelind erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, weder Färbung noch Gasentwicklung hervorruft. Werden einige Tropfen von der Lösung mit concentrirter Eisenvitriollösung und darauf mit reiner concentrirter Schwefelsäure behutsam versetzt, indem man letztere Säure die Wandungen des etwas geneigt gehaltenen Reagirglases langsam herabfliessen lässt, so entsteht alsbald an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten eine dunkelfarbige Zone. Wird zu einer andern grösseren Probe von der Lösung von einer kalt gesättigten Lösung von saurem weinsauren Natron zugemischt, so entsteht nach kurzer Weile ein weisser krystallinischer Niederschlag (saures weinsaures Kali).

*Charakteristische
Kennzeichen.*

Prüfung.

a. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt oder Chlorbaryum: man löst etwa 6 Gramme von dem Salze in der 8fachen Menge Wasser auf, giesst von der Lösung eine geringe Menge in 2 Reagircylinder ab, fügt zu beiden Portionen einige Tropfen reiner Salpetersäure und darauf zu der einen Portion einige Tropfen von der Silbersalzlösung, zu der andern einige Tropfen von der Baryumsalzlösung — in keinem Falle darf eine Trübung eintreten oder höchstens eine nur wenig erhebliche, wenn eine absolute Abwesenheit jeder Spur von Chlorkalium und Schwefelsäuresalz nicht gefordert ist (Ph. Bor. ed. VII.).

b. Kohlensaures Natrum und Schwefelwasserstoff: man vertheilt den übrigen grösseren Theil von der wässerigen Lösung in zwei weite Reagircylinder, versetzt die eine Portion mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron und erwärmt, die andere mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf in beiden Fällen keine Trübung stattfinden.

c. Metantimonsaures Kali: man übergiesst in einer Kochflasche 10 Gramme von dem Salpeter mit gleichviel destillirtem Wasser, erwärmt bis zur vollständigen Lösung, lässt dann völlig erkalten, filtrirt die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Salz ab und versetzt das Filtrat mit einer Lösung von metantimonsaurem Kali — es darf auch nach mehreren Stunden ein krystallinischer Niederschlag nicht sichtbar werden, gegenfalls ist salpetersaures Natron vorhanden.

Raffinirter
Salpeter.

Der sogenannte raffinirte Salpeter des Handels entspricht selten vollständig den unter a erwähnten Anforderungen. Aus der Intensität der beschriebenen Reactionen ergibt sich der grössere oder geringere Grad der Reinheit. Ist die Verunreinigung eine bedeutende, und man wünscht dieselbe quantitativ festzustellen, so geschieht es am zweckmässigsten auf die Weise, dass man je ein bestimmtes Gewicht (etwa 2 bis $2\frac{1}{2}$ Grmm.) des zu untersuchenden Salpeters in Wasser löst, die Lösung mit etwas reiner Salpetersäure ansäuert, darauf mit dem betreffenden Reagens ausfällt, den Niederschlag sammelt, vollständig aussüsst, scharf trocknet und wägt. Das Gewicht des Chlorsilbers durch 1,921 getheilt, ergibt die entsprechende Menge Chlorkalium; das Gewicht des schwefelsauren Baryts durch 1,336 getheilt ergibt die entsprechende Menge schwefelsauren Kalis. — Nicht selten enthält aber der raffinirte Salpeter auch salpetersaures Natron, wovon auch sehr kleine Mengen die Anwendbarkeit des salpetersauren Kalis zu gewissen Zwecken, so besonders zur Fabrikation von Schiesspulver, wesentlich beeinträchtigen. Um einen solchen Gehalt quantitativ zu erforschen, wägt man von dem vorher fein gepulverten und scharf getrockneten fraglichen Salpeter 20 Gramme ab, übergiesst in einem Arzneiglase mit 20 C. C. eines über gepulverten reinen Salpeter gestandenen Weingeistes von 0,90 spec. Gew., verschliesst das Glas mit einem Korke und schüttelt eine Weile anhaltend. Man lässt dann absetzen und filtrirt ab. Von diesem Filtrate werden 10 C. C. abgemessen und in einem tarirten Becherglase (α) vollständig verdunsten und eintrocknen gelassen. Andreerseits wird von demselben obengenannten Weingeiste ein gleiches Volum in einem zweiten tarirten Becherglase (β) ebenfalls in gleicher Weise verdunsten und eingetrocknet. Was nun bei der Wägung beider Gläser der Rückstand in α mehr wiegt als der Rückstand in β , kann als salpetersaures Natron, in 10 Grammen von dem betreffenden Salpeter enthalten, in Rechnung gebracht werden, vorausgesetzt, dass derselbe Salpeter gegen Höllesteinlösung und ebenso gegen die Lösung von reinem kohlen-sauren Kali indifferent sich verhält, folglich von Chlorverbindungen und Erdsalzen frei ist.

Prüfung
auf Natron-
gehalt.

Zu gleichem Resultate führt, unter gleichen Voraussetzungen, die von R. Wagner (Die chemische Fabrikindustrie. 1869. S. 108) verbesserte aräometrische Probe von Anthon. Werden nämlich 2 Gewichtsth. Salpeter mit dem halben Gewichte Wasser übergossen, die Mischung unter Einhaltung einer

Temperatur von 11,6° C. eine Zeit lang gut umgerührt, darauf absetzen gelassen, und die überstehende Flüssigkeit aräometrisch geprüft, so ergeben sich für die bemerkte Temperatur folgende specif. Gewichte:

bei reinem Salpeter	1,140.
„ 1 % Natronsalpeter	1,163.
„ 3 % „	1,195.
„ 6 % „	1,217.
„ 10 % „	1,242.
„ 40 % „	1,436.
„ 45 % „	1,464.
„ 47 % „	1,475.

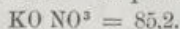
Dies beruht darauf, dass bei Behandlung von salpetersaurem Kali mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Wassermenge, immer eine und dieselbe Menge dieses Salzes und gleichzeitig aber auch das beigemengte salpetersaure Natron gelöst wird, das spec. Gewicht der Lösung also um so grösser ausfällt, als das spec. Gew. einer gesättigten Lösung an reinem salpetersauren Kali, jemehr gleichzeitig von dem salpetersauren Natron vorhanden ist. Die Grenze, wo das in dem angegebenen Verhältnisse angewandte Wasser nicht mehr genügt, um alles in dem Kalisalpeter enthaltene Natronsalpeter aufzulösen, ist bei 47 % Natronsalpetergehalt.

Der raffinierte Salpeter des Handels soll auch zuweilen durch salpetrigsaures Kali verunreinigt vorkommen (*Boettger's polytechn. Notizbl.* 1868. S. 272). Eine solche Einnengung (in dem sogenannten Nitrum tabulatum oder Sal Prunellae immer vorkommend) ist aber leicht zu erkennen. Fügt man zu verdünnter Stärkelösung (vgl. S. 82) zunächst einige Tropfen verdünnter reiner Schwefelsäure, darauf einige Tropfen von einer Lösung von reinem Jodkalium, so bleibt die Mischung ungefärbt; setzt man nun von einer wässerigen Lösung von Salpeter hinzu, welcher frei von salpetrigsaurem Salz ist, so tritt auch jetzt keine Färbung ein. Bei Anwesenheit aber auch der kleinsten Spur von dem letztern Salze färbt sich das Gemisch sofort violett, bläulich oder blau. — Zur Erkennung eines weniger unerheblichen Gehalts an salpetrigsaurem Salze genügt es auch, wenn man etwas von dem betreffenden Salpeter bis zur Sättigung in heissem Wasser löst, die Lösung dann erkalten lässt, die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Salz abgiesst, zunächst etwas concentrirten Essig, darauf von einer concentrirten Eisenvitriollösung hinzugiebt und mit einem Glasstabe umrührt — bei Abwesenheit von salpetrigsaurem Salze bleibt die Farbe der Mischung unverändert, gegenfalls wird dieselbe mehr oder weniger dunkelbraun.

Prüfung auf salpetrigsaures Kali.

Kali nitrosum.

(Nitris kalius. Salpetrigsaures Kali.)

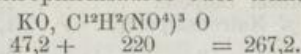


Weisses, krümeliges Salzpulver, wenn durch Eindampfen der wässerigen Lösung gewonnen, oder weisse Stängelchen von der Dicke eines Gänsekiels, wenn geschmolzen und in eine Lapisform ausgegossen. In einem Reagireylinder mit höchstens dem doppelten Gewichte Wassers übergossen, muss es rasch und vollständig sich lösen (Abwesenheit einer übermässigen Menge salpetersauren Kalis). Die Lösung reagirt alkalisch; wird etwas davon in eine kalt gesättigte Lösung von saurem weinsauren Natron geträpelt, so entsteht nach kurzer Weile, besonders beim Umrühren mit einem Glasstabe, ein krystallinischer Niederschlag (Weinstein) und wird jetzt zu der Mischung Eisenvitriollösung zugefügt, so färbt sich dieselbe dunkelbraun. In verdünnte Höllesteinlösung geträpelt entsteht eine weisse Trübung, welche beim Zutropfen von officineller reiner Salpetersäure zunimmt und bei weiterem Zusatze dieser letztern wieder verschwindet (Abwesenheit von Chlorkalium) unter Brausen und Entwicklung von salpetriger Säure, welche am Geruche wahrnehmbar.

