

bade bis zur Consistenz einer zähen Masse, darauf vollständiges Eintrocknen im Luftbade bei 112° C. Die trockene Masse wird dann schnell zu Pulver zerrieben und letzteres in einem gut zu verschliessenden Gefässe aufbewahrt. — Es ist ein amorphes weisses Pulver, sehr hygroskopisch, an der Luft zerfliesslich, in Wasser ohne Rückstand löslich zu einer Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoffwasser, Auflösungen von saurem weinsauren Natron und metantimonsaurem Kali keine Fällung erleidet. Wird etwas von der wässerigen Lösung durch Chlorcalciumlösung ausgefällt, die trübe Mischung filtrirt und das Filtrat bis zum Kochen erhitzt, so tritt abermals eine Trübung ein. Lässt man nun das trübe Gemisch erkalten, filtrirt von Neuem und erhitzt das Filtrat abermals bis zum Kochen, so trübt es sich von Neuem (Nachweis der Citronensäure). Wird etwas von dem Präparate in einem Porzellanschälchen allmählig immer stärker erhitzt, damit fortgefahren, bis die Verkohlung vollendet ist, der Rückstand mit etwas Weingeist, dem 1—2 Tropfen Salzsäure zugesetzt worden, aufgenommen und dieser dann angezündet, so erscheint die Flamme carmoisinroth gefärbt, besonders gegen das Ende (Nachweis des Lithions).

### Magnesia.

(Magnesia usta, Magnesium oxydatum, Oxydum magnesium, Magnesiumoxyd, Magnesia, Bittererde, Talkerde.)

MgO = 20.

Sehr lockeres weisses Pulver; beim Erhitzen einer Probe in einem trockenen Reagireylinder über der Weingeist- oder Gaslampe bis zum Glühen keine Farbeänderung erleidend; nach vorgängigem Zerrühren mit Wasser in einem Reagireylinder in erwärmte verdünnte Schwefelsäure eingetragene ohne Aufbrausen (Abwesenheit von Kohlensäure) vollständig löslich (Abwesenheit von alkalischen Erden). Diese einen Säureüberschuss enthaltende Lösung darf durch gutes Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Trübung erfahren, und zwar weder vor, noch bei nachträglichem Zusatze von Aetzammoniak zu der schwefelwasserstoffhaltigen Mischung bis zur alkalischen Reaction (Abwesenheit von Schwermetalloxyden), und in letzter Instanz auch nicht durch wenig von einer Kleesäurelösung (Abwesenheit von Kalk); bei abermaligem Zusatze von Ammoniak und etwas aufgelöstem phosphorsauren Natron tritt aber sogleich eine weisse Fällung (phosphorsaure Ammon-Magnesia) ein, welche für Magnesia charakteristisch ist.

Erkennung  
und  
Prüfung.

Die jüngste österreichische Pharmakopöe hat sehr zweckmässig eine Mischung aus 7 Th. gebrannter Magnesia und 50 Th. Wasser, worin die Magnesia allmählig in Magnesiahydrat übergeht, aufgenommen. Die genannte Pharmakopöe belegt das Präparat mit dem curiousen Namen Magnesium hydro-oxydatum, anstatt Magnesium oxydatum hydricum in aqua oder kürzer Magnesia hydrica in aqua, oder noch kürzer Lac Magnesiaie (Magnesiamilch).

### Magnesia hydrico-carbonica.

(Magnesia alba, Hydrocarbonas magneticus, Magnesium carbonicum hydro-oxydatum Ph. Austr. Weisse Magnesia, hydratisch-kohlensäure Magnesia oder auch kohlensäure Magnesia schlechthin.)

5MgO, HO 4CO<sup>2</sup> + 4-6HO

100 + 9 + 88 + 36 + 54 = 233-251.

Sehr leichte, blendend weisse, leicht zerreibliche lockere Massen oder, wenn zerrieben, sehr lockeres weisses Pulver\*); in Wasser nicht löslich, leicht löslich bei allmähligem Zutropfeln von verdünnter reiner Schwefelsäure unter starkem Aufbrausen zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sogleich nicht durch kohlensaures Ammon allein, wohl aber bei nach-

Erkennung  
und

herigem Zusatze von wenig Phosphorsäure oder aufgelöstem phosphorsäuren Natron gefällt wird.

Prüfung.

a. Wasser: man übergießt in einem kleinen Kolben 1 Grmm. von dem Pulver mit 25—30 Grmm. (25—30 C. C.) destillirtem Wasser, schüttelt eine kurze Weile, lässt dann absetzen und filtrirt die überstehende Flüssigkeit ab. Das Filtrat darf Curcupapier nicht bräunen, Chlorbaryumlösung, wozu ein Tropfen Salzsäure zugesetzt worden, nicht trüben und beim Verdunsten in einem Becherglase oder in einer Silber- oder Platinschaale keinen oder nur einen sehr unerheblichen Rückstand hinterlassen.

b. Schwefelsäure: zu dem Rückstande im Kolben giebt man von Neuem etwas Wasser, erwärmt und fügt dann tropfenweise verdünnte reine Schwefelsäure bis zur sauren Reaction hinzu. — Die Lösung muss vollständig vor sich gehen und die Flüssigkeit vollkommen klar oder doch nur sehr unbedeutend trübe erscheinen, durch eine geringe Spur Kieselsäure veranlasst.

c. Schwefelammonium: in die klare oder, wenn nöthig, klar filtrirte schwefelsaure Flüssigkeit (b) wird zunächst Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen (es darf keine Trübung eintreten), und darauf kohlen-saures Ammon bis zur alkalischen Reaction hinzugegeben — es darf auch jetzt keine Trübung sich zeigen. Eine grünliche Trübung würde auf Eisengehalt, eine blassröthliche auf Mangangehalt, eine weisse Trübung, welche beim Hinzufügen von Salmiaklösung nicht verschwindet, auf Zinkgehalt hinweisen (könnte aber auch durch vorhandene Phosphorsäure oder Arsensäure verursacht sein).

d. Oxalsaures Ammon: die bei der vorhergehenden Prüfung klar gebliebene oder, wenn nöthig, klar filtrirte Mischung wird mit etwas aufgelöstem oxalsauren Ammon versetzt — das Gemisch muss klar bleiben oder, wenn eine Trübung eintritt, so muss diese beim Zusatze von Salmiaklösung sofort wieder verschwinden, gegenfalls ist das Präparat kalkhaltig.

*Magnesia  
carbonica  
ponderosa.*

\*) Die Ph. Brit. unterscheidet zwei Arten von *Magnesia carbonas* oder hydratischer kohlen-saurer *Magnesia*, nämlich: a. *Magnesiae carbonas levis*, mit dem obigen Präparate übereinstimmend, und b. *Magnesiae carbonas ponderosus*. Zur Gewinnung dieses letztern Präparats werden 10 Th. Bittersalz und 12 Th. krystallisirtes kohlen-saures Natron, jedes für sich, in 20 Theilen siedendem destillirten Wasser gelöst, die Lösungen filtrirt, dann vermischt und die Mischung im Sandbade vollständig eingetrocknet. Der salzige Rückstand wird mit 40 Theilen destillirtem Wasser eine halbe Stunde lang digerirt, darauf auf ein Seihetuch gebracht, der Niederschlag mit destillirtem Wasser ausgewaschen und endlich bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. — Es ist ein weisses dichtes körniges Pulver, welches bei gleichem Gewichte kaum den dritten Theil an Raum als das vorhergehende einnimmt. Beim Glühen hinterlässt es eine gleichweise dichte und körnige gebrannte *Magnesia*, welche in der Ph. Brit. ebenfalls neben einer *Magnesia levis* aufgenommen ist. — War der *Magnesia*-niederschlag nicht ausserordentlich lang ausgewaschen worden, so hält derselbe kohlen-saures Natron zurück, welches bei der Behandlung der daraus bereiteten gebrannten *Magnesia* mit Wasser in letzteres übergeht und dann leicht erkannt werden kann.

Eine Auflösung von kohlen-saurer *Magnesia* in kohlen-säurehaltigem Wasser ist unter dem Namen *Aqua Magnesiae carbonicae* officinell. Es ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche schwach alkalisch reagirt und beim Erwärmen unter Entweichen von Gasblasen sich trübt. Kohlen-saures Ammon ruff darin keine Trübung hervor, eine solche entsteht auch nicht, wenn zu der

mit kohlensaurem Ammon versetzten Mischung etwas aufgelöste Kleesäure zugesetzt wird, wohl aber beim Zusatze von wenig Phosphorsäure, doch so, dass Ammoniak vorwaltend bleibt.

