

Sauerstoff, während die auf Eisendoppelsalz reducirte Menge Chamäleon nur 9,66 At. beträgt.

Ebenso entspricht die auf die Pyrogallussäure, ( $C_6H_3O_3 = 63$ ), verbrauchte Menge Sauerstoff nur 6,79 At., während die Formel 12 At. verlangt.

Man ersieht daraus, dass Moniers Behauptung jedes Grundes entbehrt, und dass alle drei Säuren nur auf Zwischenstufen der Oxydation stehen bleiben, woraus sich die Unsicherheit in der Ablesung des Chamäleons erklärt. Bei der Kleesäure geht die Entfärbung gegen Ende immer rascher, weil das Zurückbleibende immer reine Kleesäure ist, und die oxydirte als Gas entweicht. Je mehr Sauerstoff aber ein Körper bereits aufgenommen hat, desto schwieriger geschieht eine fernere Aufnahme, wie auch bei Chlor im Chloral.

Von diesen Bestimmungen ist jene der Gerbsäure von grösserer Bedeutung, als die der beiden anderen Säuren. Man zieht die Substanzen (10 Grm.) mit kochendem Wasser, welches angesäuert ist, aus, filtrirt in eine 500 CC. Flasche, füllt bis zur Marke an und titrirt 100 CC. daraus mit Chamäleon aus.

#### Fünfundzwanzigstes Kapitel.

### Opium, Morphinum.

Die Versuche, das Morphinum, als den wichtigsten Bestandtheil des Opiums, der Bürette zu unterwerfen, haben kein befriedigendes Resultat gegeben. Die desfallsigen Versuche sind von Kieffer angestellt und in den Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. 103, S. 271) mitgetheilt. Ich habe dieselben wiederholt, und zum Theil sehr abweichende Resultate erhalten.

Bei dem Morphinum sind es zwei Eigenschaften gewesen, auf welche sich die einzuschlagenden Methoden gründen sollten: seine Alkalität und seine Zerstorbarkeit durch oxydirende Körper.

Die Alkalität des Morphiums ist so schwach und sein Atomgewicht so hoch, dass von dieser Eigenschaft kein wesentlicher Nutzen gezogen werden konnte. Nach der Formel würde 1 CC. Normalsäure 0,303 Grm. krystallisirtes Morphinum vorstellen, und ein ganzes Gramm Morphinum würde nur 3,3 CC. Normalsäure darstellen. Bei einem dieserhalb angestellten Versuche wurde 0,1 Grm. Morphinum in 10 CC. Normalsäure gelöst und dagegen 9,7 CC. Normalkali gebraucht, wonach 0,1 Grm. krystallisirtes Morphinum = 0,3 CC. Normalsäure ist. Ebenso wurde 1 Grm. Morphinum in 10 CC. Normalkleesäure gelöst, und 6,8 CC. Normalkali dagegen gebraucht, wonach 1 Grm. Morphinum = 3,2 CC. Normalsäure zu stehen käme, was mit der Voraussetzung ziemlich stimmte.



Es wäre aber dann die Morphiumbestimmung von allen alkalimetrischen Proben die am wenigsten genaue, weil das Atomgewicht das höchste ist. Uebrigens sieht man den Farbenwechsel mit kohlenstofffreiem Alkali ganz deutlich, und es wäre mit sehr fein getheilten und engen Büretten ein ziemlicher Grad von Genauigkeit zu erreichen.

Einem andern Gedanken, das Morphium in seinen neutralen Salzen durch seine Wirkung auf Kupferoxyd-Ammoniak zu bestimmen, hat Kieffer keine weitere Folge gegeben, indem, wenn einmal das Morphium als ein reines Salz oder als solches rein dargestellt ist, seiner Wägung auch kein Hinderniss entgegensteht.

Eine andere Reihe von Methoden, das Morphium zu bestimmen, gründet sich auf dessen Oxydirbarkeit durch Sauerstoff abgebende Körper. Das Morphium entfärbt in saurer Lösung die Chamäleonlösung, anfangs rasch, gegen Ende immer langsamer, so dass man die Vollendung der Zersetzung gar nicht mehr beurtheilen kann.