Erkennung und Prüfung.

Kali picricum.

(Kali nitro-picricum s. picronitricum s. nitrophenylicum.
Pikrinsaures Kali, nitropikrinsaures oder trinitrophenylsaurer Kali.)

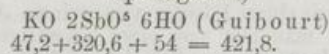


Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Gelbes, mehr oder weniger feines krystallinisches Pulver oder auch gelbe, glänzende, nadelförmige Krystalle; beim Erhitzen auf Platinblech oder einem dünnen Porzellanschälchen mit grosser Heftigkeit und mit violettem Lichte verpuffend unter Hinterlassung eines kohligen Fleckens, welcher bei weiterem Erhitzen verschwindet und nur einen sehr geringen alkalischen Rückstand zurücklässt. In einem Reagircylinder mit der 20fachen Menge Wasser übergossen und bis zum Kochen erhitzt, wird es gelöst, scheidet sich aber während des Erkaltes zum grössten Theile wieder aus (Unterschied von pikrinsaurem Natron, welches in 12 Theilen kaltem Wasser löslich ist). Die überstehende Flüssigkeit ist gelb und schmeckt sehr bitter.

Kali stibicum.

(Kali bistibicum, Superstibias potassicus, Antimonium diaphoreticum ablutum. Zweifach-antimonsaures Kali, schweisstreibender Spiessglanz.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Geruchloses, weisses Pulver mit einem Stich in's Gelbliche; in einem trockenen Reagircylinder erhitzt, giebt es Wasser ab, erleidet aber sonst keine Veränderung; auf der Kohle mittelst des Löthrohres erhitzt, schmilzt es schwierig, giebt weisse Dämpfe und endlich Metallkugeln, welche während des Glühens ebenfalls einen weissen Rauch ausstossen und erkaltet sich spröde zeigen; mit einem Zusatze von kohlen-saurem Natron geht die Reduction leichter vor sich. Mit Wasser anhaltend gekocht, wird es endlich unter Zersetzung zu einer weisslich-trüben Flüssigkeit theilweis gelöst, welche wiederholt auf das Filter zurückgegossen ein opalisirendes Filtrat liefert, das mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt gelb wird und darauf beim Zusatze von Chlorwasserstoffsäure einen reichlichen orangegelben Niederschlag fallen lässt. Von officineller Salzsäure, wässriger Weinsäurelösung und verdünnter Kalilauge wird es selbst in der Wärme nur unvollständig aufgenommen. Die sauren Flüssigkeiten geben mit Schwefelwasserstoff unmittelbar einen orangegelben Niederschlag, die alkalische Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff sichtbar nicht verändert, bei nachträglichem Zusatze von Salzsäure entsteht aber der orangegelbe Niederschlag.

Prüfung.

a. Salpetersaures Silberoxyd: man übergiesst in einem Reagircylinder nahehin 1 Grmm. von dem Präparate mit ammoniakalischer Höllesteinlösung, schüttelt und erwärmt gelinde durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser — die weisse oder gelblichweisse Farbe muss unverändert bleiben und nicht grau oder schwarz werden, oder es muss eine etwa eintretende derartige Färbung durch Zusatz von Salmiakgeist verschwinden — gegenfalls ist antimonige Säure vorhanden.

b. Schwefelsaures Eisenoxydul: man kocht etwas von dem Präparate eine kurze Weile mit Wasser aus, macht dann mit verdünnter

Schwefelsäure sauer, wobei kein Geruch nach salpeteriger Säure wahrgenommen werden darf, filtrirt, löst in dem Filtrate etwas krystallinisches schwefelsaures Eisenoxydul auf und giebt dann behutsam reine concentrirte Schwefelsäure hinzu — es darf hierbei weder vor, noch bei dem Zusatze der concentrirten Schwefelsäure eine Bräunung oder Röthung eintreten. Gegenfalls ist das Präparat gar nicht oder doch nicht ausreichend ausgewaschen und enthält noch salpetrig- oder salpetersaures Alkali oder beide zugleich (Antimonium diaphoreticum non ablutum).

c. Schwarzer Fluss: man vermischt eine kleine Probe von dem Präparate mit ein wenig frisch verkohltem Weinstein (schwarzer Fluss) und erhitzt das Gemisch im eisernen Löffelchen bis zum Glühen — es darf hierbei kein knoblauchartiger Geruch sich wahrnehmen lassen, gegenfalls ist das Präparat arsenhaltig.

Eine andere Art von antimonsaurem Kali ist das als Reagens auf Natronsalze angewandte metantimonsaure Kali (Kali stibicum pro analysi) = $\text{KOH}, \text{SbO}^3 + 6\text{H}_2\text{O}$ (Frémy). Es ist ein feinkörniges weisses Pulver, welches beim Erhitzen in einem Reagireylinder Wasser abgiebt, aber sonst keine sichtbare Veränderung erfährt. Beim Erhitzen vor dem Löthrohre auf der Kohle verhält es sich wie das Vorhergehende, doch geht die Reduction leichter vor sich. Wird 1 Gramm davon in 100 Gramme bis zum Sieden erhitztes Wasser eingetragen, so giebt es eine klare Lösung, welche erkaltet allmählig einen Theil des Aufgelösten wieder fallen lässt, die aufschwimmende Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff allmählig gelb gefärbt und Salzsäure ruft nun darin einen orange gelben Niederschlag hervor. Dieselbe wässerige Lösung veranlasst in nicht allzu verdünnten Lösungen von Natriumsalzen nach einiger Zeit einen feinkörnigen Niederschlag von metantimonsaurem Natron, welches in kaltem Wasser viel weniger löslich ist (1:1200 Wittstein) als das Kalisalz. In sehr verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach längerer Zeit und lagert sich an den Wandungen des Reagirglases krystallinisch ab.

Metantimonsaures Kali.

Kali sulfuricum.

(Sulfas kalicus, Tartarus vitriolatus, Arcanum duplicatum, Sal polychrestus Glaseri. Schwefelsaures Kali.)

$\text{KO SO}^3 = 87,2$.

Trockene, weisse, kurze, prismatische, sechsflächig zugespitzte, einzelne oder in Stücken und Krusten zusammenhängende Krystalle oder sehr weisses schweres Pulver, in letzterem Zustande mit der 10—12fachen Menge Wasser übergossen und erwärmt sich vollständig lösend, ohne beim Erkalten etwas abzusetzen. Die Lösung ist neutral, eine Auflösung von Weinsäure bringt darin nach kurzer Zeit einen krystallinischen Niederschlag hervor; Chlorbaryumlösung veranlasst auch nach vorgängiger sehr starker Verdünnung eine weisse Trübung, welche bei nachträglichem Zusatze von etwas Salzsäure nicht verschwindet.

Charakteristische Kennzeichen.

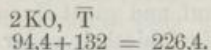
a. Löthrohr: man erhitzt ein wenig von dem Pulver auf dem Oehre des Platindraths in der Löthrohrflamme — diese darf nur violett, aber nicht gelb gefärbt erscheinen, welche letztere Färbung die Gegenwart von Natronsalz zu erkennen geben würde.

Prüfung.

b. Schwefelwasserstoff: die wässerige Lösung darf beim Vermischen mit gutem Schwefelwasserstoffwasser weder vor, noch nach dem Zusatze von Salzsäure, weder kalt, noch beim Erwärmen irgend welche Trübung erleiden.

Kali tartaricum.

(Tartaras kaliicus, Tartarus tartarisatus. Neutrales weinsaures Kali).



Charakteristische Kennzeichen.

Weisse, durchsichtige, gewöhnlich etwas feucht erscheinende, prismatische Krystalle oder Bruchstücke von solchen oder weisses Pulver, in einem trockenen Reagireylinder oder Porzellanschälchen erhitzt sich schwärzend, empyreumatische Dämpfe entwickelnd und einen alkalisch reagirenden Rückstand zurücklassend; in Wasser reichlich löslich zu einer Flüssigkeit von schwach alkalischer Reaction, worin verdünnte Essigsäure und ebenso eine kalt bereitete Lösung von saurem weinsaurem Natron einen krystallinischen Niederschlag (Weinstein) veranlassen.

