

Pharmazeutische  
**Übungspräparate.**

---

Anleitung zur Darstellung,  
Erkennung, Prüfung und stöchiometrischen Berechnung  
von  
offizinellen chemisch-pharmazeutischen Präparaten.

Von

**Dr. Max Biechele,**  
Apotheker.

Zweite, verbesserte Auflage.



Berlin.  
Verlag von Julius Springer.  
1903.

ISBN 978-3-642-98819-6      ISBN 978-3-642-99634-4 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-642-99634-4



# Vorwort.

Die Erfordernis einer neuen Auflage der pharmazeutischen Übungspräparate gibt mir den erfreulichen Beweis, daß das Buch in den pharmazeutischen Laboratorien Eingang gefunden hat. Wie unentbehrlich für das Studium der Chemie die praktische Arbeit im Laboratorium ist, wurde schon in dem Vorworte zur 1. Auflage dieses Buches betont. Vorliegende Auflage hat bei verschiedenen Präparaten verbessernde Zusätze erhalten, auch wurden mehrere neue Präparate aufgenommen. Bei der Darstellung, Prüfung und Beschreibung der Präparate sind stets die Angaben der 4. Ausgabe des Arzneibuches für das Deutsche Reich berücksichtigt. Den stöchiometrischen Berechnungen wurden die in das Arzneibuch aufgenommenen neuen Atomgewichte zu Grunde gelegt. Von einer Anleitung zur Darstellung, Prüfung und Verwendung der volumetrischen Flüssigkeiten, von denen die 4. Ausgabe des Arzneibuches eine größere Anzahl wie früher aufführt, wurde in dieser Auflage abgesehen, weil dieses Thema in meiner „Anleitung zur Prüfung der Arzneimittel“, welche in demselben Verlag im vorigen Jahre in 11. Auflage erschienen, ausführlich behandelt ist.

Möge auch diese neue Auflage bei meinen Fachgenossen eine freundliche Aufnahme finden!

Regensburg, im Mai 1903.

Der Verfasser.

---



# Inhalt.

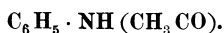
	Seite		Seite
Acetanilidum . . . . .	1	Coffeinum . . . . .	105
Acidum aceticum . . . . .	3	Collodium . . . . .	107
Acidum aceticum dilutum . . . . .	8	Cuprum sulfuricum . . . . .	109
Acidum benzoicum . . . . .	11	Emplastrum Lithargyri . . . . .	112
Acidum boricum . . . . .	15	Ferrum carbonicum saccharatum . . . . .	113
Acidum camphoricum . . . . .	18	Ferrum citricum oxydatum . . . . .	118
Acidum chromicum . . . . .	21	Ferrum lacticum . . . . .	123
Acidum formicicum . . . . .	23	Ferrum oxydatum saccharatum . . . . .	129
Acidum hydrobromicum . . . . .	26	Ferrum sulfuricum . . . . .	132
Acidum hydrochloricum . . . . .	30	Ferrum sulfuricum siccum . . . . .	136
Acidum lacticum . . . . .	34	Hydrargyrum bijodatum . . . . .	139
Acidum nitricum . . . . .	37	Hydrargyrum chloratum . . . . .	141
Acidum phosphoricum . . . . .	42	Hydrargyrum chloratum via hu-	
Aether bromatus . . . . .	48	mida paratum . . . . .	145
Alumen . . . . .	51	Hydrargyrum cyanatum . . . . .	146
Aluminium sulfuricum . . . . .	53	Hydrargyrum oxydatum . . . . .	150
Ammonium bromatum . . . . .	55	Hydrargyrum oxydatum via hu-	
Aqua Amygdalarum amararum . . . . .	60	mida paratum . . . . .	154
Aqua chlorata . . . . .	65	Hydrargyrum nitricum oxydula-	
Argentum nitricum . . . . .	69	tum . . . . .	157
Baryum chloratum . . . . .	75	Hydrargyrum praecipitatum	
Bismutum subgallicum . . . . .	77	album . . . . .	159
Bismutum subnitricum . . . . .	79	Hydrargyrum salicylicum . . . . .	162
Bismutum subsalicylicum . . . . .	84	Jodoformium . . . . .	166
Calcium carbonicum praecipitatum . . . . .	87	Kalium aceticum . . . . .	170
Calcium phosphoricum . . . . .	91	Kalium bromatum . . . . .	172
Chininum Ferro-citricum . . . . .	95	Kalium carbonicum . . . . .	178
Chloralum formamidatum . . . . .	99	Kalium jodatum . . . . .	181
Chloralum hydratum . . . . .	101	Kalium sulfuratum . . . . .	187
Chloroformium . . . . .	103	Kalium tartaricum . . . . .	189
		Liquor Aluminium acetici . . . . .	193

	Seite		Seite
Liquor Ammonii acetici . . .	197	Plumbum aceticum . . . . .	254
Liquor Ammonii caustici . . .	198	Sapo kalinus . . . . .	256
Liquor Ferri jodati . . . . .	202	Sapo medicatus . . . . .	257
Liquor Ferri oxychlorati . . .	204	Sirupus Ferri jodati . . . . .	203
Liquor Ferri sesquichlorati . .	208	Spiritus Aetheris nitrosi . . .	259
Liquor Kalii acetici . . . . .	216	Stibium sulfuratum aurantiacum	262
Liquor Kalii arsenicosi . . . .	218	Sulfur depuratum . . . . .	268
Liquor Natri caustici . . . . .	221	Sulfur praecipitatum . . . . .	270
Liquor Plumbi subacetici . . .	225	Tartarus natronatus . . . . .	275
Lithium salicylicum . . . . .	228	Tartarus stibiatus . . . . .	278
Magnesia usta . . . . .	230	Theobrominum natrio-salicylicum	284
Natrium aceticum . . . . .	233	Tinctura Ferri chlorati aetherea	288
Natrium bromatum . . . . .	236	Zincum aceticum . . . . .	290
Natrium jodatum . . . . .	241	Zincum chloratum . . . . .	293
Natrium phosphoricum . . . . .	246	Zincum oxydatum . . . . .	297
Natrium salicylicum . . . . .	251	Zincum sulfuricum . . . . .	302