*Aqua Magnesia carbonicae.*

Um erforderlichen Falls den Magnesiagehalt des Präparats quantitativ festzustellen, wägt man eine bestimmte Menge (40–50 Grmm.) davon ab, lässt unter allmählichem Zugiessen in einem tarirten Silber- oder Platinschälchen verdunsten und steigert zuletzt die Hitze bis nahe zum Glühen des Schälchens. Die Gewichtszunahme des letztern giebt nun die Quantität reiner Magnesia an, welche im Zustande von zweifach-kohlensaurem Salze in der zum Versuche verbrauchten Menge des Wassers enthalten war, vorausgesetzt nämlich, dass anderweitige feuerbeständige Salze nicht vorhanden sind. Um dies zu ermitteln, nimmt man den Rückstand mit etwas heissem destillirten Wasser auf, filtrirt und prüft das Filtrat in kleinen Portionen mit

a. Kalkwasser: es darf keine Trübung eintreten; das Gegentheil würde auf kohlensaures Alkali hinweisen.

b. Höllesteinlösung und salpetersaurem Baryt, in beiden Fällen nach vorgängigem Zusatze einiger Tropfen reiner Salpetersäure: es darf durch keines der genannten Reagentien eine erhebliche Trübung eintreten (salzsaure und schwefelsaure Salze).

Um unbeschadet der Anwesenheit der vorerwähnten Salze die quantitative Bestimmung der Magnesia auszuführen, wägt man in einem Becherglase eine bestimmte Menge von dem Magnesiawasser ab, versetzt mit reiner Phosphorsäure bis zur sauren Reaction, lässt bis auf den vierten Theil oder darüber verdunsten und giebt dann Aetzammoniak in Ueberschuss hinzu. Man lässt die Mischung unter zuweiligem Umrühren längere Zeit stehen, sammelt hierauf den Niederschlag (wasserhaltige phosphorsaure Ammon-Magnesia) in einem Filter, süsst mit verdünntem Salmiakgeist (1:3) aus, trocknet und glüht. Der Glührückstand ist pyrophosphorsaure Magnesia (2MgO, PO<sup>3</sup>), deren Gewicht durch 2,775 getheilt die dieser Gewichtsmenge entsprechende Menge reiner Magnesia ergibt. — Nach den Versuchen von G. Merkel braucht 1 Th. kohlensaure Magnesia unter gewöhnlichem Luftdrucke 761 Th. kohlensaures Wasser von 5° C. zur Lösung. Unter verstärktem Drucke ist die Löslichkeit weit bedeutender, so bei 3 Atmosphären Kohlensäuredruck = 1:134, und bei 6 Atmosphären Kohlensäuredruck = 1:76.

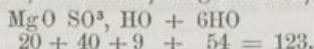
(Das vorstehende kohlensaure Magnesiawasser ist nicht mit dem Meyer'schen kohlensauren Bitterwasser zu verwechseln, welches, ähnlich dem kohlensauren Bitterwasser der schwedischen Pharmakopöe, eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia in kohlensäurereichem Wasser ist.)

Das im Handel vorkommende Mineral Magnesit ist wesentlich normale kohlensaure Magnesia (MgO CO<sup>2</sup>) und wird in grosser Menge zur Gewinnung von Kohlensäure und Magnesiumsalzen benutzt. Es ist weiss, krystallinisch oder auch amorph (das schlesische), schwer (spec. Gew. = 3), sehr dicht, wird von verdünnter Schwefelsäure nur langsam, allmählig aber doch vollständig, unter Ausscheidung von gallertartiger Kieselsäure und wohl auch etwas schwefelsaurem Kalk, zerlegt. Die Lösung wird durch kohlensaures Ammon gar nicht oder doch nur wenig getrübt, sehr reichlich aber bei nachherigem Zusatze von phosphorsaurem Natron.

*Magnesit.*

### Magnesia sulfurica.

(Sulfas magnesiæ off., Sal amarum s. anglicum s. sedlitzense. Schwefelsaure Magnesia, Bittersalz, Englischsalz, Sedlitzsalz.)



Farblose kleine spießige oder grössere prismatische Krystalle, in Wasser zu einer vollkommen neutralen Flüssigkeit leicht und reichlich löslich, wovon ein wenig nach vorgängiger starker Verdünnung mit Wasser durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammon unmittelbar keine Trübung erleidet, wohl aber bei nachherigem Zusatze einiger Tropfen Phosphorsäure, so dass das Gemisch noch alkalisch bleibt. Ein Tropfen von der

Erkennung  
und

Lösung mit vielem Wasser verdünnt, ertheilt diesem die Eigenschaft, durch die Auflösung eines Baryumsalzes reichlich weiss getrübt zu werden.

Prüfung.

a. Schwefelwasserstoff: man löst etwa 5 Grmm. von dem Salze in der 6—8fachen Menge destillirten Wassers und fügt dann ein gleiches Volum guten Schwefelwasserstoffwassers hinzu — es darf weder bald, noch bei nachherigem Zusatze von etwas Schwefelammoniumflüssigkeit irgend eine Trübung eintreten.

b. Kohlensaurer Baryt: man kocht in einem Porzellanpfännchen etwa 1 Grmm. von dem Salze mit der dreifachen Menge reinen kohlen-sauren Baryts und der 100fachen Menge Wasser bis auf die Hälfte ein und filtrirt — es darf während des Kochens kein ammoniakalischer Geruch sich entwickeln, das Filtrat auch Curcumapapier nicht bräunen. Gegenfalls enthält das Salz schwefelsaures Alkali.

Die schwefelsaure Magnesia kommt noch in einem wasserärmeren Zustande (15—18%) in Form von dichten harten Salzmassen im Handel vor. Dieses Product ist weniger rein als das krystallisirte Salz, enthält wohl bis 3% Chlornatrium, zu technischen Zwecken aber vollkommen verwendbar. Um erforderlichen Falls den Magnesiagehalt solcher schwefelsauren Magnesia quantitativ zu bestimmen, wird eine abgewogene Menge des Salzes in Wasser gelöst, zunächst Salmiaklösung, darauf Aetzammoniak und endlich aufgelöstes phosphorsaures Natron hinzugefügt. Nach etwa 12 Stunden wird der Niederschlag (wasserhaltige phosphorsaure Ammon-Magnesia) abfiltrirt, mit einem Gemisch aus 1 Th. Salmiakgeist und 3 Th. Wasser ausgesüsst, dann getrocknet, gegliht und gewogen. Das Gewicht des Glührückstandes ( $2\text{MgO}$ ,  $\text{PO}_5$ ) ergiebt durch 2,775 getheilt die entsprechende Menge reiner Magnesia, und diese mit 2,216 multiplicirt die entsprechende Menge krystallisirten Bittersalzes.

*Magnesia-mixtur.*

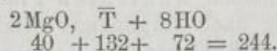
Eine ammoniakalische Bittersalzlösung wird als Reagens zur Erkennung und Bestimmung der Arsensäure und der Phosphorsäure vielfach benutzt (vgl. S. 13 und 37) und zu diesem Zwecke folgendermaassen bereitet. Man löst 4 Th. reine schwefelsaure Magnesia in 10 Th. Wasser auf, fügt zunächst 1 Th. reine concentrirte Schwefelsäure und darauf reinen Salmiakgeist bis zum starken Vorherrschenden des Geruchs hinzu. Die Mischung wird nach einigen Tagen filtrirt und in einem Glase mit Glasstöpsel aufbewahrt. — Fresenius schreibt nachstehende Bereitungsweise vor. 1 Th. krystallisirtes Bittersalz und 1 Th. Chlorammonium werden in 8 Th. Wasser gelöst und 4 Th. offic. Aetzammoniakflüssigkeit hinzugegeben. Nach einigen Tagen wird die Mischung filtrirt und in vorstehender Weise unter dem Namen *Magnesia mixtur* zum Gebrauche aufbewahrt (Quantitative Analyse 5. Aufl. S. 107).