Prüfung.

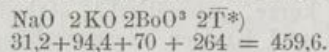
a. Wasser: man übergiesst in einem Reagireylinder oder Kölbchen etwa 10 Gramme von dem Salze mit höchstens der anderthalbfachen Menge (15 C. C.) Wasser, erwärmt und lässt erkalten — die Lösung muss vollständig vor sich gehen und beim Erkalten nichts krystallinisches absetzen. Gegenfalls enthält das Präparat fremde, weniger lösliche Salze (z. B. Seignettesalz).

b. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt: man giesst zwei Reagireylinder je zu $\frac{2}{3}$ mit destillirtem Wasser voll, fügt einige Tropfen reiner Salpetersäure, darauf einige Tropfen je von den aufgelösten Reagentien und endlich etwas von der vorerwähnten Lösung des Präparats hinzu — in keinem Falle darf eine erhebliche weisse Trübung entstehen, höchstens nur eine schwache Opalisirung.

c. Schwefelwasserstoff: man vermischt den übrigen Theil von der wässerigen Lösung mit der mehrfachen Menge guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf auch nach längerer Zeit weder Färbung noch Fällung eintreten.

Kali tartaricum boraxatum.

(Kali bitartaricum boraxatum, Tartarus boraxatus, Cremor Tartari solubilis. Boraxweinstein.)



Erkennung und

Weisses, sandig anzuführendes, etwas schweres Pulver, geruchlos, von säuerlichem Geschmack, leicht feucht werdend; auf einem flachen Porzellanschälchen erhitzt sich aufblähend, dann unter Entwicklung empyreumatischer Dämpfe verkohlend und einen kohligen Rückstand zurücklassend, welcher feuchtes Curcumapapier bräunt; nach vorgängigem Anrühren mit etwas mässig verdünnter Schwefelsäure der Flamme darüber abbrennenden Weingeistes eine grüne Färbung ertheilend.

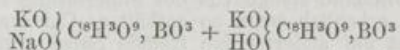
Prüfung.

a. Wasser: man übergiesst in einem Kölbchen etwa 10 Gramme von dem Präparate mit der doppelten Menge (20 C. C.) destillirten Wassers und schüttelt eine Weile um — es muss vollständig zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit von saurer Reaction sich lösen. Eine unvollständige Lösung oder Trübung würde auf überschüssigen Weinstein oder weinsauren Kalk hinweisen.

b. Schwefelwasserstoff: man vermischt die vorhergehende Lösung mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf

weder eine bräunliche (Kupfer), noch eine grünliche (Eisen) Färbung eintreten.

*) Das Präparat der ältern Pharmakopöen, zu dessen Bereitung auf 1 Gewth. Borax 3 Gewth. Weinstein genommen wurden (wie noch gegenwärtig Ph. Helv. vorschreibt, während Ph. Bor. und ebenso Ph. Germ. gegenwärtig $2\frac{1}{2}$ Gewth., Ph. Russ. und Austr. nur 2 Gewth. Weinstein verordnen), war reicher an Kali und Weinsäure und konnte als ein aus 1 Aeq. weinsaurem Kali-Natron und 2 Aeq. weinsaurem Kali-Borsäure = $\text{KO NaO T} + 2(\text{KO BoO}^3 \text{T})$ bestehendes zweifaches Doppelsalz aufgefasst werden, in welchem das erste Glied den normalen Weinsäuresalzen, das zweite den Salzen der Brechweinsteingruppe entsprach. Der neue Boraxweinstein dürfte wohl ein Gemenge dieses zweifachen Doppelsalzes mit Borax sein. Der alte Tartarus boraxatus ertheilt der Flamme darüber abblendenden Weingeistes schon an und für sich, also ohne Zusatz von Schwefelsäure, eine grüne Färbung. — In neuerer Zeit hat A. F. W. Duve eine umfassende Untersuchung über die chemische Constitution sowohl des Borsäureweinsteins (Tartarus borico-potassicus Ph. Gall.) als auch des Boraxweinsteins veröffentlicht, welche ihn zu dem Schlusse geführt, dass letzteres Präparat aus einem Doppelsalze von bor-weinsaurem Kali-Natron mit saurem bor-weinsaurem Kali sei, welchem die Formel



entspricht, doch gelang es Duve nicht, diese supponirte Borweinsäure isolirt darzustellen (vgl. *Wittstein's* Vierteljahrsschr. 1869. B. XVIII. S. 321).

Kalium. (Potassium. Kaliummetall.)

K = 39,2.

Ein Alkalimetall, gewöhnlich in Gestalt erstarrter runder Tropfen vorkommend; in rectificirtem Steinöl, worin es aufbewahrt wird, untersinkend (spec. Gew. = 0,865), auf dem frischen Schmitte zinnweiss und metallisch glänzend. Wird ein linsengrosses Stückchen davon mit Vorsicht auf Wasser geworfen, so schwimmt es, oxydirt sich mit grosser Heftigkeit unter Auftreten einer violett gefärbten Flamme, welche von der Selbstentzündung des aus dem Wasser entwickelten Wasserstoffgases, innerhalb welchem Kaliumdampf diffundirt ist, herrührt. Nach dem Verlöschen der Flamme bleibt auf dem Wasser eine kleine Kugel von feurigflüssigem Kali zurück, welche bald mit prasselndem Geräusche nach allen Seiten zerstiebt, so dass die umher geschleuderten Theilchen bei mangelnder Vorsicht leicht Verletzungen veranlassen können. Man nimmt den Versuch am besten in einem weiten dünnwandigen Becherglase, welches bis etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, vor.

Characteristische Kennzeichen.

Kalium bromatum. (Brometum kalicum. Bromkalium.)

K Br
39,2+80 = 119,2.

Weisse, würfelige Krystalle oder Bruchstücke von solchen, gewöhnlich etwas feucht erscheinend. In einem Reagircyliner mit dem doppelten Gewichte Wassers übergossen und gelind erwärmt, wird es rasch gelöst zu einer neutralen Flüssigkeit, wovon ein Tropfen vielem Wasser die Eigenschaft ertheilt, mit Silberlösung einen weissen Niederschlag zu geben, welcher durch Salpetersäure nicht gelöst wird, wohl aber durch viel Salmiakgeist (Unterschied vom Jodsilberniederschlage). Ein anderer Theil von der farblosen wässerigen Lösung nimmt beim Hinzufügen von Chlorwasser eine gelbe Farbe an (Unterschied von Chlorkalium), welche beim

Erkennung.

Zusätze von etwas Chloroform und Schütteln an dieses übergeht, während die darüber stehende wässrige Flüssigkeit nun farblos erscheint (charakteristisch für Bromalkalimetalle). Wird etwas von der wässrigen Lösung mit etwas von einer kalt gesättigten Lösung von saurem weinsauren Natron vermischt, so entsteht nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag (Nachweis des Kaliums).

Prüfung.

Die Reinheit, d. h. das Unvermischthein des Bromkaliums mit fremden Salzen, kann am schnellsten mittelst einer Lösung von geschmolzenem salpetersauren Silberoxyd von bekanntem Gehalt ermittelt werden, so z. B. mittelst der S. 29 zur quantitativen Prüfung der medicinischen Blausäure vorgeschlagenen Höllesteinlösung, worin in 100 Gewth. 6,3 Gewichtsth. Silbersalz enthalten sind. Man zerreibt zu diesem Behufe etwa 6 Gramme von dem fraglichen Bromkalium zu Pulver, trocknet scharf aus, wägt davon in einem Kölbchen genau 1 Gramm (10 Decigramm.) ab, löst in 50 C. C. Wasser auf, giebt ein wenig reine Salpetersäure hinzu und darauf unter jedesmaligem Schütteln von der erwähnten Silberlösung so lange, als noch bei jedesmaligem Zutropfen eine Trübung entsteht, und wägt endlich wieviel davon verbraucht worden. Wenn das Bromkalium rein war, so wird die verbrauchte Menge von der Silberlösung sehr nahe 22,6 Grmm. betragen. Beträgt sie erheblich mehr, so enthält es Chlorkalium eingemengt; erheblich weniger deutet auf anderweitige fremde Salze, welche bei vorhandener freier Salpetersäure die Silberlösung nicht fällen.*) — Man kann auch, ohne auf das Gewicht der Silberlösung zu achten, also unter Anwendung jeder beliebigen Höllesteinlösung, den Niederschlag (Bromsilber) sammeln, aussüssen, trocknen und wägen. Zehn Gewichtsth. Bromkalium liefern 15,77 Gewichtsth. Bromsilber, 10 Gewichtsth. Chlorkalium dagegen 19,21 Gewichtsth. Chlorsilber. Durch eine Beimischung von Chlorkalium (und noch mehr von Chlornatrium) zum Bromkalium muss somit das Gewicht des Silberniederschlags vermehrt, durch Salze anderer Art, welche unter den gegebenen Verhältnissen Silberlösung nicht fällen (z. B. Schwefelsäure-, Phosphorsäure- und Kohlensäuresalze), aber vermindert werden**).