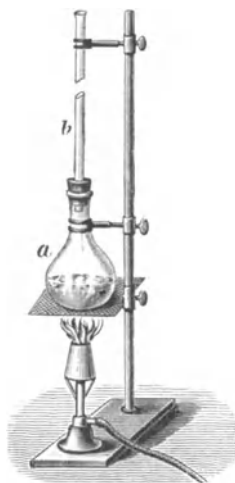
---

## Acetanilidum.

*Antifebrin.*

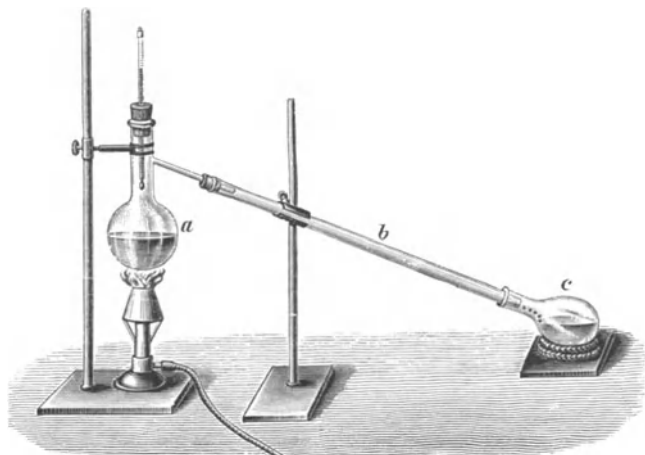


**Darstellung.** 50 g Anilin mische man mit 75 g Eisessig in einem Glaskolben von 250 ccm Inhalt, verschließe den Kolben mit einem Korke, durch welchen eine etwa 1,5 m lange und 1 cm weite Glasröhre hindurchgeht und setze ihn auf ein Drahtnetz. Die Glasröhre befestige man durch Anbinden oder Einklemmen, um den Kolben vor dem Umfallen zu schützen und erhitze nun vorsichtig. Nachdem man die Flüssigkeit ca. 4 bis 5 Stunden in nicht zu lebhaftem Sieden erhalten, nehme man mittels einer Pipette eine kleine Probe aus dem Kolben und trage sie in eine mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnte Natronlauge ein. Scheiden sich noch ölige Tropfen ab und wird ein Geruch von Anilin bemerkbar, so muß das Erhitzen fortgesetzt werden. Ist dieses nicht mehr der Fall, und erstarrt die Probe nach kurzer Zeit, so gieße man den halb erkalteten Inhalt des Kolbens in einen Glaskolben mit seitlichem Rohransatz, verbindet letzteren mit einer weiteren, etwa 80 cm langen Röhre und verschließe den Kolben mit einem Korke, in welchem ein Thermometer so eingefügt ist, daß dessen Ende unterhalb des seitlichen Rohransatzes zu stehen kommt, und die Wandung des Kolbens nicht berührt. Man erhitze nun anfangs sehr vorsichtig, wobei zuerst das gebildete Wasser, und wenn das Thermometer über 100° gestiegen, die überschüssige Essigsäure übergeht.



Figur 1.

Ist das Thermometer auf  $295^{\circ}$  gestiegen, so wechsele man die Vorlage; letztere lege man auf einen Strohkranz, der sich in einer Porzellanschale befindet. Erstarrt das Destillat in der Röhre, so erhitzte man diese Stelle mit einer Weingeistflamme, bis die Kristalle wieder flüssig geworden sind. Man destilliere, bis das Thermometer über  $295^{\circ}$  steigt, erwärme die Vorlage zur Verflüssigung des Destillats auf dem Sandbade und gieße den Inhalt in eine Porzellanschale, in welcher sich etwa 1 Liter Wasser befindet. Durch Erhitzen der Flüssigkeit bringe man das Acetanilid in Lösung, filtriere noch heiß, lasse das Filtrat erkalten und sammle die Kristalle auf



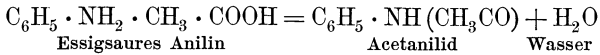
Figur 2.

einem Trichter. Durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge werden noch weitere Kristalle erhalten. Sollten die Kristalle etwas gefärbt sein, so löse man sie in kochendem Wasser unter Zusatz von etwas frischgeglühter Tierkohle, filtriere heiß und lasse kristallisieren.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 60 Teile.

**Vorgang.** Das Anilin ist Amidobenzol,  $C_6H_5 \cdot NH_2$ . Einer der beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe  $NH_2$  läßt sich sowohl durch Alkoholradikal als auch durch Säureradikal ersetzen; diese Verbindungen heißen Anilide. Eine solche Verbindung ist das Acetanilid, ein Säureanilid, in welchem ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch den Essigsäurerest  $CH_3CO$  ersetzt ist. Es kommt demselben daher die Formel  $C_6H_5 \cdot NH(CH_3CO)$  zu.

Wird Anilin mit Essigsäure zusammengebracht, so verbinden sich beide zu essigsauerm Anilin, welche Verbindung beim Erhitzen in Wasser und Acetanilid zerfällt.



**Eigenschaften.** Das Acetanilid stellt farblose, glänzende Kristallblättchen dar, ohne Geruch und schwach brennendem Geschmack. Schmelzpunkt: 113° bis 114°. Siedepunkt: 295°. Es löst sich in 230 Teilen kaltem Wasser, in etwa 22 Teilen siedendem Wasser, sowie in 3,5 Teilen Weingeist. In Äther und noch mehr in Chloroform ist es leicht löslich. Diese Lösungen reagieren neutral.

Beim Erhitzen mit Kalilauge entwickelt Acetanilid aromatisch riechende Dämpfe von Anilin unter Bildung von Kaliumacetat. Wird die Flüssigkeit nach Zusatz von Chloroform von neuem erhitzt, so tritt der widerliche Isonitrilgeruch (Isocyanphenyl),  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NC}$ , auf.

Beim Kochen von Acetanilid mit Salzsäure bildet sich salzsaures Anilin und Essigsäure wird frei. Wird diese Lösung mit Karbolsäure versetzt, so ruft Chlorkalklösung eine schmutzige violette Färbung hervor, welche nach dem Übersättigen der Lösung mit Ammoniakflüssigkeit beständig indigoblau wird, indem sich der blaue Farbstoff Indophenol  $\text{N} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \end{cases}$  bildet.

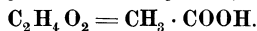
**Prüfung.** Löst sich Acetanilid in 30 Teilen Wasser nicht klar auf, so ist Anilin zugegen. Reagiert die wässrige Lösung sauer, so ist freie Essigsäure vorhanden.

Verdünnte Eisenchloridlösung erzeugt in der wässrigen Lösung des Acetanilids keine Färbung, während Antipyrin dadurch eine rote Färbung hervorbringt. 0,1 g Acetanilid löst sich in 1 ccm Schwefelsäure ohne Färbung, indem sich schwefelsaures Anilin und Essigsäure bildet.

Beim Schütteln von 0,1 g Acetanilid mit 1 ccm Salpetersäure entsteht keine Färbung, während Phenacetin gelbe Färbung erzeugt.

### Acidum aceticum.

*Acetum glaciale. Essigsäure, Eisessig.*



**Darstellung.** 200 g reines kristallisiertes Natriumacetat bringe man in einen eisernen, blanken Kessel und erwärme im Wasserbade unter Umrühren, wobei das Salz schmilzt und sich sodann in ein

weißes Pulver verwandelt. Hierauf wird der Kessel über schwachem Kohlenfeuer erhitzt; es findet wiederum Schmelzen des Salzes statt, worauf man mit einem Spatel umrührt, bis das Salz zu einer pulverigen, weißen Masse erstarrt ist, die man in ein gleichförmiges Pulver verwandelt. Ein zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden, indem hierdurch eine teilweise Zersetzung des Salzes bewirkt wird. 100 Teile kristallisiertes Salz geben ungefähr 60 Teile entwässertes.

Das gewogene, entwässerte, noch warme Salz bringe man in eine trockene, tubulierte Retorte, die etwas über die Hälfte damit angefüllt sein darf und setze sie in ein Sandbad, so daß unter dem Boden der Retorte sich etwa 2 cm hoch Sand befindet und der Bauch der Retorte zum großen Teil vom Sand umgeben ist. An den Retortenhals lege man möglichst dicht eine Vorlage, so daß der Hals bis in die Wölbung der Vorlage hineinragt. Auf die Vorlage lege man ein Tuch, auf welches man Wasser zur Abkühlung laufen läßt. Die Abkühlung darf nicht unter  $+10^{\circ}$  geschehen, weil die Essigsäure bei etwa  $9^{\circ}$  erstarrt. Ist alles so vorbereitet, so mache man in das Salz mittels eines Glasstabes eine trichterförmige Vertiefung, und gieße durch den Tubulus langsam und vorsichtig auf 100 Teile des entwässerten Salzes 80 Teile Schwefelsäure. Es tritt eine starke Erhitzung ein und die Destillation der Essigsäure beginnt sofort. Durch mäßiges Erhitzen des Sandbades, nachdem die Schwefelsäure das Salz ganz durchdrungen hat, gelangt die Flüssigkeit in der Retorte zum Sieden. Das Erhitzen setze man so lange fort, bis ungefähr 80 Teile Essigsäure übergegangen sind.