*Magnesia chlorata.*

Zur Darstellung von unterchlorigsaurer Magnesia (*Magnesia hypochlorosa*, *Magnesia chlorata*) giebt Fairthorne nachstehende Vorschrift. 8 Th. Bittersalz werden in 32 Th. Wasser gelöst, darauf 4 Th. Chlorkalk mit ebenso viel Wasser zu einem feinen Schlamme zerrieben, dieser dann in obige Lösung eingetragen, das Ganze wohl durchschüttelt und durch 12 Stunden ruhig bei Seite gestellt. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit von dem Bodensatze klar abgossen und in einem verschlossenen Gefässe an einem dunkeln Orte aufbewahrt (Wittstein's Vierteljahresschr. XIX. p. 102). — Eine Mischung von frisch bereitetem guten Chlorwasser mit Magnesiamilch (vgl. S. 229) dürfte den Vorzug verdienen.

### Magnesia tartarica.

(Tartaras magnesicus. Weinsaure Magnesia.)



Weisses Pulver, in Wasser wenig (1:122), in concentrirtem Essige reichlich löslich; diese Lösung bringt in essigsaurer Kalilösung einen

krystallinischen Niederschlag hervor, wird aber durch Kleesäurelösung nicht gefällt und durch Schwefelwasserstoffwasser in keiner Weise verändert. Wird etwas von dem weissen Pulver auf einem Platinblech oder in einem kleinen Porzellantiegel erhitzt, so schwärzt es sich, verglimmt dann unter Verbreitung des Geruchs nach verbrennender Weinsäure und hinterlässt einen Rückstand, welcher mit Wasser in Berührung diesem keine alkalische Eigenschaft ertheilt, und mit verdünnter Salzsäure aufgenommen eine Flüssigkeit giebt, die bei der Uebersättigung mit kohlen-saurem Ammon keine Trübung erleidet, und ebenso auch nicht bei nach-träglichem Zusatze weniger Tropfen von Oxalsäurelösung, wohl aber durch phosphorsaures Natron reichlich gefällt wird.

*Magnesia  
tartarica.*

Der weinsauren Magnesia sehr ähnlich verhält sich die citronsaure Magnesia (*Magnesia citrica*, *Citras magnesicus*) =  $3\text{MgO}, \text{Ci} + 8\text{HO}$  bei  $100^\circ \text{C}$ . getrocknet, unterscheidet sich aber wesentlich zunächst dadurch, dass die Lösung in verdünnter Essigsäure in essigsaurer Kalilösung keinen Niederschlag veranlasst. Von Wasser bedarf das Präparat nahe an 100 Th. zur Lösung. Eine löslichere Verbindung ist die *Magnesia citrica solubilis* von *Meunier*, deren Zusammensetzung nach Hager den Verhältnissen  $2\text{MgO}, \text{HO}, \text{Ci} + 7\text{HO}$  entspricht. Dieses Präparat wird erhalten, wenn man 5 Theile krystallisirte Citronensäure in 10 Th. Wasser löst, dann unter Umrühren ein Gemisch von 1 Th. gebrannter Magnesia und Wasser zufügt, die Masse unter Umrühren bis zur Salzhaut verdunstet, dann erkalten lässt. Es bildet krystallinische durchscheinende Stücke, giebt mit Wasser eine sauer reagirende Lösung, welche durch essigsäure Kaliflüssigkeit nicht gefällt wird. Das Präparat der österreichischen Pharmakopöe (*Magnesium citricum* Ph. Austr.) ist ein Gemisch aus dem neutralen und dem sauren Salze.

*Magnesia  
citrca.*

Wird von dem einen und dem andern dieser Präparate etwas mit dem halben Gewichte reinen Aetzkalks und Wasser abgerieben, die Mischung nach einiger Zeit filtrirt und das Filtrat bis zum Sieden erhitzt, so trübt es sich weiss durch Ausscheidung von citronsaurem Kalk, hellt sich aber beim Erkalten wieder auf.

Die neueste österreichische Pharmakopöe hat auch die milchsaure Magnesia unter dem Namen *Magnesium lacticum* aufgenommen, giebt aber für die Darstellung keine Vorschrift. Diese kann aber folgendermaassen geschehen: man verdünnt 5 Th. syrupige Milchsäure mit der fünffachen Menge Wasser, erwärmt bis zum Sieden, trägt in die heisse Flüssigkeit allmählig 1 Th. mit Wasser angerührte gebrannte Magnesia ein, unterhält das Erwärmen noch eine kurze Weile und filtrirt dann noch siedendheiss ab, wobei man zuletzt das Filter noch mit etwas heissem Wasser nachspült. Das Filtrat wird in einer flachen Porzellschale bis zur Trockene abgedunstet und das zurückbleibende atlasglänzende krystallinische Salz ( $\text{MgO } \bar{\text{L}}$ ) als solches aufbewahrt oder zu Pulver zerrieben. Es ist in kaltem Wasser wenig (1:30) in heissem reichlicher löslich. Die heiss gesättigte Lösung setzt beim Erkalten wasserhaltige Krystalle ( $\text{MgO } \bar{\text{L}} 3\text{HO}$ ) ab. Die kalte Lösung darf durch Bleizuckerlösung nicht gefällt (Abwesenheit von Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Kleesäure und Schwefelsäure), durch schwefelsaure Eisenoxydlösung nicht geröthet (Abwesenheit von Essig- und Ameisensäure) werden.

*Magnesia  
lactica.*

**Nachweis der Magnesia:** die wässrige Lösung wird durch eine gleiche Lösung von kohlen-saurem Ammon nicht gefällt, ebenso auch nicht bei nach-träglichem Zusatze von Kleesäurelösung, wohl aber, wenn zu der klar gebliebenen Mischung von einer Lösung von phosphorsaurem Natron gegeben wird.

**Nachweis der Milchsäure:**  $2\frac{1}{2}$  Gramme von dem vollkommen trockenen Präparate werden mit etwas Wasser abgerieben, darauf  $1\frac{1}{2}$  Grmm. krystallisirte Kleesäure hinzugegeben. Die Mischung wird eine Zeitlang macerirt, darauf mit stärkstem Weingeiste verdünnt, auf ein Filter gegeben und das Filtrat in einem Becherglase verdunstet gelassen. Es bleibt ein unkrystallisirbarer Syrup zurück, welcher stark sauer schmeckt, gleichzeitig aber auch etwas bitter, in Folge eines Rückhalts an Magnesia, und mit Aether mischbar ist.

## Magnesium. (Magnesiummetall.)

Mg = 12.

Ein silberweisses, geschmeidiges Metall, im Handel in Form von Drath, Band und Platten vorkommend, wenig schwerer (1,74) als Wasser; an der Luft bis zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit blendend weisser Flamme zu Magnesia (Magnesiumoxyd). Von Chlorwasserstoffsäure wird es unter Entwicklung von Wasserstoffgas leicht aufgenommen. Die Lösung wird durch gutes Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert und ebenso auch nicht bei nachherigem Zusatze von kohlensaurem Ammon (Abwesenheit fremder Metalle). Die letztere ammoniakalische Mischung giebt beim Zusatze von wenig Phosphorsäure sogleich einen weissen Niederschlag.

## Manganum chloratum.

(Chloretum manganosum, Manganum muriaticum. Manganchlorür, salzsaures Mangan.)

Mn Cl  
27,6 + 35,5 = 63,1.

Erkennung  
und

Blassrosenrothe blätterige krystallinische Masse, wenn aus dem heissflüssigen Zustande erstarrt, daher wasserleer, oder blassrosenrothe vierseitige Tafeln ( $MnCl4HO$ ), wenn aus der wässrigen Lösung auskrystallisirt (Ph. Russ.), oder fast weisses oder blassröthliches krystallinisches Salzpulver, wenn durch Eintrocknen der wässrigen Lösung gewonnen, und von wechselndem Wassergehalt. In Wasser reichlich löslich. Die Lösung ist farblos oder blassröthlich gefärbt, wird durch Weingeist nicht getrübt, erleidet durch gutes Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung (Abwesenheit von Kupfer, Blei u. s. w.); wird aber zu der stark schwefelwasserstoffhaltigen Mischung Aetzammoniak zugetropft, so entsteht ein blassfleischfarbener Niederschlag (charakteristisch für Mangan), welcher jedoch bei Gegenwart sehr kleiner Spuren von Eisen missfarbig erscheint. Wird ein Tröpfchen von der Lösung auf einem Platinblech mit einigen Tropfen concentrirter Kalilauge zusammengebracht, dann eingetrocknet und zuletzt bis zum Glühen erhitzt, so erscheint der Rückstand tief blaugrün gefärbt (unzweideutiger Nachweis von Mangan). Ein Tropfen von der Lösung mit vielem Wasser verdünnt, ertheilt diesem die Eigenschaft, durch Höllesteinlösung käsigweiss gefällt zu werden (Nachweis des Chlors). —

Prüfung.