*) Das Aequiv. der erwähnten Silberlösung ist 2698,4 (denn $6,3 : 100 = 170 : 2698,4$), folglich $119,2 : 2698,4 = 10 : 226$.

Erkennung eines Gehalts an Chlornatrium. *) Das Aequiv. des Bromkaliums ist 119,2, das des Bromsilbers = 188, folglich $119,2 : 188 = 10 : 15,77$. Das Aequiv. des Chlorkaliums ist = 74,7, das des Chlorsilbers = 143,5, folglich $74,7 : 143,5 = 10 : 19,21$. — Der Betrag des Uebergewichts mit 2,9 multiplicirt giebt, die Abwesenheit anderer Salze vorausgesetzt, als Product die Quantität vorhandenen Chlorkaliums. Trifft aber diese Voraussetzung nicht zu und will man überhaupt die absolute Menge vorhandenen Bromsilber kennen lernen, so muss man sich zunächst überzeugen, ob der Silberniederschlag aus Bromsilber allein, oder aus einem Gemenge von letzterem und Chlorsilber besteht. Zu diesem Behufe wägt man zwei genau gleiche Portionen von dem trockenen Salz ab, löst einzeln in Wasser auf, versetzt mit Salpetersäure und fällt mit Silberlösung. Beide Niederschläge werden gesammelt und ausgesüsst, der eine davon scharf getrocknet und gewogen. Der andere wird mittelst der Spritzflasche aus dem durchstochenen Filter in das Becherglas zurückgebracht und mit einer verdünnten Lösung von Bromkalium heiss digerirt, dann abermals gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Ist das Gewicht dem des ersteren Niederschlags gleich, so ist es nur Bromsilber gewesen, dessen Gewicht mit 0,634 multiplicirt als Product die entsprechende Menge Bromkalium kennen lehrt. Beträgt aber das Gewicht des letztern Niederschlags mehr, so bestand derselbe ursprünglich aus Bromsilber und Chlorsilber, dessen Chlorgehalt nun durch Brom ersetzt ist, wodurch die Gewichtszunahme bedingt wird. Der absolute Bromgehalt des ursprünglichen Niederschlags wird aber gefunden, indem man zunächst die dem reinen Bromsilber entsprechende Menge Chlorsilber berechnet ($x \text{AgBr} \times 0,7633 = x \text{AgCl}$) und nun den Unterschied in dem Gewichte des Chlorbromsilbers und des dem daraus durch Behandlung mit Bromkaliumlösung erhaltenen Bromsilber entsprechenden Chlorsilbers mit 1,795 multiplicirt (Wittstein in Vierteljahrsschr. XIII. S. 239). Die also gefundene Brommenge mit 1,49 multiplicirt ergiebt die entsprechende Menge Bromkalium.

Kalium chloratum.

(Chloretum kalicum, Kali muriaticum, Sal digestivus Silvii.
Chlorkalium, salzsaures Kali.)

K Cl = 74,7.

Farblose, würfelige, luftbeständige Krystalle, geruchlos, von bitter-salzigem Geschmacke, die Weingeistflamme violett färbend, in Wasser reichlich löslich zu einer neutralen Flüssigkeit, worin Weinsäurelösung (1 : 8) und ebenso eine Lösung von saurem weinsauren Natron einen krystallinischen, und Silberlösung auch bei sehr grosser Verdünnung einen weissen käsigen Niederschlag veranlassen, welcher in Salmiakgeist leicht, in Salpetersäure aber nicht löslich ist. Chlorwasser lässt die Lösung ungefärbt, Aetzkalilösung entwickelt daraus keinen ammoniakalischen Geruch.

Charakteristische Kennzeichen.

Chlorkalium veranlasst bei seinem Auflösen in der vierfachen Wassermenge eine Temperaturerniedrigung um mehr als 11° C., daher es vor allen anderen Salzen zur Bereitung erkältender Mischungen und Umschlägen geeignet ist.

Kalium cyanatum crudum.

(Cyanetum kalicum crudum. Rohes Cyankalium.)

Dieses Präparat, auch von Liebig's Cyankalium genannt, ist ein Gemeng aus Cyankalium, cyansaurem und kohlen-saurem Kali und kommt im Handel vor in Form von weissen unregelmässigen harten Massen, oder auch als weisse Stängelchen von der Dicke eines Gänsekiels. Bei nicht gutem Verschluss wird es leicht feucht und riecht dann mehr oder weniger stark nach Blausäure. In Wasser ist es reichlich löslich zu einer farblosen Flüssigkeit von alkalischer Reaction und starkem Geruche nach Blausäure, welche beim Eintröpfeln in Weingeist gefällt wird und beim Eintröpfeln in verdünnte Salzsäure aufbraust. Das saure Gemisch wird durch Eisenchloridlösung entweder gar nicht oder doch nur sehr unbedeutend gebläuet, in Folge eines zuweiligen geringen Rückhaltes an unzersetztem Blutlaugensalz. Wird aber etwas von der wässrigen Lösung des Präparats mit Wasser verdünnt, darauf Eisenvitriollösung und nach dem Schütteln Salzsäure bis zur sauren Reaction zugemischt, so entsteht eine reichliche Menge Berlinerblau. — Sehr giftig.

Erkennung und

Die quantitative Prüfung, d. h. die Feststellung des Gehalts an Cyankalium im rohen nach v. Liebig's Methode bereiteten Cyankalium (welches auch in dieser Form in die Ph. Helv. übergegangen ist, obwohl es in keiner Weise zur medicinischen Anwendung geeignet ist, somit in keine Pharmakopöe gehört) kann in ähnlicher Weise wie die quantitative Prüfung der Blausäure (S. 29. γ.) ausgeführt werden. Man löst zu diesem Behufe 5 Decigramm. von dem Präparate in der 100fachen (50 C. C.) Wassermenge auf, giebt einige Tropfen Aetzkalilösung zu und setzt von der titrirten Höllesteinlösung (6,3 Silbersalz in 100 Th. enthaltend) zu, bis die entstehende Trübung beim Umschütteln nicht mehr völlig verschwindet. 100 Gewichtstheile von der Silberlösung entsprechen 4,83 Cyankalium. — Anstatt der Silberlösung kann auch eine titrirte Jodlösung benutzt werden, jedoch ohne Zuziehung von Aetzkali. 3,9 Gewichtstheile Jod entsprechen 1 Gewichtstheil Cyankalium, oder jedes C. C. von der S. 193 beschriebenen Jodlösung entspricht 0,1625 Centigramm. reinen Cyankaliums.

quantitative Prüfung.

Kalium cyanatum purum.

(Cyanetum kalicum s. potassicum purum. Reines Cyankalium.)

K Cy = 65,2.

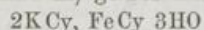
Durch Einleiten von Cyanwasserstoffgas in eine Lösung von Kalihydrat in stärkstem Weingeist (absoluter Alkohol des Handels) gewonnen. Ein

weisses krümeliges Salzpulver, in Wasser sehr löslich. Die Lösung verhält sich im Allgemeinen wie im Vorhergehenden angegeben, wird aber beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum gewöhnlichen Weingeistes nicht getrübt, braust auch beim Zusatze von Chlorwasserstoffsäure zu der weingeistigen Flüssigkeit nicht auf, doch wird dabei Blausäure erzeugt und allmählig entsteht ein weisser Niederschlag von Chlorkalium. — Sehr giftig.

Ph. Gall. hat das auf trockenem Wege ohne Zuziehung von kohlensaurem Kali gewonnene Präparat aufgenommen und nennt es Cyanuretum potassicum. Aber auch dieses Präparat, ebenso wie das vorhergehende, gehört, als zur arzneilichen Anwendung ungeeignet, nicht in eine Pharmakopöe.

Kalium ferro-cyanatum flavum.

(Kalium ferroso-cyanatum, Ferrokalium cyanatum, Cyanetum ferroso-kalicum, Kali borussicum. Kalium-Eisencyanür, Ferro-cyan-Kalium, gelbes Blutlaugensalz.)



$$130,4 + 54 + 27 = 211,4.$$

Charakteristische Kennzeichen.