Ist das Natriumacetat oder die Schwefelsäure chlorhaltig, so ist die anfangs übergehende Essigsäure salzsäurehaltig. Man erkennt dieses, indem eine mit Wasser verdünnte Probe des Destillats mit Silbernitratlösung eine Opalisierung erleidet. Ist dieses der Fall, so verwerfe man den zuerst übergehenden Anteil des Destillats und wechsele die Vorlage, wenn reine Säure zu destillieren beginnt. Auch kann die bei stärkerem Erhitzen zuletzt übergehende Essigsäure mit Schwefeldioxyd verunreinigt sein, indem eine kleine Menge Natriumacetat unter Abscheidung von Kohle zersetzt wird und letztere die Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd reduziert. In diesem Falle entfärbt die mit Wasser verdünnte Probe einige Tropfen Kaliumpermanganatlösung. Um die Säure von Schwefeldioxyd zu befreien, löse man in 100 g der Essigsäure 1 g Kaliumdichromat, lasse einige Stunden stehen und rektifiziere die Säure aus einem Sandbade.

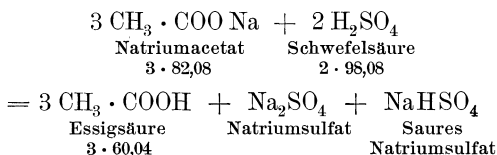
Auch etwa vorhandene empyreumatische Stoffe werden durch das Kaliumdichromat oxydiert und durch Rektifikation der Säure entfernt.

Da die Essigsäuredämpfe die Atmungsorgane stark reizen und die Essigsäure auf der Haut starke Entzündung hervorruft, so ist bei der Darstellung die nötige Vorsicht zu beobachten.

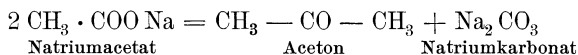
Die Ausbeute von 100 g wasserfreiem Natriumacetat beträgt etwa 70 g Essigsäure.

**Vorgang.** 1 Molekül kristallisiertes Natriumacetat enthält 3 Moleküle Kristallwasser, die beim Erhitzen entweichen.

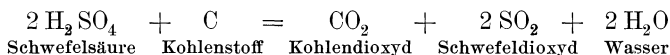
Werden auf 2 Moleküle Natriumacetat zur Zersetzung 1 Molekül Schwefelsäure verwendet, so wird Essigsäure frei unter Bildung von neutralem Natriumsulfat. Um alle Essigsäure auszutreiben, ist aber in diesem Falle eine so hohe Temperatur nötig, daß sich leicht Zersetzungsprodukte wie Schwefeldioxyd, empyreumatische Stoffe bilden können. Leichter gelingt die vollständige Zersetzung des Salzes und bei niedrigerer Temperatur, wenn man auf 3 Moleküle Natriumacetat 2 Moleküle Schwefelsäure verwendet. Es bleibt in diesem Falle ein Gemenge von neutralem und saurem Natriumacetat zurück. Dieses löst sich leichter im Wasser und kann daher besser aus der Retorte entfernt werden.



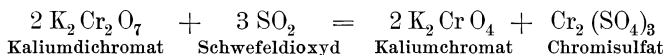
Wird das Salz zu stark erhitzt, so wird es zersetzt unter Bildung von Aceton und Natriumkarbonat.



Wird durch zu starkes Erhitzen aus dem Natriumacetat Kohle abgeschieden, so reduziert diese die Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd.



Das Schwefeldioxyd wird bei der Rektifikation mit Kaliumdichromat zu Schwefelsäure oxydiert und bleibt als Chromisulfat in der Retorte zurück.



**Eigenschaften.** Die Essigsäure stellt eine klare, farblose, stechend sauer riechende und stark sauer schmeckende, flüchtige und in der Kälte kristallisierende Flüssigkeit dar, in jedem Verhältnis mit Wasser, Weingeist und Äther mischbar. 100 Teile enthalten mindestens 96 Teile reine Säure. Spezifisches Gewicht: 1,064. Siedepunkt: 117° bis 118°.

Eine Mischung von Essigsäure und Wasser wird nach dem Neutralisieren mit Natronlauge, wobei sich Natriumacetat bildet, auf Zusatz einiger Tropfen Eisenchloridlösung tiefrot gefärbt, indem Ferriacetat entsteht.

### Prüfung.

1. Eine Mischung von 1 ccm Essigsäure und 3 ccm Zinnchlorürlösung soll im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen. Ist eine Arsenverbindung zugegen, so wird metallisches Arsen ausgeschieden unter Bildung von Zinnchlorid.



2. Man verdünne 2 g Essigsäure mit 38 g Wasser und versetze die Lösung

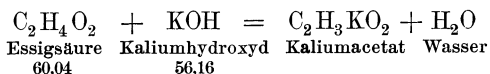
a) mit Baryumnitratlösung; Schwefelsäure zeigt eine weiße Fällung von Baryumsulfat;

b) mit Silbernitratlösung; Salzsäure erzeugt eine weiße Fällung von Silberchlorid;

c) mit Schwefelwasserstoffwasser; Metalle, wie Kupfer, Blei, geben eine dunkle Fällung von Metallsulfid.

3. Man mische 5 ccm Essigsäure mit 15 ccm Wasser und versetze mit 1 ccm Kaliumpermanganatlösung; die rote Farbe darf innerhalb 10 Minuten nicht verschwinden. Sind empyreumatische Stoffe oder Schwefeldioxyd zugegen, so werden diese durch den Sauerstoff des Kaliumpermanganats oxydiert, und es scheidet sich ein brauner, flockiger Niederschlag von der Zusammensetzung  $\text{KH}_3\text{Mn}_4\text{O}_{10}$  aus.

4. Zum Neutralisieren von 5 ccm einer Mischung von 1 Teil Essigsäure und 9 Teilen Wasser sollen mindestens 8 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein. Es bildet sich hierbei Kaliumacetat.



1 Molekül Kaliumhydroxyd sättigt 1 Molekül Essigsäure.



Normal-Kalilauge		Kaliumhydroxyd
1000 ccm	enthalten	56,16 g
1 ccm	enthält	0,05616 g
		Essigsäure
1 ccm	sättigt	0,06004 g
8 ccm	sättigen	$8 \times 0,06004 = 0,48032$ g

Diese Menge Essigsäure soll in 5 ccm der verdünnten Essigsäure (1 = 10) enthalten sein, entsprechend 0,5 g Essigsäure; 100 g der letzteren sollen daher mindestens  $200 \times 0,48032 = 96,068$  g wasserfreie Essigsäure enthalten.

### Stöchiometrische Berechnungen.

Molekulargewicht des kristallisierten Natriumacetats = 136,14.

Molekulargewicht des entwässerten Natriumacetats = 82,08.

Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,08.

Molekulargewicht der Essigsäure = 60,04.

**1.** Wieviel entwässertes Natriumacetat erhält man von 200 g kristallisiertem Natriumacetat?

1 Molekül kristallisiertes Natriumacetat entspricht 1 Molekül entwässertem Salz.

$$\begin{array}{rcl} \text{Na C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} & & \text{Na C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ 136,14 & : & 82,08 = 200 : x \\ & & x = 120,58 \text{ g Na C}_2\text{H}_3\text{O}_2. \end{array}$$

**2.** Wieviel 98prozentige Schwefelsäure verwendet man zur Zersetzung von 100 g entwässertem Natriumacetat?

Auf 3 Moleküle entwässertes Natriumacetat verwendet man 2 Moleküle Schwefelsäure.

$$\begin{array}{rcl} 3 \text{ Na C}_2\text{H}_3\text{O}_2 & & 2 \text{ H}_2\text{SO}_4 \\ 246,24 & : & 196,16 = 100 : x \\ & & x = 79,7 \text{ g H}_2\text{SO}_4. \end{array}$$