Wird etwas von der wässrigen Lösung des Manganchlorürs mit Wasser verdünnt und dann Gallustinktur oder Gerbsäurelösung zugesetzt, so zeigt sich keine farbige Reaction (Abwesenheit von Eisen), ebenso negativ verhält sich auch Kleesäurelösung (Abwesenheit von Kalk). Wird etwas von der wässrigen Lösung mit einer Auflösung von essigsäurem Natron versetzt und darauf gutes Schwefelwasserstoffwasser zugefügt, so zeigt sich keine Reaction (eine weisse Trübung und ein ähnlicher Niederschlag würde auf Zink hinweisen). Wird etwas von der verdünnten Manganchlorürlösung mit Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt, die Mischung verstopft eine Zeit lang hingestellt und hierauf filtrirt, so darf das Filtrat durch nachherigen Zusatz von aufgelöstem phosphorsauren Natron keine Trübung erleiden (Abwesenheit von Magnesia).

## Manganum oxydatum nativum.

(Lapis spurius, Sapo vitriariorum. Braunstein, Weichmanganerz.)

Schwarze, schwere, krystallinische, leicht zerreibliche oder auch dichte, schwer zerreibliche (die schlechtere Sorte) Massen, oder schweres schwarzes Pulver, wovon ein Stübchen auf Platin- oder Silberblech oder in einem dünnen Porzellanschälchen mit einigen Tropfen concentrirter Kalilösung übergossen und über der Weingeistlampe zunächst eingetrocknet und darauf bis zum Glühen erhitzt einen dunkeln blaugrünen Rückstand liefert. Wird etwas von dem Pulver in einem Reagircyylinder mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und erwärmt, so entwickelt sich Chlor, welches durch den Geruch wahrnehmbar, und die Lösung wird fast farblos.

Erkennung.

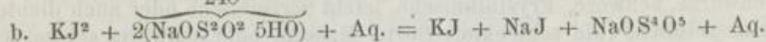
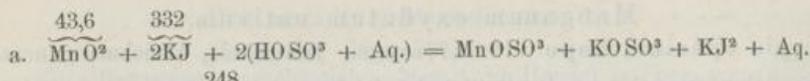
Es soll zuweilen gemahlener Braunstein in den Handel kommen, dem betrügerischer Weise Pulver von kohligen Materialien beigemischt ist. Solche Verfälschung kann besonders dann nachtheilig, sogar sehr gefährlich werden, wenn derartige Braunsteinpulver zur Sauerstoffgewinnung, sei es durch Erhitzen für sich allein oder mit Schwefelsäure oder mit chlorsaurem Kali benutzt wird. Bei der Behandlung von derartig verfälschtem Braunsteinpulver mit erwärmter Salzsäure in Uebermaass erscheint der ungelöste Rückstand schwarz. Will man die lästige Chlorentwicklung vermeiden und doch zu gleichem Resultate gelangen, so verfähre man folgendermaassen: Man wägt in einem Setzkölbchen zunächst 9 Grmm. Wasser, sodann 3 Grmm. englische Schwefelsäure, löst in der noch warmen Mischung  $3\frac{1}{2}$  Grmm. krystallisirte Kleesäure und trägt dann allmählig  $2\frac{1}{2}$  Grmm. von dem feinen Braunsteinpulver ein. Unter Aufbrausen geht das Mangan als schwefelsaures Manganoxydul in Lösung und es bleibt bei Anwesenheit kohliger Theile ein schwarzer Rückstand (ein Gemeng aus diesen kohligen Theilen, quarzigen und erdigen Beimengungen) zurück, dessen Betrag erforderlichen Falls leicht bestimmt werden kann. Zu diesem Behufe verdünnt man mit Wasser, sammelt das Ungelöste in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte, stösst aus, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt, trocknet und wägt.

Prüfung auf kohlige Beimengungen.

Der Braunstein in seiner reinsten Form (Pyrolusit der Mineralogen) ist Manganhyperoxyd ( $Mn O_2 = 43.6$ ); dies ist aber mit dem Braunstein des Handels niemals der Fall. Letzterer ist immer nur ein Gemeng aus wirklichem Manganhyperoxyd mit anderen minder sauerstoffreichen Manganerzen und anderweitigen mineralischen, mehrentheils quarzigen Einnengungen, welche bei dem gemahlene Braunsteine des Handels zuweilen 40–50% ausmachen. Der chemische, sowie auch der technische Werth des Braunsteins ist aber um so grösser, je näher derselbe in Betreff des Sauerstoffgehalts dem reinen Manganhyperoxyde steht, daher auch gewöhnlich dieser Werth durch Zahlen bezeichnet wird, welche sich auf die Quantität reinen Manganhyperoxyds beziehen, der 100 Gewichtstheile von der Handelswaare entsprechend. Dieses Verhältniss kann aber leicht in ähnlicher Weise wie S. 131 bei Chlorum solutum angegeben, mittelst Jodkalium und unterschweifelsaurem Natron ermittelt werden.

Ermittlung des Sauerstoffgehalts.

Man übergiesst zu diesem Behufe in einem kleinen Setzkolben von angemessenem räumlichen Inhalte, welcher auch bequem mit einem mit Paraffin getränkten Korke verschlossen werden kann, 8 Grmm. Jodkalium mit der 10fachen Menge Wasser, schüttelt, fügt dann nach geschehener Lösung  $13\frac{1}{2}$  Grmm. officinelle verdünnte reine Schwefelsäure hinzu (wobei die Mischung ungefärbt bleiben muss, gegenfalls das Jodkalium jodsäurehaltig, daher zu dem Zwecke unbrauchbar ist) und hierauf 1 Grmm. von dem zum feinsten Pulver zerriebenen Braunsteine. Man verschliesst den Kolben und schüttelt behutsam, bis nichts schwarzes mehr am Boden sich wahrnehmen lässt. Sobald dieses eingetreten, giebt man von einer titrirten Lösung von unterschweifelsaurem Natron unter Umschütteln soviel hinzu, als erforderlich, um das frei gewordene Jod wieder zu entfernen, somit die entstandene rothbraune Flüssigkeit zu entfärben. Die verbrauchte Menge krystallisirten unterschweifelsauren Natrons durch 5,688 getheilt ergiebt die entsprechende Menge Manganhyperoxyds. Der Vorgang bei dieser Prüfung lässt sich durch nachstehende Gleichungen ausdrücken:



folglich: 43,6 : 248 = 1 : 5,688.

Eisenoxydgehalt des Braunsteins beeinträchtigt nicht die Genauigkeit des Resultats, da dichtes Eisenoxyd von so verdünnter Schwefelsäure auch bei Gegenwart von Jodkalium nicht aufgenommen wird.

### Manganum oxydulatum carbonicum.

(Carbonas manganosus. Kohlensaures Manganoxydul.)

wesentlich:  $\text{MnO CO}^2 + x \text{Aq.}$

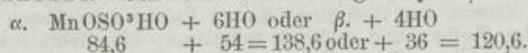
Erkennung  
und  
Prüfung.

Weisses Pulver mit einem Stich ins bräunlich-röthliche (durch einen geringen Gehalt von Manganoxydul-oxydhydrat bedingt); beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem trockenen Reagirerzylinder bis zum Glühen unter Abgabe von Wasser und Kohlensäure sich dunkel färbend. Wird ein Stäubchen davon auf Silber- oder Platinblech oder auf Porzellan mit einigen Tropfen concentrirter Aetzkalklösung allmählig bis zum Glühen erhitzt, so erscheint der Rückstand tief grünlichblau gefärbt. In einem Reagirerzylinder mit Wasser übergossen und erwärmt, wird es nicht aufgenommen; wird aber nachträglich reine Salzsäure hinzugegeben, so geht es unter Aufbrausen in Lösung über (verdünnte Essigsäure als Lösungsmittel angewandt hinterlässt das Manganoxyduloxyd ungelöst). Die Lösung darf durch gutes Schwefelwasserstoffwasser weder Fällung noch Trübung erleiden (Abwesenheit von Blei, Kupfer u. s. w.), und auch dann nicht, wenn nachträglich von einer Auflösung von essigsäurem Natron hinzugefügt wird (Abwesenheit von Zink).