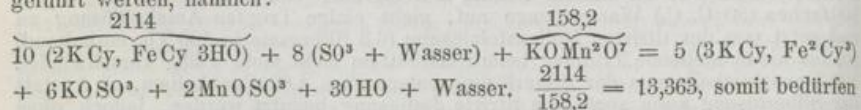
Gelbe, tafelförmige Krystalle oder aus solchen bestehende Aggregate; in Wasser vollständig löslich zu einer blassgelben Flüssigkeit, worin eine kalt gesättigte Lösung von saurem weinsauren Natron bald oder nach kurzer Weile einen weissen krystallinischen Niederschlag bewirkt, und welche in sehr stark verdünnte Eisenchloridlösung getropfelt eine tiefblaue Färbung und Fällung veranlasst.

a. Wasser: man übergiesst in einem Reagirzylinder etwa 1 Grmm. von dem zerriebenen Salze mit der 4fachen Menge reinen Wassers und erwärmt — die Lösung muss vollständig vor sich gehen und beim Erkalten nichts daraus sich abscheiden.

b. Chlorbaryumlösung: man verdünnt die vorhergehende Lösung mit nahehin der 100fachen Menge Wasser und giebt von dem genannten Reagens hinzu — es darf keine Trübung eintreten, gegenfalls ist schwefelsaures Kali vorhanden.

Quantitative Prüfung.

Das gelbe Blutlaugensalz des Handels kann ausser durch schwefelsaures Kali noch durch andere Salze mehr oder weniger verunreinigt sein. Man erforscht dieses quantitativ am schnellsten mittelst einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali (de Haen), wodurch bei vorhandener freier Säure (verdünnte Schwefelsäure) das Kalium-Eisencyanür oder gelbes Blutlaugensalz in Kalium-Eisencyanid oder rothes Blutlaugensalz und die Uebermangansaure in Manganoxydulsalz übergeführt werden, nämlich:



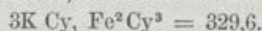
13,363 Gewichtstheile (oder 13363 Milligramm.) gelbes Blutlaugensalz im Zustande vollkommener Reinheit zu solcher Umwandlung 1000 C. C. einer Lösung von übermangansaurem Kali, worin genau 1 Gewichtstheil (oder 1000 Milligramme) von dem Salze enthalten ist.

Behufs Ausführung des Versuchs wägt man von einer zerriebenen grössern Menge des fraglichen Blutlaugensalzes 5 Grmm. ab, löst diese in 100 C. C. Wasser auf, macht die Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure (6–7 Grmm. von der offic. verdünnten Säure) sauer und verdünnt nachträglich mit noch soviel Wasser, dass das Volum des Ganzen 500 C. C. betrage. Von dieser Mischung giebt man in eine mehr tiefe als weite Porzellanschale 20 C. C. (200 Milligramm. vom Blut-

laugensalz enthaltend), fügt noch 200—250 C. C. Wasser und darauf aus einer in Zehntel-C. C. getheilten Bürette unter Umrühren mit einem Glasstabe von der titrirten Lösung des übermangansauren Kalis hinzu, bis die ursprünglich reine blassgelbe Farbe in eine rothgelbe übergegangen ist, oder bis ein von mehreren auf einer weissen Porzellanfläche vertheilten Tropfen stark verdünnter Eisenchloridlösung (welche von jeder Spur Eisenchlorür frei ist) oder schwefelsaurer Eisenoxydlösung beim Berühren mit dem Glasstabe nicht mehr geblüet wird. Man liest nun ab, wieviel Zehntel-C. C. von der rothen Flüssigkeit zur Erreichung dieses Zweckes verbraucht worden, und erfährt durch Multiplication mit 1,3363 die entsprechende Menge reinen Blutlaugensalzes in Milligrammen ausgedrückt. Sind jene 200 Milligramm. (oder 0,200 Grmm.) des fraglichen Blutlaugensalzes reines Kalium-Eisencyanür gewesen, so wird die zu dessen Ueberführung in Kalium-Eisencyanid verbrauchte Lösung von übermangansaurem Kali sehr nahe 150 Zehntel-C. C. (oder 15 C. C.) betragen haben, folglich $150 \times 1,3363$ (oder $15 \times 13,363$) = 200. Hätte man dagegen nur 136 Zehntel C. C. verbraucht, so ist $136 \times 1,3363$ (oder $13,6 \times 13,363$) = 181,736, und es sind somit in 200 Gewichtstheilen des fraglichen Blutlaugensalzes 18,26 Gewichtstheile oder etwas über 9% fremde Salze enthalten. — Die Prüfung selbst kann behufs der Controle leicht noch mehrmals wiederholt werden, da zu je einem Versuche doch nur $\frac{1}{25}$ von der Lösung in Anwendung kommt. Auch ist es gut, um durchaus sicher zu gehen, durch einen Versuch mit reinem Kalium-Eisencyanür den Titer des Reagens zu controliren und, wenn sich eine Abweichung in Folge der längeren Aufbewahrung ergibt, diese in Rechnung zu bringen.

Kalium ferro-cyanatum rubrum.

(Kalium ferrico-cyanatum, Ferrikalium cyanatum, Cyanetum ferrico-kalicum. Kalium-Eisencyanid, Ferrideyan-Kalium, rothes Blutlaugensalz, Gmelin'sches Salz.)



Glänzende, rubinrothe, durchscheinende prismatische Krystalle, welche zerrieben ein orangegelbes Pulver geben, oder gelbrothes krystallinisches Pulver; in Wasser reichlich löslich zu einer, wenn concentrirt, tief röthlichgelben, wenn verdünnt, mehr citrongelben Flüssigkeit, welche auch bei sehr grosser Verdünnung durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol) tiefblau gefärbt wird, nicht aber durch eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, wofern diese letztere völlig frei ist von Eisenoxydul, und das betreffende Präparat auch keine Spur von gelbem Blutlaugensalz beigemischt enthält.

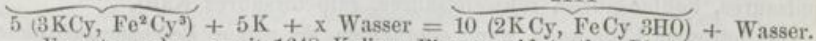
Charakteristische Kennzeichen.

Das im Handel in Gestalt eines gelbrothen krystallinischen Pulvers vorkommende Präparat enthält sehr häufig nicht ganz unbedeutende Mengen fremder Salze, welche natürlicher Weise dessen Werth in dem Maasse vermindern. Die Erforschung des Betrags solcher Beimengung kann ganz in derselben Weise wie beim gelben Blutlaugensalz geschehen, nachdem man das fragliche rothe Salz in gelbes übergeführt hat. Diese Ueberführung wird am bequemsten mittelst Natrium bewirkt, welches man in der Form von Natriumamalgam (etwa $\frac{1}{50}$ Natrium enthaltend, vgl. u. Natrium Ann.) anwendet. Der Vorgang bei dieser Reduction wird durch nachstehende Gleichung veranschaulicht, worin der Einfachheit wegen als reducirendes Mittel Kalium anstatt Natrium gesetzt ist:

Quantitative Prüfung.

1648

2114



Es entsprechen somit 1648 Kalium-Eisencyanid (rothes Blutlaugensalz) 2114 Kalium-Eisencyanür (gelbem Blutlaugensalz) folglich $3,9 = 5$.

Bei Ausführung der Probe löst man in einem Setzkölbehen $\frac{3,9}{5}$ Gramme oder 78 Centigramm. des fraglichen rothen Salzes in der 10fachen Menge Wasser auf, giebt dazu in kleinen Antheilen 3—4 Grmm. oder soviel von dem Amalgam als erforderlich, um die Reduction zu vollenden, und schüttelt dabei um, bis alles Quecksilber regenerirt ist. Dass die Reduction vollendet ist, erkennt man zunächst

an der blassgelblichen Farbe der vorher tief röthlichgelb gefärbten Flüssigkeit und weiter, indem man mittelst des Rührstabes einen Tropfen von der Mischung mit einem von den auf einer weissen Untertasse vertheilten Tropfen einer Auflösung von reinem Chlorzink oder schwefelsaurem Zinkoxyd zusammenbringt. Die entstehende Trübung muss rein weiss und ohne allen Stich in das Bräunlichgelbe sich zeigen. Die also gewonnene Flüssigkeit wird nach geschehener Ansäuerung mit verdünnter Schwefelsäure auf 100 C. C. verdünnt und damit genau in der Weise verfahren wie S. 220 bei Prüfung eines rohen gelben Blutlaugensalzes angegeben, die Anzahl der verbrauchten Zehntel-C. C. des Reagens aber anstatt mit 1,3363 mit 1,04172 multiplicirt (denn $\frac{1648}{1582} = 1,04172$). Das Product ergibt die entsprechende Menge reinen Kalium-Eisencyanids in $\frac{3900}{25} = 156$

Milligramm. von dem fraglichen rothen Blutlaugensalze. Bei vollkommen reinem Kalium-Eisencyanid und genau titrirter Lösung des übermangansäuren Kalis würde der Aufwand an letzterer sehr nahe 150 Zehntel-C. C. betragen. Bei einem Aufwand von nur 136 Zehntel-C. C. würde der Gehalt $136 \times 1,04172 = 141,67$ Milligramme betragen, das fragliche Salz somit an 7% fremde Substanzen enthalten. Die Prüfung kann sicherheitshalber noch 1—2mal wiederholt werden, da zu einer Probe nur $\frac{1}{5}$ von der Lösung in Verwendung kommt, auch kann durch einen Versuch mit reinem Kalium-Eisencyanid der Titer des Reagens controlirt werden.