Diese Menge Schwefelsäure entspricht 98prozentiger Schwefelsäure:

$$\begin{array}{l} 98 : 100 = 79,7 : x \\ x = 81,3 \text{ g.} \end{array}$$

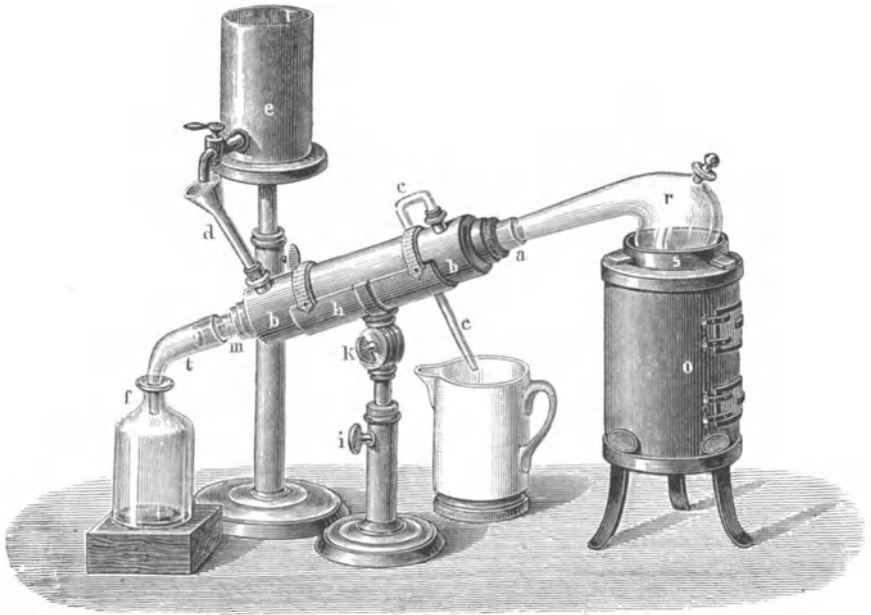
**3.** Wieviel Essigsäure erhält man von 100 g entwässertem Natriumacetat?

1 Molekül entwässertes Natriumacetat entspricht 1 Molekül Essigsäure.

$$\begin{array}{rcl} \text{Na C}_2\text{H}_3\text{O}_2 & & \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \\ 82,08 & : & 60,04 = 100 : x \\ & & x = 73,2 \text{ g C}_2\text{H}_4\text{O}_2. \end{array}$$

**Acidum aceticum dilutum.***Acetum concentratum. Verdünnte Essigsäure.*

**Darstellung.** 200 g klein kristallisiertes Natriumacetat bringe man in eine Retorte, die etwa  $\frac{2}{3}$  damit angefüllt ist, und übergieße dasselbe mit 100 g reiner, konzentrierter Schwefelsäure. Die Retorte verbinde man mit einem Liebig'schen Kühler, durch welchen man während der Destillation kaltes Wasser laufen läßt und füge



Figur 3.

eine Vorlage an. Die Retorte setze man auf ein Sandbad und umgebe dieselbe so weit mit Sand, als der Inhalt der Retorte reicht. Man erhitze nun anfangs gelinde, dann stärker, wenn die Destillation nur mehr träge von statten geht, bis der Inhalt der Retorte nahezu trocken geworden. Das in der Vorlage angesammelte Destillat prüfe man auf seinen Gehalt an wasserfreier Essigsäure und verdünne es auf 30 Prozent Essigsäure.

Da die Stärke der Essigsäure, welche mehr als 43 Prozent wasserfreie Essigsäure enthält, durch das spezifische Gewicht nicht

erkannt werden kann, indem eine 43prozentige Säure dasselbe spezifische Gewicht besitzt wie wasserfreie Essigsäure, und eine 54prozentige Essigsäure dasselbe wie eine 96prozentige, so muß der Essigsäuregehalt durch Sättigen mit einem Alkali bestimmt werden.

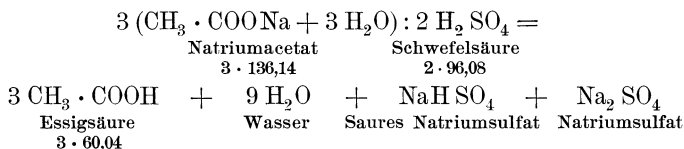
Zu diesem Zwecke wiege man 5 g des Destillats genau ab, verdünne sie mit 30 ccm Wasser, füge einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und dann so viel Normal-Kalilauge, bis sich die Flüssigkeit bleibend rot färbt. Die hierzu verbrauchten ccm Normal-Kalilauge multipliziere man mit 0,06004 und die erhaltene Zahl mit 20. Man erhält dann die Menge wasserfreie Essigsäure, welche in 100 g des Destillats enthalten sind. Hat man z. B. 38 ccm Normal-Kalilauge zur Sättigung von 5 g des Destillats nötig, so sind in letzteren  $38 \times 0,06004 = 2,29$  g Essigsäure enthalten, somit in 100 g:  $20 \times 2,29 = 45,8$  g. Man wiege nun das Gesamtdestillat und berechne, wieviel das Gewicht betragen müßte, wenn die Säure 30 Prozent Essigsäure enthielte. Man findet dieses, indem man die Gleichung berechnet: der verlangte Prozentgehalt 30 verhält sich zu den gefundenen Prozenten des Destillats wie das Gewicht desselben zu x. Wiegt das Destillat z. B. 150 g und besitzt es 45,8 Prozent Essigsäure, so ist die Gleichung:

$$30 : 45,8 = 150 : x \\ x = 229 \text{ g.}$$

Das Destillat ist daher mit  $229 - 150 = 79$  g Wasser zu verdünnen, damit es 30 Prozent Essigsäure enthält.

Die Ausbeute beträgt etwa 280 g 30prozentige Essigsäure.

**Vorgang.** Wird kristallisiertes Natriumacetat mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, so wird Essigsäure und Wasser ausgetrieben, und es bleibt ein Gemenge von saurem und neutralem Natriumsulfat im Rückstand. Um zur vollständigen Zersetzung des Natriumacetats keine zu hohe Temperatur anwenden zu müssen, wendet man auf 3 Moleküle kristallisiertes Natriumacetat 2 Moleküle Schwefelsäure an.



Ist das kristallisierte Natriumacetat oder die Schwefelsäure chlorhaltig, so sind die zuerst übergehenden Anteile des Destillats

salzsäurehaltig und müssen entfernt werden (siehe bei Acidum aceticum). Enthalten die bei stärkerer Erhitzung übergehenden letzten Anteile Schwefeldioxyd, so müssen diese besonders aufgefangen werden und können durch Rektifikation über Kaliumdichromat von Schwefeldioxyd befreit werden (siehe bei Acidum aceticum).

**Eigenschaften.** Die verdünnte Essigsäure stellt eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von saurem Geruche und Geschmacke dar. Spezifisches Gewicht: 1,041.

Eine Mischung von verdünnter Essigsäure und Wasser wird nach Neutralisation mit Natronlauge, wobei sich Natriumacetat bildet, durch Zusatz von einigen Tropfen Eisenchloridlösung tiefrot gefärbt unter Bildung von Ferriacetat.

**Prüfung.** Die verdünnte Essigsäure darf nicht mit Arsen, Schwefelsäure, Salzsäure, Metall, Schwefeldioxyd und empyreumatischen Stoffen verunreinigt sein. Prüfung wie bei Acidum aceticum.

Zum Neutralisieren von 5 ccm verdünnter Essigsäure sollen 26 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein. 1 ccm Normal-Kalilauge sättigt 0,06004 g Essigsäure (siehe bei Acidum aceticum). Man findet die Gewichtsprocente, indem man die verbrauchten ccm Normal-Kalilauge mit  $0,06004 \times 20$  multipliziert und das Produkt durch das spezifische Gewicht dividiert, z. B.  $\frac{26 \times 0,06004 \times 20}{1,041}$   
 = 29,99 Prozent Essigsäure.

#### Stöchiometrische Berechnungen.

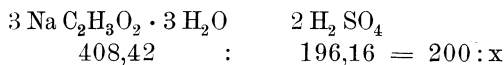
Molekulargewicht des kristallisierten Natriumacetats = 136,14

Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,08.

Molekulargewicht der Essigsäure = 60,04.