Jodsäure als jodsaures Kali und Schwefelsäure wird von Morphium mit Ausscheidung von Jod zersetzt. Man kann jedoch das Jod mit keinem der bekannten Mittel bestimmen, weil alle reducirenden Körper auch aus dem überschüssigen jodsauren Kali Jod ausscheiden. Nebenbei gesagt ist ein Gemenge von jodsaurem Kali, Schwefelsäure und Stärkelösung das empfindlichste Reagenz für alle reducirenden Wirkungen, indem schweflige Säure, unterschweflige Säure, sogar Salzsäure damit die blaue Jodstärkereaction hervorbringen.

Ein Agens, womit Kieffer eine Reihe von Versuchen anstellte, ist das Ferridcyankalium. Auch dieses Salz wird vom Morphium in seiner alkalischen Lösung zersetzt, und Kieffer glaubte zu finden, dass sich gleiche Atome beider Körper zersetzen und dass die Wirkung augenblicklich wäre. Wenn sich dieses bestätigte, so war darin eine Bestimmung des Morphioms durch Restanalyse gegeben, indem das Ferridcyankalium sehr leicht durch Jodkalium und Zinkvitriol in eine äquivalente Menge Jod übergeführt und dieses durch Stärke und unterschwefligsaures Natron bestimmt werden konnte. Meine Versuche gaben kein günstiges Resultat. Der Anfang der Zersetzung ist zwar augenblicklich, so dass man bald gebildetes Ferrocyankalium nachweisen kann, allein das Ende hängt von der Menge des zugesetzten Ferridcyankaliums, der Zeit und Erwärmung ab. Vor allen Dingen mussten gleiche Mengen Morphium mit ungleicher Behandlung doch gleiche Resultate geben, wenn die Methode eine Zukunft haben sollte. Es wurde deshalb 1 Grm. krystallisirtes Morphium in verdünnter Kalilösung gelöst, dann mit Zehent-Ferridcyankaliumlösung (32,933 Grm. im Litre) versetzt, schwach mit Salzsäure übersättigt, Jodkalium und Zinkvitriol (oder auch Jodzink allein) zugesetzt und dann das freigewordene Jod mit einer  $\frac{2}{10}$  normal-unterschwefligsauren Natronlösung (24,8 Grm. im Litre, s. I, S. 383), welches der Ferridcyankaliumlösung an Volum äquivalent ist, bestimmt. Wurden die Cubikcentimeter unterschwefligsaure Natronlösung von den Cubik-



centimetern der Ferridecyanaliumlösung abgezogen, so erhielt man die Menge der durch das Morphinum zersetzten Lösung des letzteren Salzes. Für 10 CC. obiger Morphinumlösung, welche genau 0,1 Grm. Morphinum enthält, wurden die Zahlen 3,7; 4,5; 5,7 und bei Erwärmung sogar 13,1 und 15,3 erhalten. Gleich nach dem Zusatz des Ferridecyanaliums konnte man durch Jodzink und Stärke die Gegenwart dieses Salzes selbst bei kleinen Zusätzen nachweisen; durch Stehenlassen oder Erwärmen verschwand die Reaction wieder. Nimmt man den Ueberschuss des Ferridecyanaliums zu gross, so leidet die Genauigkeit schon darunter, dass es eine Restanalyse ist, und dennoch werden die Resultate nicht gleich, was die erste Bedingung der Richtigkeit wäre. Es müsste deshalb die Wirkung des Ferridecyanaliums auf Morphinum als unsicher aufgegeben werden.

Da sich der Salzsäuregehalt des salzsauren Morphiums sehr scharf durch Silberlösung bestimmen lässt, so wurde noch ein Versuch angestellt, durch Bestimmung des Chlors die Menge des Morphiums zu finden.

0,3 Grm. reines salzsaures Morphinum erforderte bis zur Erscheinung der rothen Farbe des chromsauren Silberoxyds genau 8 CC. Zehent-Silberlösung. Diese sind  $= 8 \times 0,003646 = 0,029168$  Grm. Salzsäure, und dies macht nach der Proportion:

$0,3 : 0,029168 = 100 : 9,722$  Proc. Salzsäure im salzsauren Morphinum.