Kalium iodatum.

(Iodetum kalicum, false Kali hydroiodicum. Jodkalium, Kaliumjodür, fälschlich Jodkali und jodwasserstoffsäures Kali.)

$$\begin{array}{cc} \text{K} & \text{J} \\ 39,2 & +127 = 166,2. \end{array}$$

Charakteristische Kennzeichen.

Weisse, glänzende, durchscheinende oder auch porcellanartig matte würfelige Krystalle, gewöhnlich etwas feucht erscheinend, oder weisse Stängel von der Dicke eines Gänsekiels (Kalium iodatum fusum s. in bacillis). Ein Körnchen davon in einem trockenen schmalen Reagircylinder mit etwas saurem schwefelsauren Kali erhitzt, entwickelt sofort violette Dämpfe, oder mit einigen Tropfen Chlorwasser in Berührung gebracht und dann mit wenig Chloroform oder Schwefelkohlenstoff geschüttelt, ertheilt diesen eine prächtige carmoisin- oder violettrothe Farbe, welche besonders nach weiterem Zusatze von Wasser sehr deutlich hervortritt.

Allgemeine Prüfung.

a. Wasser und Weingeist: man zerreibt eine grössere Menge (etwa 30 Grmm.) von den Krystallen in einem Porzellanmörser zu grobem Pulver, nimmt von diesen 4—5 Grmm. (bei dem geschmolzenen Präparate ist eine solche vorgängige Vermengung nicht nothwendig und man kann dasselbe unmittelbar zur Prüfung verwenden), übergiesst in einem kleinen Setzkolben mit gleichviel (4—5 C. C.) reinem Wasser und schüttelt — es muss sich vollständig und klar lösen, die Lösung auch beim Vermischen mit dem sechsfachen Volum höchstrectificirten Weingeistes weder Trübung noch Fällung erleiden. Gegenfalls enthält das Präparat irgend welche fremde, in Wasser oder Weingeist weniger lösliche salzige Einnengungen (jodsaures, kohlen-saures, schwefelsaures, salpetersaures Kali).

Specielle Prüfung.

In letzterem Falle kann, wenn erforderlich, die nähere Beschaffenheit dieser Einnengungen folgendermaassen ermittelt werden. Man verschliesst das Gefäss mit einem Korke, stellt es durch einige Zeit bei Seite, giesst die überstehende Flüssigkeit auf ein kleines Filter ab, giebt auf den Rückstand abermals von demselben Weingeist, giesst ab und wiederholt dieses noch 1—2mal (durch Verdunstenlassen des weingeistigen Filtrats in einem tarirten Becherglase kann das darin enthaltene Jodkalium wieder gewonnen und nöthigenfalls dem Gewichte nach bestimmt werden). Der mit Weingeist wohl ausgesüsste Rückstand wird hierauf

mit heissem destillirten Wasser aufgenommen und die Lösung in nachstehender Weise näher geprüft:

α. auf jodsaures Kali: man giebt einige Tropfen von der Lösung in einen Reagircylinder, fügt ein wenig dünnen Stärkekleister (s. S. 82), darauf 1—2 Tropfen officinelle verdünnte reine Schwefelsäure hinzu, schüttelt und lässt nun Schwefelwasserstoffwasser tropfenweise zutreten, oder man giebt etwas von einer Lösung von schwefelsaurem Morphin hinzu — eine bald oder nach einiger Zeit stattfindende violette oder blaue Färbung giebt die Gegenwart von Jodsäure zu erkennen. — Die Anwesenheit von jodsaurem Kali im Jodkalium kann auch unmittelbar erkannt werden, wenn man etwas von dem letztern in Wasser löst, zu dieser Lösung etwas Stärkekleister giebt und hierauf verdünnte Schwefelsäure hinzutröpfelt — bei Abwesenheit von Jodsäure bleibt die Mischung farblos, gegenfalls färbt sich dieselbe mehr oder weniger violett oder blau (es wird nämlich durch Wirkung der Schwefelsäure gleichzeitig aus dem Jodkalium Jodwasserstoff erzeugt und aus dem jodsauren Kali Jodsäure frei, und beide auf einander reagierend rufen die Ausscheidung von Jod hervor, daher auch bei dem obigen Versuche anstatt des Schwefelwasserstoffwassers u. s. w. eine verdünnte Lösung von Jodkalium, welche mit angesäuertem Stärkekleister versetzt worden und dabei ungeläutet geblieben ist, benutzt werden kann);

β. auf kohlenensaures Kali: man prüft die Lösung mit Curcupapier — bei Anwesenheit von kohlensaurem Kali wird das Papier stark gebräunt; oder man lässt einige Tropfen reine Salzsäure in die Lösung fallen — bei Anwesenheit von kohlensaurem Kali werden Gasblasen entwickelt. — Die Prüfung von Jodkalium auf kohlenensaures Kali kann auch unmittelbar mittelst Kalkwassers geschehen. Jodkalium, welches frei ist von kohlensaurem Kali, lässt Kalkwasser ungetrübt, gegenfalls tritt eine weisse Trübung ein;

γ. auf schwefelsaures Kali: man versetzt die vorstehende salzsaure Mischung mit einigen Tropfen verdünnter Chlorbaryumlösung — bei Gegenwart von Schwefelsäuresalz entsteht eine reichliche weisse Trübung. — Die Prüfung auf Schwefelsäuresalz mittelst Chlorbaryumlösung kann übrigens auch unmittelbar mit der Lösung des fraglichen Jodkaliums nach vorgängiger Ansäuerung derselben durch etwas verdünnte reine Salzsäure vorgenommen werden;

δ. auf Salpetersäuresalze: man vermischt die vorstehende Mischung (*γ*) mit einem gleichen Volum gesättigter Eisenvitriollösung und lässt dann reine concentrirte Schwefelsäure langsam hineinfließen, so dass dieselbe zu unterst sich ansammelt, — bei Gegenwart eines Salpetersäuresalzes wird an der Scheidegrenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten eine dunkelfarbige Zone zum Vorschein kommen. — Diese Probe kann nicht unmittelbar mit der Jodkaliumlösung vorgenommen werden, weil hierbei Jod abgeschieden wird, dessen dunkle Farbe die Wahrnehmung der Salpetersäurereaction hindert, es muss daher, wenn man diese Probe anstellen will, zunächst das Jodkalium in obiger Weise (*a*) abgeschieden, oder das Jod in nachstehender Weise entfernt werden: Man wägt in einem Porzellanschälchen 3 Decigramm. von dem zerriebenen Salze, dann ebensoviel schwefelsaures Silberoxyd ab, zerreibt mit etwas Wasser wohl unter einander, filtrirt vom Jodsilber ab, versetzt das Filtrat zunächst mit concentrirter Eisenvitriollösung und darauf behutsam mit reiner concentrirter Schwefelsäure.

Eine andere unmittelbare Prüfung des Jodkaliums auf einen Gehalt an Salpetersäuresalz, welche aber nur bei Abwesenheit von Jodsäure anwendbar ist, besteht in Folgendem: man säuert etwas dünnen Stärkekleister mit einigen Tropfen officineller verdünnter reiner Schwefelsäure an, fügt dann etwas von der Auflösung des fraglichen Jodkaliums hinzu, rührt mit einem Glasstabe um und senkt dann in die ungeläutet gebliebene (bei Abwesenheit von jodsaurem Kali) Mischung einen blanken Streifen Zinkblechs ein — bei Abwesenheit von Salpetersäure findet auch jetzt keine Bläuung statt, im Gegenfalle wird aber eine solche von dem Metalle aus sehr bald wahrnehmbar.

b. Salpetersaures Silberoxyd: man löst 1—2 Decigramm. von dem zerriebenen Salze in ungefähr der 60fachen Menge (6—12 C. C.) reinen Wassers auf, fügt dazu reichlich ebensoviel in Wasser gelöstes salpetersaures Silberoxyd zu, schüttelt, macht die trübe Mischung mit Salmiakgeist stark alkalisch, schüttelt abermals, filtrirt und versetzt das

klare Filtrat mit reiner Salpetersäure in geringem Ueberschusse — es darf keine Fällung und höchstens nur eine schwache Opalisirung (insofern als Jodsilber in Aetzammoniak nicht absolut unlöslich ist) eintreten. Gegenfalls ist das Präparat chlorkalium- oder bromkaliumhaltig, und der durch Salpetersäure in letzter Instanz bewirkte weisse Niederschlag ist Chlor- oder Bromsilber.