1. Wieviel 98prozentige Schwefelsäure verwendet man zur Zersetzung von 200 g kristallisiertem Natriumacetat?

Auf 3 Moleküle kristallisiertes Natriumacetat verwendet man 2 Moleküle Schwefelsäure.



$$x = 96,02 \text{ g H}_2 \text{ SO}_4$$

$$98 : 100 = 96,02 : x$$

$$x = 98 \text{ g 98prozentige Schwefelsäure.}$$

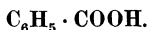
2. Wieviel 30prozentige Essigsäure erhält man von 200 g kristallisiertem Natriumacetat?

1 Molekül kristallisiertes Natriumacetat entspricht 1 Molekül Essigsäure.

$$\begin{array}{rcl} \text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O} & \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 & \\ 136,14 & : & 60,04 = 200 : x \\ x = 88,1 \text{ g Essigsäure} & & \\ 30 : 100 = 88,1 : x & & \\ x = 293 \text{ g 30prozentige Essigsäure.} & & \end{array}$$

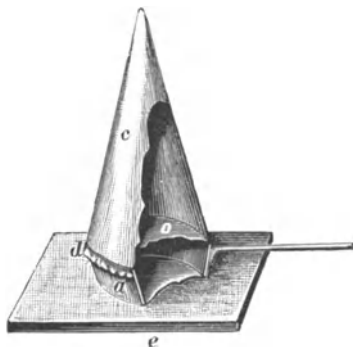
### Acidum benzoicum.

*Flores Benzoes. Benzoesäure.*



Molekulargewicht = 122,06.

**Darstellung.** Eine beliebige Menge Siam-Benzoeharz in sortis oder in massis zerreibe man, entferne die Rinden und Holzstückchen durch Auslesen, trockne das Pulver aus und prüfe es, ob es Zimmtsäure enthält. Zu diesem Zwecke erwärme man 5 g des Harzpulvers mit einer Lösung von 1,3 g Natriumkarbonat in 15 g Wasser einige Stunden auf 40° bis 50°, filtriere nach dem Erkalten, säure das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an und wasche die ausgeschiedene Benzoesäure gut aus, worauf man sie mit einer konzentrierten Kaliumpermanganatlösung in einem Probierrohre zusammenbringt, letzteres lose verschließt und im Wasserbade einige Zeit erwärmt. Nach dem Erkalten darf beim Öffnen des Probierrohres kein Geruch nach Bittermandelöl auftreten.



Figur 4.

Hat sich das Benzoeharz als zimmtsäurefrei erwiesen, so breite man das gepulverte Harz 2 bis 3 cm hoch auf den Boden eines etwa 20 cm weiten, eisernen Schälchens aus, bedecke das Schälchen mit dünnem Filtrierpapier, klebe letzteres an den Rand des Schälchens mittels Stärkekleister fest und durchbohere es mit vielen Nadelstichen. Über den Rand des Schälchens stülpe man eine aus

festem Papier geklebte Düte und befestige diese mit einem Bindfaden. Dann setze man das Schälchen auf ein Sandbad, umgebe dasselbe 2 bis 3 cm hoch mit Sand und erwärme das Sandbad 5 bis 6 Stunden mit der Vorsicht, daß die Temperatur nicht über 180° steigt. Man stelle deshalb ein Thermometer in das Sandbad. Nach dieser Zeit entferne man vorsichtig die Düte, bringe die Kristalle mittels einer Federfahne aus der Düte und hebe sie in einem vor Licht geschützten Glase auf.

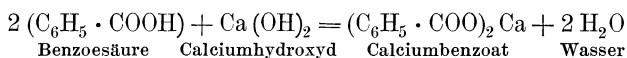
Macht man auf diese Weise mehrere Sublimationen nacheinander, so mische man die erhaltene Benzoesäure sorgfältig miteinander, um ein gleichmäßiges Präparat zu erhalten.

**Vorgang.** Die Benzoesäure ist im Benzoeharz zum größten Teile in freiem Zustand enthalten und zwar zu 10 bis 19 Prozent. Doch erhält man durch Sublimation bei niedriger Temperatur nur etwa  $\frac{2}{3}$  des Gehaltes. Außerdem findet sich die Benzoesäure in geringerer Menge in Perubalsam, Tolubalsam, Storax und in mehreren anderen Harzen. Nur die durch Sublimation aus Benzoeharz gewonnene Benzoesäure ist officinell. Dieselbe stellt keine reine Säure dar, sondern enthält auch noch flüchtige Riechstoffe und empyreumatische Destillationsprodukte des Benzoeharzes, weshalb dieselbe nach einiger Zeit eine gelbliche bis bräunlichgelbe Farbe annimmt.

Die Formel der Benzoesäure leitet sich ab von Benzol,  $C_6H_6$ , in welchem 1 Wasserstoffatom durch 1 Carboxylgruppe COOH ersetzt ist, und besitzt daher die Formel  $C_6H_5 \cdot COOH$ . Sie ist eine einbasische Säure.

Die Benzoesäure läßt sich auch auf nassem Wege aus Benzoesäure, sodann aus Pferde- oder Kuhharn, und auf künstlichem, synthetischen Wege aus Phthalsäure oder Toluol gewinnen. Alle auf diese Weise dargestellte Benzoesäure darf aber zu medizinischen Zwecken keine Anwendung finden.

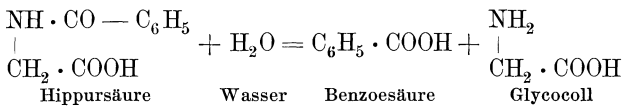
Auf nassem Wege stellt man die Benzoesäure aus dem Benzoeharz dar, indem man das gepulverte Harz mit Calciumhydroxyd und Wasser kocht, wobei Calciumbenzoat in Lösung geht. Wird das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, so scheidet sich Benzoesäure aus, welche aus siedendem Wasser umkristallisiert wird.



Die auf nassem Wege dargestellte Benzoesäure unterscheidet sich von der officinellen dadurch, daß ihr das Aroma der sublimierten

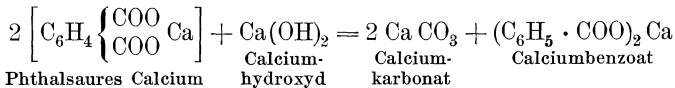
Säure mangelt, daß sie Kaliumpermanganatlösung nicht reduziert, daß sie in Kalilauge gelöst durch Eisenchloridlösung karmesinrot statt rotbraun gefällt wird, und daß sie sich in Ammoniakflüssigkeit klar und farblos, statt mit bräunlicher Farbe auflöst.

Aus Pferde- oder Kuhharn läßt sich die Benzoesäure gewinnen, indem man denselben faulen läßt, wobei die in dem Harn enthaltene Hippursäure (Benzoylamidoessigsäure) sich unter Aufnahme von Wasser in Benzoesäure und Glycocoll (Amidoessigsäure) spaltet. Die Benzoesäure wird darauf an Kalk gebunden und das gebildete Calciumbenzoat mit Salzsäure zerlegt.



Die aus Harn dargestellte Benzoesäure besitzt einen urinösen Geruch und entwickelt mit Natronlauge erhitzt, Ammoniak. Gegen Reagentien verhält sie sich wie die auf nassem Wege aus Harz dargestellte Säure.

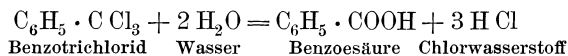
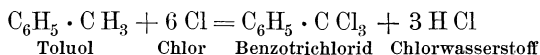
Benzoesäure aus Phthalsäure. Wird Naphthalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  durch Salpetersäure oxydiert, so bildet sich Phthalsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{Bmatrix}$ . Wird diese mit Calciumhydroxyd gesättigt, so bildet sich phthalsaures Calcium  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{Bmatrix} \text{Ca}$ . Erhitzt man letzteres mit Calciumhydroxyd auf  $300^\circ$  bis  $350^\circ$ , so entsteht ein Gemenge von Calciumbenzoat und Calciumkarbonat. Nachdem man ersteres aus heißem Wasser umkrystallisiert hat, wird die Benzoesäure durch Salzsäure gefällt.