Die Formel  $C_{34}H_{19}NO_6 + ClH + 6 Aq = 375,46$ , giebt  $\frac{36,46 : 100}{375,46} = 9,73$  Proc. Salzsäure, was mit der gefundenen Zahl sehr gut stimmt.

Es wurde nun 0,1 Grm. Morphinum in verdünnter Salzsäure gelöst und in einer Porzellanschale bei milder Ofenwärme zur Trockne gebracht. Es blieb ein firnissartiger fester Körper zurück. Bei seiner Lösung in destillirtem Wasser zeigte er eine etwas saure Reaction. Es wurden ihm einige Tropfen einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natron zugesetzt, und mit chromsaurem Kali und Zehent-Silberlösung das Chlor gefällt. Es wurden gerade 5 CC. gebraucht.

0,2 Grm. Morphinum in gleicher Art behandelt erforderten 9 CC. Zehent-Silberlösung. Man ersieht daraus, dass die Resultate bei Weitem nicht so genau mit einander stimmen, als es die sehr scharfe Silbermethode zulässt. Der Grund davon liegt darin, dass es nicht thunlich, das Morphinum durch Abdampfen in den Zustand des neutralen Salzes überzuführen. Die ungleiche Menge dabei bleibender Salzsäure hängt von der angewendeten Wärme ab. Auch geben die Zahlen ein zu starkes Resultat.

Nach der Formel  $C_{34}H_{19}NO_6 + 2 Aq = 303$  entspricht jedes Cubikcentimeter Zehent-Silberlösung einem zehntausendstel Atom oder 0,0303 Grm. krystallisirtem Morphinum. Der erste Versuch giebt 0,1515 Grm. Morphinum statt 0,1 Grm., der zweite 0,2727 Grm. statt 0,2 Grm. Die deutlich saure Reaction des Rückstandes erklärt dies zur



Genüge. Hätten die Zahlen unter sich gestimmt, so hätte sich ein empirisches Verhältniss feststellen lassen. Da aber dies so wenig, als das richtige atomistische Verhältniss eintraf, so musste die Sache fallen gelassen und bis auf bessere Zeiten zurückgelegt werden.

#### Sechszwanzigstes Kapitel.

### Eisenvitriol mit Kupfervitriol.

1) Man oxydirt das Eisen durch Kochen mit Salpetersäure und fällt mit überschüssigem Ammoniak. Filtration. Man löst das Eisenoxyd vom Filtrum mit warmer verdünnter Salpetersäure, und fällt noch einmal mit überschüssigem Ammoniak. Die beiden Filtrate vereinigt man und bestimmt das Kupfer mit Cyankalium (II, S. 91). Das Eisen bestimmt man aus einer neuen Portion des Salzes, indem man dann die Behandlung mit Zink entbehren kann.

2) Man fällt das Kupfer mit Zink und wägt das getrocknete Pulver; im Filtrate bestimmt man das Eisen durch Chamäleon.

#### Siebenundzwanzigstes Kapitel.

### Schwefeleisen.

Einfach-Schwefeleisen löst sich in Salzsäure zu Eisenchlorür unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Ist dem Einfach-Schwefeleisen metallisches Eisen beigemengt, so enthält das entwickelte Gas neben Schwefelwasserstoff reinen Wasserstoff. Ist Doppelt-Schwefeleisen vorhanden, so bleibt dasselbe als schwarzer Rückstand ungelöst zurück. Auf diese Thatsachen gründet sich die maassanalytische Bestimmung der beiden Bestandtheile des Schwefeleisens, und zwar wird das Schwefeleisen in Salzsäure gelöst, und das Gas durch gemessene Mengen von Jodlösung hindurchgeleitet; der Ueberschuss der Jodlösung wird durch zehent-unterschwefligsaures Natron bestimmt. Das gebildete Eisenchlorür wird mit Chamäleon gemessen.

Das Schwefeleisen (0,5 Grm.) wird im Stahlmörser möglichst verkleinert und in ein etwas grösseres Proberöhrchen gebracht, welches durch einen Kork mit enger Gasleitungsröhre geschlossen ist. Man giesst eine überschüssige Menge starker Salzsäure hinzu, verstopft augenblicklich und führt die Entwicklungsröhre in das vorbereitete Gemenge von Jodlö-