Die Auflösung darf auch weder vor noch nach vorgängigem Zusatze von essigsäurem Natron durch Gallustinktur oder Gerbsäurelösung eine violette Färbung erfahren (Abwesenheit von Eisen). — Wird etwas von der verdünnten Lösung mit Schwefelammonium in einigem Ueberschusse versetzt, die Mischung hierauf verschlossen eine Zeit lang hingestellt und darauf filtrirt, so erleidet das Filtrat bei nachträglichem Zusatze von aufgelöstem phosphorsaurem Natron keine Fällung (Abwesenheit von Magnesia). — Wird etwas von der salzsauren Lösung zunächst mit noch mehr Salzsäure und darauf mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt, so entsteht unmittelbar keine Fällung (Abwesenheit von Thonerde), ebenso auch nicht, wenn nachträglich eine Auflösung von klee-säurem Ammon hinzugegeben wird (Abwesenheit von Kalk).

### Manganum oxydulatum sulfuricum.

(Sulfas manganosus. Schwefelsaures Manganoxydul, Manganvitriol.)



Erkennung  
und

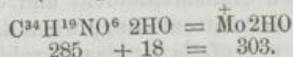
Farblose oder mehrentheils blasseröthlich gefärbte Krystalle, entweder von der Form des Eisenvitriols ( $\alpha$ ) oder von der Form des Kupfervitriols ( $\beta$ ); in Wasser reichlich zu einer farblosen oder blasseröthlichen Flüssigkeit löslich, welche durch gutes Schwefelwasserstoffwasser weder Trübung noch Fällung erleidet, und auch dann nicht, wenn die Probe zuvor mit einer

Auflösung von essigsäurem Natron versetzt worden; wird aber nachträglich zu der stark schwefelwasserstoffhaltigen Mischung Aetzammoniak zugetropft, so entsteht ein blasseisfarbener Niederschlag (Schwefelmangan), welcher für die Mangansalze charakteristisch ist, aber durch eine vorhandene kleine Spur von Eisen missfarbig wird. Bringt man aber ein Tröpfchen von der Lösung auf ein Silber- oder Platinblech oder auf ein dünnes Porzellanschälchen, fügt ein wenig concentrirte Aetzkalklösung hinzu und erhitzt über der Lampe allmählig bis zum Glühen, so nimmt die Probe eine tief blaugrüne Färbung an. Diese Reaction ist für Mangansalze nicht minder charakteristisch und wird durch die Anwesenheit von Eisen nicht beeinträchtigt. Die Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls wird durch Gallustinktur oder Gerbsäurelösung bei Abwesenheit von Eisen nicht gefärbt, wohl aber, auch bei sehr grosser Verdünnung, durch Baryumsalzlösung weiss gefällt.

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit Wasser verdünnt, darauf mit Schwefelammoniumflüssigkeit in einigem Uebermaasse versetzt, die Mischung eine Zeit lang verschlossen hingestellt, darauf filtrirt, so darf das Filtrat bei Prüfung eines Theils desselben mit aufgelöstem phosphorsauren Natron keine Fällung erleiden (Abwesenheit von Magnesia) und beim Verdunsten des übrigen Theils in einem Porzellanschälchen, wobei man zuletzt die Erhitzung bis nahe zum Glühen steigert, keinen Rückstand hinterlassen (Abwesenheit von Kali und Natron).

Prüfung.

### Morphium. (Morphina. Morphinum, Morphin.)



Kleine weisse spiessige Krystalle oder weisses krystallinisches Pulver; für sich auf Platinblech erwärmt, giebt es zunächst Wasser ab, schmilzt dann, wird zersetzt unter Ausgabe entzündlicher Dämpfe und verbrennt bei fortgesetztem Glühen ohne Rückstand. Von dreifachgewässerter Schwefelsäure (concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem dritten Theile ihres Gewichts Wasser verdünnt ist) wird es ohne Färbung aufgenommen, auch beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser findet eine solche nicht statt, und der Zusatz eines Tropfens aufgelösten chromsauren Kalis ruft durch Reduction der Chromsäure nur eine grünliche Färbung hervor. Officinelle reine Salpetersäure färbt sich mit Morphin in Berührung zunächst gelb, dann allmählig dunkelhyacinthroth. Durch gelindes Erwärmen (Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser) wird diese Reaction sehr beschleunigt. Die mit Wasser verdünnte gelbe salpetersaure Flüssigkeit erleidet durch eine Zinnchlorürlösung keine violette Färbung (Unterschied vom Brucin). Fein zerrieben in wenig verdünnte Eisenchlorid- oder schwefelsaure Eisenoxydlösung eingetragen ruft es schnell eine blaue Färbung der Flüssigkeit hervor und Reduction des Eisenchlorüfers zu Chlorür oder des Eisenoxyds zu Oxydul. — In Wasser, Aether und Amylalkohol ist Morphin nur sehr wenig löslich, etwas mehr in Chloroform, reichlich dagegen in heissem Weingeiste und noch mehr in säurehaltigem Wasser. Die mit Hilfe schwefelsäure- oder salzsäurehaltigen Wassers bewirkte Lösung schmeckt bitter, wird durch Auflösungen von Kalium-Quecksilberjodid auch bei grosser Verdünnung flockig weiss, von Jod in Jodkalium-

Charakteristische Kennzeichen.

Unterscheidung von  
anderen Alkaloiden.

lösung kermesbraun gefällt, nicht aber durch Gerbsäurelösung, ausser bei nachträglichem Zusatze von aufgelöstem essigsäuren Natron, und ebenso auch nicht durch Auflösungen von rothem Blutlaugensalz und von Pikrinsäure. Officinelle reine Salpetersäure der Lösung zugefügt, ruft darin allmählig, schneller beim Erwärmen durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, eine gelbrothe Färbung hervor, welche beim Zutropfen von Zinnchloridlösung verschwindet (weiterer Unterschied vom Brucin); wenig verdünnte Eisenchlorid- oder schwefelsaure Eisenoxydlösung veranlasst eine blaue Färbung unter bereits erwähnter Zurückführung der höhern Eisenverbindung auf eine niedere, daher beim Hinzufügen eines Berlinerblaubildung stattfindet. Letzteres findet natürlicher Weise auch statt, wenn zu einem ungebläuet gebliebenen Gemische aus sehr verdünnter Eisenchlorid- oder Eisenoxydlösung und einer sehr verdünnten Lösung von rothem Blutlaugensalz die kleinste Menge Morphin, in welcher Form es sei, zugesetzt wird. — Jodsäure in der Form einer wässerigen Lösung von jodsäurem Kali zu der sauren Morphinlösung zugefügt, wird sofort zu Jod reducirt, welches mit brauner Farbe gelöst bleibt, beim Schütteln des Gemisches mit etwas Chloroform in letzteres übergeht und es carmoisinroth färbt, während die darüber stehende Flüssigkeit braun gefärbt bleibt und in verdünnten Salmiakgeist abgegossen noch dunkler wird (ebenfalls sehr charakteristisch für Morphin). — Dieselbe saure schwefelsaure Morphinlösung entfärbt die verdünnte Lösung von übermangansäurem Kali sehr rasch, wird durch aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali nicht getrübt (Unterschied von den Chinaalkaloiden) und ebenso auch nicht durch verdünnte Aetzkali- oder Aetznatronlösung, wenn davon in geringem Uebermaasse hinzugefügt wird, gegenfalls ist das Morphin höchst wahrscheinlich narkotinhaltig, wie denn überhaupt die grosse Löslichkeit in kaustischen fixen Alkalien und die so ausserordentlich ausgeprägte reducirende Wirksamkeit das Morphin von allen übrigen Alkaloiden unterscheiden und es speciell charakterisiren.

Quantitative  
Prüfung des  
Opiums.