Die künstliche, aus Phthalsäure gewonnene Benzoesäure verhält sich gegen Reagentien wie die auf nassem Wege aus Harz dargestellte Säure.

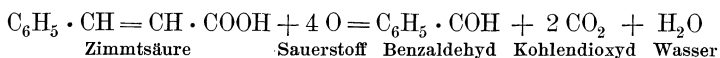
Benzoesäure aus Toluol. Leitet man in siedendes Toluol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$ , längere Zeit Chlor ein, so bildet sich Benzotrichlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_3$ , und geringe Mengen von gechlorten Benzotrichloriden, welche auch im Benzolkern Chlor enthalten, wie z. B.:  $\text{C}_6\text{H}_4 \text{Cl} \cdot \text{CCl}_3$ . Wird Benzotrichlorid mit Wasser auf  $140^\circ$  bis  $150^\circ$  erhitzt, so zerfällt es in Benzoesäure und Chlorwasserstoff, während aus den

gechlorten Benzotrichloriden gechlorte Benzoessäuren entstehen, die sich von der Benzoessäure durch Kristallisation nicht trennen lassen.



Die aus Toluol gewonnene Benzoessäure ist aus oben angegebenem Grunde chlorhaltig.

Die Benzoessäure wird aus Siam-Benzoessäure dargestellt, weil dieselbe meist zimmtsäurefrei ist, während die Penang- und Sumatra-Benzoessäure stets Zimmtsäure enthält und die aus letzterer dargestellte Benzoessäure Zimmtsäure enthält. Um das Benzoeharz auf Zimmtsäuregehalt zu untersuchen, digeriert man das gepulverte Harz mit einer Lösung von Natriumkarbonat, wobei benzoesaures und event. zimmtsaures Natrium in Lösung geht. Wird das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so scheidet sich Benzoessäure event. mit Zimmtsäure aus. Erwärmt man eine zimmtsäurehaltige Benzoessäure mit einer konzentrierten Kaliumpermanganatlösung, so wird die Zimmtsäure unter Freiwerden von Kohlendioxyd zu Benzaldehyd (Bittermandelöl) oxydiert.



**Aufbewahrung.** Da die Benzoessäure sehr flüchtig ist und sich am Lichte gelblich oder bräunlich färbt, so muß dieselbe in einem gut verschlossenen Glase, vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Die Benzoessäure stellt weißliche, später gelbliche bis bräunlichgelbe Blättchen oder nadelförmige Kristalle von seidenartigem Glanze, benzoartigem und zugleich brenzlichem, jedoch weder brandigem noch harnartigem Geruche dar. Sie ist in etwa 370 Teilen kaltem, reichlich in siedendem Wasser löslich. Auch in Weingeist, Äther und Chloroform ist sie löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig.

**Prüfung.** Versetzt man siedendes Wasser mit überschüssiger Benzoessäure, so schmilzt der Überschuß zu einer gelblichen bis bräunlichen Flüssigkeit am Boden des Gefäßes. (Künstliche Benzoessäure schmilzt nicht.)

Die mittels Kalilauge hergestellte Lösung von Benzoessäure wird durch Eisenchloridlösung rotbraun gefällt, indem sich Ferribenzoat



gemischt mit empyreumatischen Stoffen ausscheidet. (Harn-Benzoesäure und künstliche Benzoesäure wird karmesinfarben gefällt.)

Mit konzentrierter Kaliumpermanganatlösung erwärmt, entwickelt sich kein Bittermandelölgeruch, was bei der aus Penang- oder Sumatra-Benzoeharz dargestellten Säure der Fall ist, weil diese Zimmtsäure enthalten (siehe beim Vorgang).

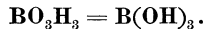
Mit Ammoniakflüssigkeit gibt die Benzoesäure eine gelbe bis bräunliche, trübe Lösung, weil sie empyreumatische Stoffe enthält. (Harn-Benzoesäure und künstliche Benzoesäure löst sich klar und farblos.)

Wird aus der ammoniakalischen Lösung die Benzoesäure mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, und diese Mischung mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, so entfärbt sie sich nach 4 Stunden vollständig, weil die sublimierte Säure flüchtige Riechstoffe des Benzoecharzes und brenzliche Stoffe enthält. (Künstliche Benzoesäure reduziert Kaliumpermanganatlösung nicht.)

Wird Benzoesäure mit Calciumkarbonat geglüht, so wird erstere verbrannt. Sind gechlorte Benzoesäuren, wie z. B. Monochlorbenzoesäure,  $C_6H_4Cl \cdot COOH$ , vorhanden, wie dieses bei der aus Toluol dargestellten Benzoesäure der Fall ist (siehe Vorgang), so werden auch diese Verbindungen beim Glühen zersetzt und das Chlor wird vom Calcium gebunden. Wird der Glührückstand in Salpetersäure gelöst und das verdünnte Filtrat mit Silbernitratlösung versetzt, so entsteht eine Fällung von Silberchlorid.

### **Acidum boricum.**

*Acidum boracicum. Borsäure.*



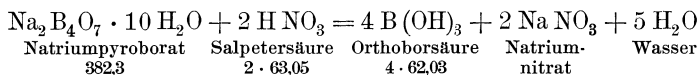
Molekulargewicht = 62,03.

**Darstellung.** 100 g Borax löse man in 300 g kochend heißem Wasser, filtriere heiß und ersetze das Filtrat noch warm mit 60 g eisenfreier, 56 prozentiger Salpetersäure (1,35 spezifisches Gewicht) unter Umrühren. Nachdem man einen Tag an einem kühlen Orte stehen gelassen, sammle man die ausgeschiedenen Kristalle auf einem leinenen Kolatorium, presse aus und löse die Kristalle nochmals in 200 g kochend heißem Wasser, worauf man kristallisieren läßt. Die Kristalle sammle man auf einem lose verstopften Trichter, lasse die Mutterlauge gut abtropfen, drücke die Kristalle etwas zusammen.

wasche mit Wasser nach und trockne, auf Papier ausgebreitet, bei gelinder Wärme.

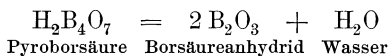
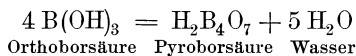
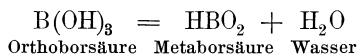
Die Ausbeute beträgt gegen 50 g.

**Vorgang.** Der Borax stellt das Natriumsalz der Pyroborsäure (Tetraborsäure),  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , dar. Er kristallisiert mit 10 Molekülen Kristallwasser und besitzt daher die Formel  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . Wird eine heiß gesättigte Lösung von Borax mit Salpetersäure versetzt, so scheidet sich Orthoborsäure,  $\text{B}(\text{OH})_3$ , aus und Natriumnitrat ist in Lösung.



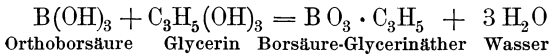
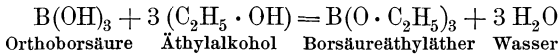
**Eigenschaften.** Die Orthoborsäure stellt farblose, glänzende, schuppenförmige, fettig anzufühlende Kristalle dar, welche sich in 25 Teilen kaltem, schneller in 3 Teilen siedendem Wasser und in 15 Teilen Weingeist, auch in Glycerin lösen; beim Erhitzen bläht sie sich auf, schmilzt und erstarrt beim Erkalten zu einer glasartigen Masse.

Beim Erhitzen auf  $100^\circ$  verwandelt sich die Orthoborsäure unter Abgabe von Wasser in die pulverförmige Metaborsäure; bei  $140^\circ$  bis  $160^\circ$  schmilzt sie unter Bildung von Pyroborsäure (Tetraborsäure), indem 4 Moleküle Orthoborsäure 5 Moleküle Wasser abgeben. Beim Glühen geht die Meta- und die Pyroborsäure unter Abgabe von sämtlichem Wasser in Borsäureanhydrid über.