Prüfung
auf Brom-
kalium.

Um über letzteres zu entscheiden, sammelt man den Niederschlag in einem Filter, süsst mit Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, bringt ihn dann, nachdem man das Filter mittelst eines Glasstabes durchstochen, mittelst der Spritzflasche in einen Reagireylinder, lässt absetzen, giesst das Wasser soweit wie thunlich ab, giebt hierauf gutes Chlorwasser zu und schüttelt. War der Niederschlag Chlorsilber, so bleibt die Flüssigkeit unverändert; war es Bromsilber, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und ertheilt damit geschütteltem Chloroform oder Aether eine gelbe Farbe (vgl. S. 21, Anm.)

Eine andere unmittelbare Prüfung des Jodkaliums auf einen Gehalt an Bromkalium ist folgende: man löst von dem zerriebenen Salze in Wasser auf, fügt unter Schütteln von einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und darauf wässrige schwefelige Säure bis zum Vorwalten des Geruchs hinzu. Das Jod wird hierbei als Kupferjodür (Cu^2J) abgeschieden. Man filtrirt, verjagt durch Aufkochen alle überschüssige schwefelige Säure, lässt erkalten, fügt etwas Chlorwasser, dann Aether oder Chloroform hinzu und schüttelt. Das bei Vorhandensein von Bromkalium in letzter Instanz frei gemachte Brom geht in die genannten Lösungsmittel über und färbt dieselben gelb. — Wird die vorstehende Prüfung mit einer abgewogenen Menge (1–2 Grmm.) von dem fraglichen Jodkalium ausgeführt, das abgeschiedene Kupferjodür in einem doppelten Filter, von je gleicher Schwere, gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und gewogen, so kann daraus durch Division mit 1,1456 sehr annähernd die entsprechende Menge reinen Jodkaliums ermittelt werden (nämlich: $\frac{\text{Cu}^2\text{J}=190,4}{\text{KJ}=166,2} = 1,1456$, folglich $\frac{x\text{Cu}^2\text{J}}{1,1456} = x\text{KJ}$.)

Ander-
weitige all-
gemeine
Prüfung.

Auch die Prüfung mit salpetersaurem Silberoxyd, wenn sie mit einer genau abgewogenen Menge des zerriebenen und ausgetrockneten Salzes ausgeführt wird, kann dazu dienen, von vornherein das Unverfälschtsein oder Verfälschtsein eines käuflichen Jodkaliums im Allgemeinen festzustellen. Zu diesem Behufe wird das Salz (10 Decigrmm.) in einem Becherglase mit der 30fachen Menge (30 C. C.) reinen Wassers gelöst, die Lösung durch ein wenig reine Salpetersäure angesäuert und mit Höllensteinlösung gefällt. Man sammelt den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere, süsst mit Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet dann bei 100° C. oder etwas darüber gut aus und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Das Gewicht des Niederschlages muss sehr nahe 14,15 Decigrmm. betragen, denn

$$\frac{\text{KJ}}{166} : \frac{\text{AgJ}}{235} = 10 : 14,15.$$

Erheblich mehr deutet auf beigemengtes Brom- oder Chlorkalium, erheblich weniger auf Beimengung von Salzen, welche bei Gegenwart freier Salpetersäure Höllensteinlösung nicht fällen. — Hat man eine titrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vorrätzig, so z. B. die S. 29 erwähnte Lösung, worin in 100 Gewichtsth. 6,3 Gewichtsth. oder in 100 C. C. 6,3 Grmm. reinen Höllensteins enthalten sind (deren Aeq. folglich = 2698,4 denn $6,3 : 100 = 170 : 2698,4$), so kann man in viel kürzerer Zeit zu gleichem Resultate gelangen, indem man nicht das Gewicht des Niederschlages, sondern die zur vollständigen Ausfällung erforderliche Menge der Höllensteinlösung feststellt. 10 Decigrmm. reines trockenes Jodkalium, wie oben angegeben in Wasser gelöst und mit verdünnter reiner Salpetersäure angesäuert, erfordern zur Ausfällung nahezu $10\frac{1}{4}$ Decigramme (oder 102,4 Centigramm.) Höllenstein oder 162 Decigrmm. oder 162 Zehntel-C. C. von der genannten Höllensteinlösung, denn

$$\frac{\text{KJ}}{166} : \frac{\text{AgONO}^s}{170} = 10 : 10,24 \text{ (oder 162 Lösung).}$$

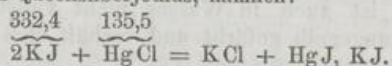
Erheblich mehr oder weniger führt zu gleichem Schlusse wie oben.

Hat sich nun auf die eine oder die andere Weise ein Verfälschtsein des Jodkaliums ergeben und man wünscht den Betrag desselben festzustellen, so kann dies unter Anwendung von salpetersaurem Silberoxyd auf die Art geschehen, dass man mit einer neuen abgewogenen Probe des Salzes in gleicher Art operirt, den Silberniederschlag, wie oben unter b angegeben, innerhalb der Mischung selbst mit einem Uebermaasse von Salmiakgeist versetzt und schüttelt, sodann in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere sammelt, mit verdünntem Salmiakgeist aussüsst, bei 100° C. oder etwas darüber trocknet und wägt. Das gefundene Gewicht mit 0,7064 multiplicirt oder durch 1,416 dividirt, ergiebt als Product die entsprechende Menge Jodkalium (denn

$$\frac{KJ = 166}{AgJ = 235} = 0,7064, \text{ folglich } 235 \times 0,7064 = 166 \dots, \text{ ferner:}$$

$$\frac{AgJ = 235}{KJ = 166} = 1,416, \text{ folglich } \frac{235}{1,416} = 165,96 \dots).$$

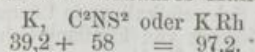
Noch eine andere von Marozeau angegebene allgemeine Prüfungsweise des Jodkaliums auf fremde Salze überhaupt ist folgende: man löst in einem passenden Kölbchen 5 Decigrmm. von dem vollkommen trockenen zerriebenen Salze in 150 C. C. Wasser auf und setzt dazu unter stetem Schütteln von einer Auflösung von 2 Decigrmm. Quecksilberchlorid in 100 C. C. Wasser allmähig zu — die anfangs entstehende röthlichgelbe Trübung muss bis zuletzt beim Umschütteln vollständig verschwinden. Verschwindet zu irgend einem Zeitpunkte, noch bevor alle Quecksilberchloridlösung zugesetzt worden, auch nach längerem Schütteln die Trübung nicht vollständig, so ist dem Jodkalium ein fremdes Salz beigemischt und zwar um so mehr davon, je früher die dauernde Trübung eintritt. — Diese Prüfung beruht darauf, dass beim Eintröpfeln von aufgelöstem Quecksilberchlorid in aufgelöstes Jodkalium in den angegebenen Verhältnissen Chlorkalium und Quecksilberjodid entstehen, welches letztere von dem unzersetzt gebliebenen Jodkalium aufgelöst erhalten wird und zwar durch Bildung eines in dieser Verdünnung noch löslichen Kalium-Quecksilberjodids, nämlich:



Beträgt nun die Menge des Jodkaliums weniger als den obigen Verhältnissen entspricht, was z. B. der Fall ist, wenn in den in Anwendung genommenen 5 Gewichtstheilen etwas von einem andern Salze in nicht unerheblicher Menge sich befindet, so kann nicht alles Quecksilberjodid aufgelöst erhalten werden, und es sondert sich eine entsprechende Menge rothes Pulver ab, vorausgesetzt nämlich, dass beide Lösungen in dem angegebenen Grade der Verdünnung bereitet seien, da in der concentrirteren Lösung allerdings eine jodquecksilberreichere Verbindung existiren kann.

Kalium rhodanatum.

(Rhodanetum kalicum, Kalium sulfo-cyanatum, Kali anthrazothionicum. Rhodankalium, Kaliumrhodanür, Schwefelecyanalkalium, anthrazothionsaures Kali.)



Farblose, säulen- oder nadelförmige sehr hygroskopische Krystalle, daher gewöhnlich feucht erscheinend, geruchlos, von kühlend salzigem Geschmacke, in Wasser unter starker Abkühlung sehr reichlich löslich. Die wässrige Lösung darf durch Weingeist nicht getrübt werden, ruft beim Eintröpfeln in stark verdünnte Eisenoxyd- oder Eisenchloridlösung eine blutrothe Färbung hervor, welche durch Salzsäure nicht verschwindet (nächster Unterschied von Essigsäure- und Ameisensäuresalzen); in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht beim Zusatze von aufgelöstem Rhodankalium ein schwarzer Niederschlag, welcher beim Hinzu-

Allgemeine
Prüfung
nach Marozeau.