Morphin bedingt, wenn nicht ausschliesslich, doch wesentlich die arzneiliche Wirksamkeit des Opiums; der Gehalt des letztern an ersterem zeigt aber in den verschiedenen Opiumsorten des Handels sehr bedeutende Schwankungen wohl zwischen 3 und 15%. Die Preuss. Pharmakopöe (Ed. VII.) schreibt vor, dass das in den Apotheken vorräthig gehaltene Opiumpulver mindestens 10% Morphin enthalten müsse. Dieses Verhältniss kann nun sowohl durch Wägung, als auch auf maassanalytischem Wege mittelst einer titrirten Lösung von Kalium-Quecksilberjodid geschehen, und beide Methoden können auch mit einander verbunden werden. Man verfährt zu diesem Behufe folgendermaassen:

1. Man wägt 9 Gramme (nahehin 150 Grane) von dem fraglichen Opiumpulver ab, zerreibt es in einem Mörser oder einer Porzellanschale mit Ausguss zunächst mit wenigem Wasser sorgfältig zu einem gleichmässigen Breie unter Zusatz von soviel Essigsäure, dass eine deutliche saure Reaction auf Lackmuspapier sich zeigt, mischt dann noch etwa 90 C. C. (nahehin 3 Unzen) Wasser hinzu, lässt durch einige Stunden maceriren und giesst dann auf ein nicht allzugrosses tarirtes Filter. Nachdem alle Flüssigkeit in ein Becherglas abgeflossen, spült man den Mörser oder die Schale mit Wasser nach und darauf das Filter und dessen Inhalt, letzteren zu wiederholten Malen, bis die Flüssigkeit farblos und ohne Wirkung auf Lackmuspapier abfließt (die Gewichtszunahme des Filters, nachdem es längere Zeit bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknet worden, wird bei gepulvertem guten Opium etwa 4 Grmm. betragen). Die Flüssigkeit wird nun zunächst in einer Porzellanschale verdunsten gelassen, darauf in

dasselbe Becherglas zurückgegossen und darin bis zur Consistenz eines dünnen Syrups vollends abgedampft. Auf diesen letztern werden nahehin 90 C. C. stärksten Weingeistes (absoluter Alkohol des Handels) gegeben, wodurch eine starke Fällung entsteht, das Ganze mit einem Glasstabe wohl umgerührt und das mit einer Glasplatte bedeckte Becherglas einige Stunden stehen gelassen. Man giesst klar ab, bringt den Bodensatz auf ein kleines Filter und lässt nach Abfluss aller Flüssigkeit das Filter nebst Inhalt mit höchstrectificirtem Weingeiste aus. Das weingeistige Filtrat wird verdunsten gelassen oder auch abdestillirt (wozu man in diesem Falle eines kleinen Destillirapparats, wie ihn Fig. 2 S. 2 darstellt, sich bedienen kann). Der Rückstand wird mit etwa 90 C. C. Wasser aufgenommen und die Lösung mit einer Lösung von essigsauerm Bleioxyd, welche man etwas in Uebermaass anwendet, ausgefällt. Die Mischung wird auf ein Filter gegeben und nach Abfluss der Flüssigkeit der Bleiniederschlag ( $\alpha$ , wesentlich meconsaures Bleioxyd) wiederholt mit Wasser übergossen. Das letzte Aussüßwasser wird für sich aufgefangen. In das Filtrat wird nun, behufs Ausfällung des überschüssigen Bleioxyds, unter Umrühren Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen gelassen, darauf filtrirt. Das im Filter zurückgebliebene Schwefelblei wird mit dem letzten Aussüßwasser des mekonsauren Bleioxyds, worin man zuvor ebenfalls etwas Schwefelwasserstoffgas hat einströmen lassen, ausgewaschen. Das vereinigte, fast farblose Filtrat wird eine Zeit lang erwärmt, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff auszutreiben, darauf erkalten gelassen und nun von einer kalt bereiteten gesättigten Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali unter Umrühren mit einem Glasstabe zugegeben, bis eine schwache alkalische Reaction auf rothes Lackmuspapier sich zeigt. Der hierbei entstandene Niederschlag ( $\beta$ ) besteht aus Narkotin. Von diesem wird nach kurzer Weile die Flüssigkeit abfiltrirt und nach Abfluss aller Flüssigkeit Becherglas und Filter mit kohlensaurem Wasser nachgespült. Das gesammte alkalische Filtrat wird hierauf mit Essigsäure bis zur sauren Reaction versetzt, hiervon  $\frac{1}{3}$  bei Seite gestellt, das übrige bis auf etwa 50 C. C. verdunsten gelassen, dann in einem kleinen Becherglase mit einer Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt und die Mischung durch 24 Stunden an einem mässig warmen Orte bei Seite gestellt. Das abgeschiedene Morphin wird hierauf in einem kleinen tarirten Filter gesammelt, ausgesüßt, getrocknet und gewogen. Es stellt ein grauweisses krystallinisches Pulver dar; die demselben noch anhängende färbende Substanz fällt nur sehr wenig ins Gewicht, kann daher bei der quantitativen Ermittlung des Morphingehalts wohl übersehen werden und wird durch den unvermeidlichen Verlust an letzterem (nach angestellten Versuchen etwa  $\frac{1}{10}$  betragend) mehr als aufgewogen.

Das vorstehende Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Morphins im Opium lässt in Bezug auf Genauigkeit des Resultates kaum etwas zu wünschen übrig, wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe. Dasselbe Verfahren kann auch in grösserem Maassstabe zur Darstellung von Morphin in pharmaceutischen Laboratorien befolgt werden, zumal gleichzeitig, wie weiter unten angegeben, die Meconsäure und das Narkotin leicht als Nebenproducte sich gewinnen lassen. Das erhaltene noch etwas gefärbte Morphin kann durch Auflösen in verdünnter Essigsäure, Versetzen der Lösung mit etwas aufgelöstem essigsauerm Bleioxyd, darauf mit Schwefelwasserstoffgas und Ausfällen der von Schwefelblei getrennten Flüssigkeit mit einfachkohlensaurem Kali leicht gereinigt und farblos gewonnen werden. — Das in der früheren Auflage angegebene Prüfungsverfahren lieferte allerdings ein unreineres Product, auch bewirkte bei morphinarnten Opiumsorten der nicht zu vermeidende Ueberschuss an Salmiak eine nicht unerheblich geringere Ausbeute an Morphin, da in der That, wie ich mich später, durch mehrseitige Mittheilungen veranlasst, überzeugt habe, Morphin in Lösungen von Ammoniumsalzen nicht ganz unbedeutend löslich ist. Bei dem obigen Verfahren ist aber von in der Auflösung verbleibenden Ammonsalzen vollständig Umgang genommen.

2. Das zurückgestellte Drittheil von der essigsaueren Morphinlösung wird abermals in zwei gleiche Portionen getheilt und zur maassanalytischen Bestimmung verwandt. Als Reagens benutzt man hierzu die S. 180 beschriebene Lösung von Kalium-Quecksilberjodid, deren Titer für Morphin zunächst festgestellt wird. Zu diesem Behufe löst man in einem kleinen Setzkolben ein Decigramm. reines krystallirtes Morphin in 50 C. C. Wasser mittelst einiger Tropfen verdünnter Essigsäure oder Salzsäure und fügt dazu unter Umschütteln aus einer in Zehntel-C. C. getheilten Bürette so lange von der Lösung des Reagens, als noch eine weisse

Trübung sich zeigt, was man bei einiger Aufmerksamkeit leicht beobachten kann. Nöthigenfalls lässt man gegen das Ende die Mischung sich ein wenig klären, darauf ein wenig davon auf ein Uhrglas abfließen, und giebt einen Tropfen von dem Reagens hinzu. Man wird auf 1 Decigrmm. Morphin nahehin 15 halbe C. C. (nicht 15 C. C., wie durch Versehen in der früheren Auflage angegeben) von der Lösung des Reagens bedürfen. Hat man nun in dieser Weise den Titer des letztern festgestellt, so prüft man in gleicher Art zu zwei wiederholten Malen die vorerwähnten beiden Portionen der rohen essigsäuren Morphinlösung, welche je 15 Decigrmm. vom Opiumpulver entsprechen. Beide Resultate dienen einander zur Controle. Sie werden, wie leicht erklärlich, ein etwas höheres Resultat als die directe Wägung ergeben, da dabei einerseits ein Verlust an Morphin nicht stattfindet, andererseits, weil die anderweitigen Alkaloide des Opiums (vgl. w. u.), welche, mit Ausnahme des Narkotins, zum Theil auch in die alkalische Lösung übergehen und, ebenso wie Morphin, durch das Reagens gefällt werden, mit als Morphin in Rechnung kommen. Deren Menge ist aber im Verhältniss zu der des Morphins so klein, dass dadurch ein erheblicher Irrthum nicht wohl stattfindet. Man kann sich daher auch mit dieser Bestimmung begnügen, wofern das Reagens in bekanntem Werthe zur Hand ist, und die Prüfung durch Wägung unterlassen. Es versteht sich von selbst, dass in solchem Falle die Verwendung von 3 Grmm. Opiumpulver auch vollständig ausreicht.