Versetzt man die Lösung der Borsäure (1 = 50) mit einigen Tropfen Salzsäure und taucht Kurkumapapier ein, so wird letzteres beim Eintrocknen braunrot; die Färbung geht beim Besprengen mit Ammoniakflüssigkeit in blauschwarz über.

Eine Lösung von Borsäure in Weingeist (1 = 16) oder in Glycerin (1 = 40) verbrennt beim Anzünden mit grünesäumter Flamme. Diese Grünfärbung der Flamme beruht auf der Bildung von Borsäureäthyläther bezw. Borsäure-Glycerinäther.

**Prüfung.**

**1.** Man löse 2 g Borsäure in 98 g Wasser und versetze je 10 ccm der Lösung

- a) mit Schwefelwasserstoffwasser,
- b) mit Baryumnitratlösung,
- c) mit Silbernitratlösung,
- d) mit Ammoniumoxalatlösung,
- e) mit Ammoniakflüssigkeit und Natriumphosphatlösung;

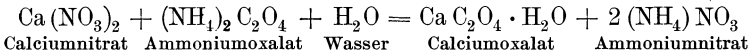
es darf in keinem Falle eine Veränderung entstehen.

ad a) Schwermetalle, wie Kupfer, Blei, erzeugen eine dunkle Fällung von Metallsulfid.

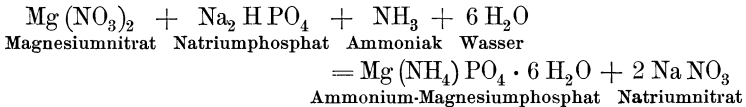
ad b) Schwefelsäure oder Sulfate werden weiß als Baryumsulfat gefällt.

ad b) Chloride geben eine weiße Fällung von Silberchlorid.

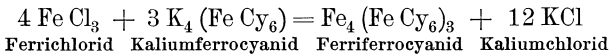
ad d) Calciumsalze werden weiß gefällt als Calciumoxalat.



ad e) Magnesiumsalze geben eine weiße Fällung von Ammoniummagnesiumphosphat.



**2.** 50 ccm obiger wässriger Lösung versetze man mit einigen Tropfen Salzsäure und mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung; es darf nicht sofort eine Bläuung entstehen. Letzteres würde einen zu großen Gehalt an Eisen anzeigen, indem sich Ferriferrocyanid (Berlinerblau) bildet.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

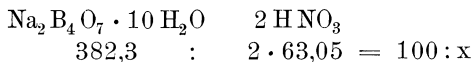
Molekulargewicht des kristallisierten Borax = 382,3.

Molekulargewicht der Salpetersäure = 63,05.

Molekulargewicht der Borsäure = 62,03.

1. Wieviel 56prozentige Salpetersäure braucht man zur Zersetzung von 100 g Borax?

1 Molekül Borax braucht 2 Moleküle Salpetersäure zur Zersetzung.



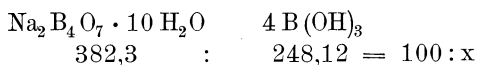
$$x = 32,98 \text{ g HNO}_3$$

$$56 : 100 = 32,98 : x$$

$$x = 58,9 \text{ g 56prozentige Salpetersäure.}$$

2. Wieviel Borsäure erhält man von 100 g Borax?

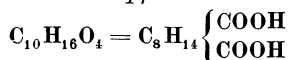
1 Molekül Borax entspricht 4 Molekülen Borsäure.



$$x = 64,9 \text{ g B(OH)}_3.$$

### Acidum camphoricum.

*Kampfersäure.*



Molekulargewicht = 200,16.

**Darstellung.** Man stelle sich zuerst 800 g Salpetersäure von 1,27 spezifischem Gewichte her, indem man rohe Salpetersäure von 1,380 bis 1,400 spezifischem Gewichte mit Wasser verdünnt. Erstere Säure enthält 43 Prozent, letzere 61 bis 65 Prozent Salpetersäure. 800 g 43prozentige Säure enthält  $8 \times 43 = 344$  g Salpetersäure. Diese Menge Salpetersäure ist in 61 bis 65prozentiger Säure enthalten:

$$\frac{344 \cdot 100}{61} = 564 \text{ g}$$

$$\frac{344 \cdot 100}{65} = 529 \text{ g}$$

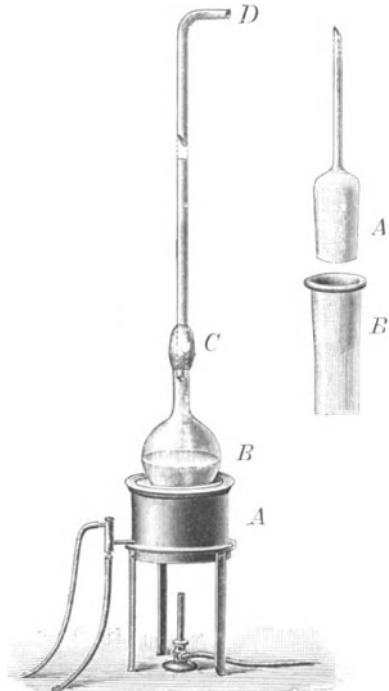
Es sind daher 564 bzw. 529 g der stärkeren Säure mit 236 bzw. 271 g Wasser zu verdünnen, um 800 g Säure von 1,27 spezifischem Gewichte zu erhalten. Diese Säure bringe man in einen Glaskolben mit langem Halse von etwa  $1\frac{1}{2}$  Liter Inhalt. setze 50 g gepulverten Kampfer zu, kette in die Öffnung des Kolbens mittels Gips eine Glasröhre von etwa  $1\frac{1}{2}$  m Länge und etwa

1 cm Weite ein, welche oben rechtwinklig umgebogen ist. Den Glaskolben setze man auf ein Wasserbad und erhitze zum lebhaften Sieden des Wassers. Die Operation ist im Freien oder unter einem guten Abzug vorzunehmen, da sich reichlich Dämpfe von Stickstoffdioxid entwickeln. Die lange Glasröhre dient als Rückflußkühler für die verdampfende Salpetersäure. Die Oxydation ist beendet, und daher das Erhitzen zu unterbrechen, sobald sich in der Glasröhre nur mehr fast farblose Dämpfe zeigen.

Man lasse nun den Kolben erkalten und bringe die Kristalle nebst Flüssigkeit auf einen Trichter, dessen Öffnung lose mit Glaswolle verstopft ist. Die ablaufende Flüssigkeit destilliere man bis auf  $\frac{1}{5}$ , um noch weitere Kristalle zu erhalten, und vereinige diese mit den zuerst erhaltenen.

Zur Reinigung der rohen Kampfersäure übergieße man die Kristalle in einer Porzellanschale mit der fünffachen Menge Wasser und setze so lange Natriumkarbonatlösung zu, bis die Flüssigkeit selbst nach längerer Zeit noch alkalisch reagiert. Die Flüssigkeit lasse man einige Tage an einem kühlen Orte stehen, filtriere sie dann durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter, auf welchem der unoxydierte

Kampfer zurückbleibt, und versetze das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure, worauf man das Gemisch 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen läßt. Die abgeschiedenen Kristalle bringe man auf einen mit Glaswolle lose verschlossenen Trichter, und wasche sie mit kaltem Wasser ab, bis das ablaufende Wasser durch Silbernitratlösung nur noch schwach getrübt wird. Sollten die Kristalle etwas gelblich gefärbt sein, so löse man sie in der zehnfachen Menge siedenden Wassers unter Zusatz von frischgeglühter Tierkohle,



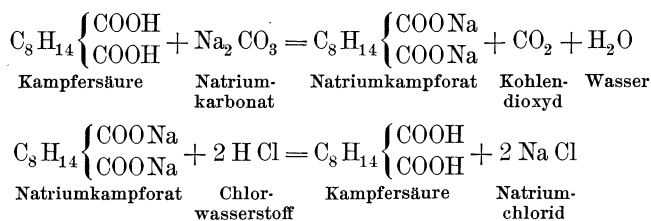
Figur 5.

filtriere noch heiß und lasse unter Umrühren kristallisieren. Sind die Kristalle rein weiß, so lasse man die Tierkohle weg. Nach dem Erkalten sammle man die Kristalle wiederum auf einen Trichter, wasche sie mit Wasser ab und trockne sie, auf Fließpapier dünn ausgebreitet, an der Luft.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 20 g.