Charakteristische
Kennzeichen.

fügen von Zinnchlorürlösung weiss wird, in Kupferrhodanür ($\text{Cu}^2 \text{Rh}$) übergehend.

Kalium sulfuratum*).

(Hepar sulphuris. Schwefelkalium, Schwefelleber.)

Es sind von diesem Präparate zwei Arten officinell, nämlich:

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

a. Kalium sulfuratum purum s. pro usu interno (Schwefelleber aus reinen Materialien bereitet). Blassgelbes grobes Pulver, nach Schwefelwasserstoff riechend, in 3—4 Th. Wasser leicht und vollständig löslich zu einer orangegelben alkalischen Flüssigkeit, welche beim Zusatze einer verdünnten Säure reichlich Schwefelwasserstoff ausgiebt unter Abscheidung eines weissen Niederschlages (Schwefelmilch). Es enthält ausser Schwefelkalium (meist Dreifach-Schwefelkalium = KS^3) noch unterschwefeligsaureres, schwefeligsaureres, schwefelsaures und wohl auch noch unzersetztes kohlen-saures Kali. Beim Vermischen der gesättigten wässerigen Lösung mit starkem Weingeist geht das Schwefelkalium allein in den Weingeist über, und letztere Salze werden theils krystallinisch, theils als syrupige Salzlösung abgeschieden.

b. Kalium sulfuratum erudum s. pro usu externo s. pro balneo. Es ist ein ähnliches Präparat wie das Vorhergehende, nur mit Anwendung roher Materialien (roher Schwefel und rohes kohlen-saures Kali) und eiserner Schmelzgefässe (die Ph. austr. schreibt auch hier die Anwendung eines Porzellantiegels vor, was wohl je kaum geschehen dürfte) bereitet. Es erscheint in Folge eines Gehalts an Schwefeleisen gelblichgrün gefärbt, ist auch in Wasser nicht vollständig löslich. Die filtrirte Lösung ist orangegelb gefärbt und verhält sich gegen Säuren, wie unter a angegeben.

Das Zutreffen dieser Verhältnisse bezeugt hinreichend die richtige Beschaffenheit beider Präparate, von denen das erstere für innere und äussere, das zweite ausschliesslich für äussere Anwendung (meist zu Bädern) bestimmt ist. In lose verschlossenen Gefässen längere Zeit aufbewahrt, nehmen beide Präparate Sauerstoff aus der Luft auf und werden ganz unbrauchbar, was sich aus der weisslichgrauen Farbe und dem Nichtauftreten von Schwefelwasserstoffgas beim Zusammenbringen mit einer verdünnten Säure ergibt.

Das Trisulfuretum potassicum aqua solutum der Ph. Gall. wird bereitet durch Auflösen von roher Schwefelleber in der geringsten Menge Wasser, Filtriren und Verdünnen des Filtrats bis zum spec. Gew. = 1,26. Es enthält nahehin $\frac{1}{2}$ seines Gewichtes Schwefelkalium in Lösung. — Dieselbe Pharmakopöe hat auch eine gesättigte Auflösung von Fünffach-Schwefelkalium (Quinti-sulfuretum potassicum liquidum s. Kalium quinquies sulfuratum solutum) aufgenommen und lässt dieselbe durch Digestion von 1 Th. sublimirten Schwefel mit 3 Th. Aetzkallilauge von 1,32 specif. Gew. bereiten. Das specif. Gewicht ist 1,38 und der Gehalt an Fünffach-Schwefelkalium beträgt nahehin die Hälfte des eigenen Gewichtes, ausserdem ist es auch reich an unterschwefeligsaurerem Kali, welches durch Weingeist als concentrirte wässrige Lösung abgeschieden wird.

*) Der Name Kalium sulfuratum, obwohl von wissenschaftlichem Klange, ist doch in den betreffenden Fällen nichts weniger als richtig, da das Präparat, in der alten hergebrachten Weise dargestellt, zwar Schwefelkalium (d. h. eine unbestimmte Schwefelungsstufe von Kalium) als wesentlichen Gemengtheil enthält, ausserdem aber noch, wie oben erwähnt,

andere Gemengtheile, besonders das rohe Präparat (b). Der alte allbekannte Name Hepar sulfuris, keine, weder wahre noch falsche, theoretische Deutung zulassend, dürfte sicherlich den Vorzug verdienen.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine verdünnte Lösung von reinem Kalihydrat (vgl. S. 209) bis zur Sättigung wird eine Lösung von Kaliumsulphydrat (KS, HS) gewonnen, welche als Reagens benutzt wird, um aus alkalischer Blei- und Zinkoxydlösung diese Metalle als Schwefelmetalle auszufällen und von anderen nicht gefällt werdenden Schwefelmetallen (Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn) zu trennen. Das Reagens ist ursprünglich farblos, nimmt aber in Berührung mit der Luft eine gelbe Farbe an, daher es auch in einem gut verschlossenen Gefässe, dessen Stöpsel mit Paraffin überstrichen (Glasstöpsel) oder getränkt (Korkstöpsel) ist.

Kalium-
Sulphydrat.

Kreosotum. (Kreosot.)

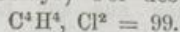
Klare, farblose oder röthlich (Steinkohlentheerkreosot) oder gelblich (Buchenholztheerkreosot) gefärbte ölige Flüssigkeit von starkem, eigenthümlichem Geruche, in Wasser untersinkend (das spec. Gew. kann nach Ph. Austr. zwischen 1,037 und 1,086 bei 20° C. schwanken), in gegen 100 Th. desselben zum grossen Theile löslich zu einer Flüssigkeit, welche blaues und rothes Lackmuspapier zunächst unverändert lässt; in verdünnter Kalilösung vollständig löslich; coagulirt Eiweiss und wirkt in hohem Grade fäulnisshemmend.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Die Kreosote des Handels sind keine homogenen Producte und auch je nach ihrem Ursprunge, aus Buchenholztheer oder aus Steinkohlentheer, in ihren besonderen Eigenthümlichkeiten (spec. Gew., Siedpunkt, chemische Reactionen) nicht übereinstimmend. Das Buchenholztheerkreosot (das ursprüngliche Kreosot von Reichenbach, dem Entdecker desselben), im Wesentlichen aus einer, einer Aethersäure ähnlichen Verbindung (wahrscheinlich und übereinstimmend mit dem Verhalten gegen eine weingeistige Kalilösung: saures guajacylsaures Xylyloxyd: $C^{18}H^{11}O, HO_2C^{10}H^9O^3 = C^{50}H^{30}H^8$) bestehend, hat nach Reichenbach ein spec. Gew. = 1,037 bei + 20° C. (1,04 bei + 11½° nach Gorup-Besanez; 1,076 bei + 15½° nach Völkel; 1,087 bei + 20° C. nach Frisch), siedet bei 203° (anfangs 195° C. bis 203° C. steigend und dann stationär nach Frisch) und erstarrt noch nicht bei — 27° C. Es ist mit starkem Salmiakgeiste auch in der Wärme nicht mischbar, giebt in wässriger Lösung beim Zusatze einiger Tropfen aufgelösten schwefelsauren Eisenoxyds eine trübe gelbliche oder grünlichgelbe Mischung, mit Colloidum eine klare, nicht gelatinirende Mischung (H. Rust), mit Salpetersäure nur wenig Pikrinsäure. — Das Steinkohlentheerkreosot besteht im Wesentlichen aus Phenol (Phenylsäure, Carbonsäure vgl. S. 35) = $C^{12}H^6O^2$, hat ein spec. Gew. = 1,06—1,07, siedet zwischen 188 und 190° C., erstarrt zuweilen schon über 0°, ist mit erwärmtem starken Salmiakgeiste mischbar, in Wasser reichlicher löslich; die wässrige Lösung giebt mit aufgelöstem schwefelsauren Eisenoxyd eine klare bläulichviolette Flüssigkeit. Es gelatinirt mit Colloidum und giebt mit Salpetersäure reichlich Pikrinsäure.

Liquor hollandicus.

(Aethylenum chloratum. Holländische Flüssigkeit, Aethylenchlorid, Chloräthylen, Chlorelayl, Oel des ülbildenden Gases.)



Klare farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem ätherischen Geruche und süßlichem Geschmacke; entzündlich und mit grüner sehr rauchender Flamme verbrennend, dabei Salzsäuredämpfe ausgebend, siedet bei 85° C. In Weingeist und Aether ist das Chloräthylen in jedem Verhältnisse löslich, dagegen mit Wasser nicht mischbar, darin untersinkend (spec. Gew. = 1,271 bei 0°, = 1,256 bei 12° C., schwimmt daher auf offic. kohlen-

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.