Verhalten  
des Opium-  
auszugs  
gegen  
Reagentien.

Im Uebrigen muss ein gutes rohes Opium von Wasser nahe zu  $\frac{3}{4}$  aufgenommen werden. Die filtrirte Lösung ist bräunlich gefärbt, röthet Lackmuspapier und bietet in kleinen Antheilen mit den nachbenannten Reagentien geprüft die nebenbemerkten Reactionen.

Gallustinktur oder Gerbsäurelösung: reichlicher grauweisser Niederschlag;

Jod in Jodkaliumlösung: reichlicher kermesbrauner Niederschlag;

Kalium-Quecksilberjodidlösung: sehr reichlicher weisser flockiger Niederschlag;

sehr verdünnte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit einem Tropfen aufgelösten rothen Blutlaugensalzes: sehr reichliche blaue Färbung und Fällung;

verdünnte Eisenchloridlösung: dunkelweinrothe Färbung, welche besonders nach dem Abfiltriren deutlich hervortritt. — Diese letztere Reaction wird durch den Gehalt an Meconsäure bedingt.

Prüfung der  
Opiumtinc-  
turen.

Wenn es die Aufgabe ist, die officinellen Opiumtinkturen (Tinctura Opii simplex und crocata), welche beide vorschriftsgemäss das in den angewandten Lösungsmitteln Auflösliche von  $\frac{1}{10}$  trockenen Opiumpulvers enthalten sollen) auf den Alkaloidgehalt quantitativ zu prüfen, so kann man nahehin wie bei der Prüfung des Opiumpulvers verfahren. Man wägt in einem Becherglase 15 Grmm. von der betreffenden Tinktur ab, verdünnt mit der dreifachen Menge Wasser und giebt von einer wässerigen Lösung von essigsäurem Bleioxyd hinzu, so lange, als noch dadurch eine Trübung erfolgt, und etwas darüber. Nach einiger Zeit wird das trübe Gemisch auf ein Filter gegeben und nach Abfluss der Flüssigkeit der Rückstand im Filter durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser ausgesüsst, bis das Abfließende farblos erscheint und blaues Lackmuspapier nicht im mindesten mehr röthet. In das gesammte Filtrat wird nun Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einströmen gelassen, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirt und letzteres durch wiederholtes Uebergiessen von Schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgesüsst, bis das Abfließende auf blaues Lackmuspapier nicht mehr reagirt. Das fast farblose Filtrat wird mit einer kalt bereiteten Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali bis zur wahrnehmbaren alkalischen Reaction versetzt, der entstandene Niederschlag durch Filtration getrennt, das Filter nebst Inhalt durch Aufgiessen von kohlensaurem Wasser ausgesüsst, das gesammte Filtrat mit Essigsäure angesäuert, darauf bis zum ursprünglichen Volum der Tinktur verdunstet, endlich mit officineller Lösung von einfach-kohlensaurem Kali tropfenweise bis zur alkalischen Reaction versetzt und durch 24 Stunden in gelinder Wärme hingestellt. Das abgeschiedene Morphin wird nach Verlauf dieser Zeit in einem

tarirten kleinen Filter gesammelt, mit Wasser abgewaschen, getrocknet und gewogen. Es muss bei richtiger Beschaffenheit der Tinctur und des dazu verwandten Opiumpulvers mindestens anderthalb Decigramm betragen. — Bei Prüfung der weingeistigen Tinctur (Tinctura Opii simplex) ist es gerathen, die Tinctur zunächst im Sandbade bis zur Syrupconsistenz zu verdunsten, diesen dann zuerst mit 20 C. C. (20 Grmm.) Wasser aufzunehmen, die Lösung auf ein kleines Filter zu geben und Schälchen (oder Becherglas) und Filter darauf noch mit ebensoviel Wasser nachzuspülen. Das in letzter Instanz gewonnene Morphin ist dann reiner.

Wenn das oben beschriebene volumetrische Reagens (Kalium-Quecksilberjodidlösung) vorrätig vorhanden ist, so ist es allerdings kürzer, die narkotinfreie essigsäure Flüssigkeit ohne vorgängige Concentration maassanalytisch zu prüfen.

Ausser Morphin finden sich im Opium, wie schon erwähnt, noch zahlreiche andere alkaloidische Substanzen vor, mehrentheils jedoch in verhältnissmässig sehr geringer Quantität, so dass sie, mit Ausnahme von Narkotin, nur bei Verarbeitung grösserer Mengen von Opium gewonnen werden können, so z. B. in den chemischen Laboratorien, welche die Gewinnung von Morphin in grossem Maassstabe betreiben. Sie werden hierbei als Nebenproducte gewonnen und in den Handel gebracht. Die bekantesten von diesen anderweitigen Opiumalkaloiden, welche auch theilweis arzneilich benutzt werden, sind folgende:

Narkotin, auch Opian und Derosne'sches Salz genannt, =  $\text{NC}^{14}\text{H}^{23}\text{O}^{14}$ , die im Opium nach Morphin in grösster Menge vorkommende krystallisirbare Substanz. Es bildet farb-, geruch- und geschmacklose nadelförmige Krystalle; auf Platinblech schmilzt es, färbt sich zunächst roth, dann braun und schwarz und verbrennt endlich vollständig. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen färbt es sich nicht, wird aber dazu nachträglich sehr wenig Salpetersäure gegeben, so tritt sehr bald eine rasch vergängliche blutrothe Färbung ein. — Officinelle reine Salpetersäure löst Narkotin zunächst farblos auf, und nur allmählig, rascher beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, färbt sich die Lösung citrongelb, aber nicht gelbroth, wie es mit dem Morphin der Fall ist. — In Wasser und alkalischen Flüssigkeiten ist Narkotin unlöslich, löslich dagegen in Weingeist und Aether, besonders reichlich in Chloroform, verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure, ohne jedoch die letzteren zu neutralisiren. Von verdünnter Essigsäure wird es nur in geringer Menge aufgenommen und scheidet sich beim Verdunsten in nadelförmigen Kryställchen zum Theile wieder ab. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure erleidet beim Zusatze von Salpetersäure keine Färbung, übt auf Eisenoxydsalze und ebenso auf Jodsäurelösung keine reducirende Wirkung aus, wird aber durch Gerbsäure, ätzendes und kohlen-saures Alkali, Jodlösung, Kalium-Quecksilberjodidlösung reichlich gefällt. Wird die schwefelsäure Lösung mit Chloroform geschüttelt, so geht das Narkotin in das Chloroform über. Wird ein Tropfen offic. verdünnter Schwefelsäure noch weiter mit zehn Tropfen Wasser verdünnt, darin Narkotin unter Anwendung von Wärme bis zur Sättigung gelöst und die Flüssigkeit nun auf Platinblech oder in einem dünnen Porzellanschälchen zunächst verdampfen gelassen, der Rückstand darauf allmählig stärker erhitzt, so färbt sich derselbe zunächst citrongelb, dann roth und zuletzt schön grün und löst sich nun auch mit solcher Farbe in Wasser auf.

Narkotin.

Man erhält das Narkotin schön krystallisirt, wenn man den in der essigsäuren Flüssigkeit durch zweifach-kohlensaures Kali bewirkten Niederschlag  $\beta$  (S. 239) in heissem Weingeist löst, die Lösung, wenn nöthig, filtrirt und in gelinder Wärme langsam verdunsten lässt.

Codein (Codeinium, Codeina) =  $\text{NC}^{36}\text{H}^{21}\text{O}^6 + 2\text{HO} = \overset{+}{\text{C}}\text{d}2\text{HO} = 317$ , bildet farblose nadelförmige oder auch ziemlich grosse rechtwinkelige oktaëdrische Krystalle, von bitterem Geschmacke; auf Platinblech erwärmt schmelzend, dann unter Entwicklung entzündlicher Dämpfe verkohlend und bei fortgesetztem Glühen ohne Rückstand verbrennend. Concentrirte Schwefelsäure und offic. Salpetersäure lösen es ohne Färbung auf. Mit der 100fachen Menge Wasser (1 Decigramm. auf 10 C. C.) erwärmt, wird es vollständig gelöst; die Lösung scheidet beim Erkalten nichts ab, schmeckt bitter, reagirt alkalisch, wird beim Eintröpfeln von Salmiakgeist und Aetzkalilösung nicht getrübt, wohl aber durch Gallustinctur, Jodlösung, Kalium-Quecksilberjodidlösung und Platinchloridlösung. Giebt man zu wenig

Codein.

Wasser einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, erwärmt gelinde und fügt allmählig von dem Präparate hinzu, so verliert die Mischung endlich alle saure Reaction. Die Lösung wird durch Kalilauge weiss getrübt, durch mehr Wasser wieder klar, durch Salpetersäure nicht gelb oder roth, durch Eisenoxydlösung nicht blau, reducirt nicht Jodsäure und giebt bei behutsamem Zusatze von concentrirter Schwefelsäure, um Erhitzung zu vermeiden, weder unmittelbar, noch beim Hinzufügen einer Spur chromsauren Kali's eine farbige Reaction. Codein ist auch in Weingeist, Aether und Chloroform reichlich löslich.

Bei der Gewinnung von Morphin nach der S. 239 beschriebenen Weise bleibt Codein nach Ausfällung des Morphins in der alkalischen Mutterlauge zurück und kann durch Ausschütteln mit Aether oder Chloroform daraus ausgezogen werden.

Narcein =  $\text{NC}^{46}\text{H}^{20}\text{O}^{18}$  bildet feine seidenartig glänzende Nadeln, schmeckt schwachbitter, schmilzt beim Erwärmen noch unterhalb des Siedepunktes des Wassers, wird durch concentrirte Schwefelsäure tief roth gefärbt, beim Erwärmen geht die Farbe in grün über. Verdünnte Jodlösung färbt die Krystalle blau. Es ist in kaltem Wasser und Weingeist wenig löslich, reichlicher in der Wärme. Von Aether wird es nicht gelöst. Es geht mit Säuren krystallisirbare Verbindungen ein, ohne jedoch dieselben zu neutralisiren.

Thebain, auch Paramorphin genannt, =  $\text{NC}^{38}\text{H}^{21}\text{O}^6$ , krystallisirt in glänzenden Blättchen, auch Nadeln und blumenkohllartigen Aggregaten, schmilzt in der Wärme und wird bei weiterem Erhitzen zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe auf. Es ist in Wasser und alkalischen Flüssigkeiten unlöslich, in Weingeist, Aether und verdünnten Säuren reichlich löslich, ohne reducirende Wirkung auf Eisenoxyd- und Jodsäurelösung.

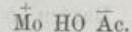
Papaverin =  $\text{NC}^{40}\text{H}^{21}\text{O}^8$  erscheint gewöhnlich als weisses krystallinisches Pulver färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung blau bis purpurn, löst sich in offic. reiner Salpetersäure farblos auf. In reinem und alkalischem Wasser ist es unlöslich, in kaltem Weingeist und Aether wenig löslich, vielmehr in der Wärme, verbindet sich mit Säuren zu in Wasser wenig löslichen Verbindungen, welche neutral sind und durch Alkalien gefällt werden.

Pseudomorphin (Phormin), in der Zusammensetzung von Morphin nur durch ein Plus von 2 O unterschieden, auch sonst mit demselben in vielen Verhältnissen (Löslichkeit in Alkalien, Verhalten gegen Salpetersäure und Eisenoxydlösung) übereinstimmend, doch neutralisirt es verdünnte Säuren nicht und schmeckt auch nicht bitter. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit olivengrüner Farbe, von Salpetersäure mit orangerother Farbe gelöst. Es ist in Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform, verdünnter Schwefelsäure und kohlen-saurem Alkali unlöslich.

*Meconsäure.* Das Morphin findet sich im Opium theils mit Schwefelsäure, theils mit Meconsäure verbunden. Bei der Ausfällung des wässrigen Opiumauszugs mit essig-saurem Bleioxyd wird die Meconsäure als meconsaures Bleioxyd abgeschieden. Wird nun dieser Niederschlag (α. S. 239) in Wasser vertheilt und in das Gemisch Schwefelwasserstoffgas in hinreichender Menge einströmen gelassen, so entsteht Schwefelblei, die Meconsäure geht in die Lösung über und kann beim Verdunsten dieser letztern in gelinder Wärme krystallisirt erhalten werden. Sie bildet, wenn vollkommen rein, farblose glimmerartige Blättchen, welche in kaltem Wasser zerfallen, in heissem reichlich löslich sind, ebenso auch in Weingeist, viel weniger in Aether. Die wässrige Lösung schmeckt kühlend sauer, hintemach etwas bitter, wird durch wenig von einer Lösung von Eisenchlorid oder Eisenoxyd tief roth gefärbt, freie Salzsäure macht die Färbung nicht verschwinden (Unterschied von Essig- und Ameisensäure), ebenso auch nicht Goldchloridlösung (Unterschied von Rhodanwasserstoffsäure). Diese Empfindlichkeit der Meconsäure, Eisenoxyd gegenüber, macht es auch nothwendig, bei der Reinigung Filtrirpapier anzuwenden, welches vorher wiederholt mit erwärmter verdünnter Salzsäure ausgelaugt worden, gegenfalls die Kryställchen hartnäckig eine röthliche Färbung bewahren.

## Morphium aceticum.

(Acetas morphius s. Morphinae. Essigsäures Morphin.)



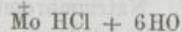
$$285 + 9 + 51 = 345.$$

Weisses oder fast weisses Pulver von schwachem Geruche nach Essigsäure, auf Platinblech erhitzt ohne Rückstand verbrennend, mit officineller reiner Salpetersäure übergossen mit hyacinthrother Farbe sich lösend, mit reiner concentrirter Schwefelsäure sich nicht färbend. In Wasser allein ist essigsäures Morphin nicht immer vollständig löslich, wohl aber beim Zusatze von wenig Essigsäure. Die Lösung schmeckt bitter, wird durch Gerbsäurelösung reichlich getrübt, durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure aber wieder klar (Abwesenheit von Narkotin), durch verdünnte Aetzkalklösung in geringem Ueberschusse nicht gefällt (Unterschied von den meisten übrigen Alkaloiden), und ebenso auch nicht durch aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali (weiterer Unterschied von Narkotin und von den Chinaalkaloiden), durch wenig verdünnte Eisenchloridlösung blau oder grünlichblau gefärbt. — Diese gesammten Verhältnisse bekunden hinreichend die Identität und Reinheit des Präparats.

Charakteristische Kennzeichen.

## Morphium hydrochloratum.

(Chlorhydras morphius s. Morphinae, Morphinum chlorhydricum s. muriaticum. Chlorwasserstoffsäures oder salzsaures Morphin.)



$$285 + 36,5 + 54 = 375,5.$$

Weisses, aus zarten nadelförmigen Krystallen bestehendes Pulver; beim Erhitzen auf Platinblech ohne allen Rückstand verbrennlich. In heissem Wasser sehr löslich; die concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher durch mehr kaltes Wasser vollständig gelöst wird. Die wässrige Lösung schmeckt bitter, wird durch officinelle Salpetersäure allmähig gelbroth, besonders bei gelindem Erwärmen durch Eintauchen des Reagircylinders in heisses Wasser, durch verdünnte Eisenchloridlösung gebläut, durch verdünnte Aetzkalklösung in geringem Ueberschusse nicht getrübt, hierbei auch kein Ammoniakgeruch entwickelt. Die Lösung wird ferner nach vorgängigem Zusatze von wenig freier Salzsäure durch Gerbsäurelösung und durch aufgelöstes zweifach-kohlensaures Kali nicht gefällt. Höllensteinlösung ruft in der wässrigen Lösung einen weissen käsigen Niederschlag hervor, welcher in Aetzammoniakflüssigkeit leicht löslich ist; wird diese letztere Lösung erwärmt, so scheidet sich metallisches Silber aus. Wird etwas von dem Präparate in einem trockenen Reagircylinder in dreifach-gewässerte Schwefelsäure (rein concentrirte Schwefelsäure, welche mit dem Drittheil ihres Gewichts Wasser verdünnt worden) eingetragen, so färbt sich letztere nicht roth und ebenso auch nicht bei Erwärmen durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser (Abwesenheit von Bitterstoffen, z. B. Salicin), wohl aber beim Zusatze eines Minimums officineller reiner Salpetersäure. Ein Stäubchen chromsaures Kali der Schwefelsäuremischung zugefügt, ruft nur eine geringe gelblich-grünliche Färbung hervor.

Charakteristische Kennzeichen.