**Vorgang.** Wird Kampfer mit Salpetersäure erhitzt, so wird derselbe zu Kampfersäure,  $C_{10}H_{16}O_4$ , oxydiert und es entweichen rote Dämpfe von Stickstoffdioxid. Auch kleine Mengen von Kampforonsäure,  $C_9H_{14}O_6$ , werden durch weitere Oxydation der Kampfersäure gebildet, welche in der Mutterlauge bleiben, aus welcher die Kampfersäure kristallisiert.

Um die Kristalle der rohen Kampfersäure von anhängendem Kampfer zu befreien, neutralisiert man sie mit Natriumkarbonat. Es geht Natriumkampforat in Lösung und aus dieser wird die Kampfersäure durch Salzsäure ausgeschieden.



**Eigenschaften.** Die Kampfersäure stellt farb- und geruchlose Kristallblättchen dar, die sich in 8 Teilen siedendem und in ungefähr 150 Teilen kaltem Wasser, leicht in Weingeist und in Äther, schwerer in Chloroform lösen. Die Lösungen röten blaues Lackmuspapier. Schmelzpunkt:  $186^\circ$ .

#### Prüfung.

1. Man schüttele 0,2 g Kampfersäure mit 30 ccm Wasser, filtriere und versetze die kalt gesättigte Lösung

- a) mit Silbernitratlösung,
- b) mit Baryumnitratlösung;

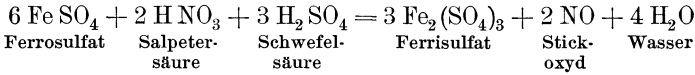
es darf keine Veränderung entstehen.

ad a) Salzsäure erzeugt eine weiße Fällung von Silberchlorid.

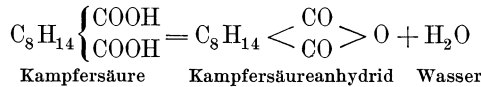
ad b) Schwefelsäure wird weiß gefällt als Baryumsulfat.

c) 2 ccm der Lösung mische man mit 2 ccm Schwefelsäure und überschichte sie mit 1 ccm Ferrosulfatlösung; es darf sich keine

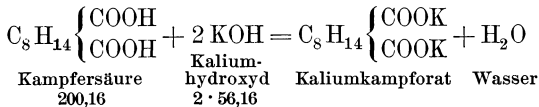
gefärbte Zone bilden. Bei Gegenwart von Salpetersäure oxydiert diese einen Teil Ferrosulfat zu Ferrisulfat, wird dadurch zu Stickoxyd, das sich mit einem anderen Teil Ferrosulfat zu der braunen Verbindung  $\text{Fe SO}_4 \cdot \text{NO}$  vereinigt.



2. Wird Kampfersäure stark erhitzt, so entwickeln sich weiße Dämpfe von Kampfersäureanhydrid und verflüchtigt sich vollkommen.



3. Zum Neutralisieren von 1 g getrockneter Kampfersäure sollen 10 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein. Es bildet Kaliumkampforat und Wasser.



Normal-Kalilauge		Kaliumhydroxyd
1000 ccm	enthalten	56,16 g
1 ccm	enthält	0,05616 g
		Kampfersäure
1 ccm	sättigt	$\frac{0,20016}{2} = 0,10008 \text{ g}$
10 ccm	sättigen	1,0008 g.

Es ist daher eine vollkommen reine Kampfersäure gefordert.

### Acidum chromicum.

*Chromsäure.*

**Cr O<sub>3</sub>.**

Molekulargewicht = 100,1.

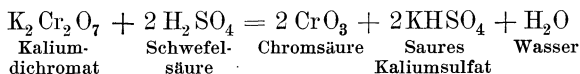
**Darstellung.** Man gieße 290 g konzentrierte Schwefelsäure in langsamen Ströme unter Umrühren in 170 g Wasser, füge 100 g gepulvertes Kaliumdichromat zu und erwärme, bis letzteres sich aufgelöst hat, worauf man 12 Stunden an einem kühlen Orte stehen läßt. Es scheiden sich Kristalle von saurem Kaliumsulfat aus, von denen man die Mutterlauge abgießt. Letzere erwärme man

auf 80° bis 90° und setze unter Umrühren langsam und vorsichtig 90 g konzentrierte Schwefelsäure zu und hierauf so viel Wasser, daß sich die ausgeschiedene Chromsäure gerade wieder löst. Man lasse nun 12 Stunden an einem kühlen Orte stehen, gieße die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Kristallen ab und dampfe die Flüssigkeit zur weiteren Kristallisation ein. Die Kristalle sammle man auf einen Trichter, der mit Glaswolle lose verschlossen ist, bedecke den Trichter mit einer Glasplatte und lasse die Flüssigkeit gut abtropfen, worauf man die Kristalle auf eine poröse Tonplatte oder auf einen reinen Dachziegel ausbreitet, um sie von der noch anhängenden Flüssigkeit zu befreien. Über die Tonplatte oder den Dachziegel stürze man eine Glasglocke, damit die Kristalle aus der Luft keine Feuchtigkeit anziehen können.

Nachdem die Kristalle möglichst trocken geworden, bringe man sie wiederum auf einen Trichter und wasche sie mit wenig konzentrierter Salpetersäure, die aber keine Untersalpetersäure enthalten darf, ab. Zur Verjagung der Salpetersäure erhitze man die Kristalle in einer Porzellanschale auf 60° bis 80°.

Sollten die Kristalle noch Schwefelsäure enthalten, so löse man sie in 3 Teilen Wasser und setze etwas Baryumchromat zu, worauf man durch Glaswolle filtriert und die Flüssigkeit durch Eindampfen zur Kristallisation bringt. Die Kristalle trockne man auf einer porösen Tonplatte ausgebreitet, über welche eine Glasglocke gestürzt ist.

**Vorgang.** Wird eine Lösung von Kaliumdichromat mit einem großen Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so geht Chromsäure in Lösung und saures Kaliumsulfat kristallisiert beim Erkalten heraus.

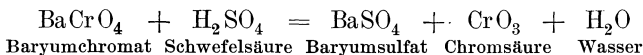


Wird die Lösung nochmals mit Schwefelsäure versetzt, so wird Chromsäure kristallinisch abgeschieden, weil die Schwefelsäure wasserentziehend wirkt.

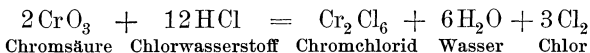
Der Chromsäure haftet Schwefelsäure stark an, und letztere entfernt man, indem man die getrockneten Kristalle mit etwas Salpetersäure abwäscht. Die Salpetersäure darf aber keine Untersalpetersäure enthalten, weil in diesem Falle die Chromsäure oxydierend wirkt und zu Chromoxyd reduziert wird.



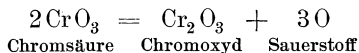
Der Zusatz an Baryumchromat bezweckt, die Schwefelsäure vollständig zu entfernen; sie wird nämlich als Baryumsulfat gefällt und Chromsäure geht in Lösung.



**Eigenschaften.** Die Chromsäure ist ein Anhydrid und sollte eigentlich als Chromsäureanhydrid oder Chromtrioxyd bezeichnet werden. Die Chromsäure,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , ist in trockenem Zustand nicht bekannt, da sie sogleich in Wasser und Chromtrioxyd zerfällt. Letzteres stellt dunkelrotbraune, stahlglänzende, in Wasser leicht lösliche Kristalle dar, welche beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor entwickeln unter Bildung von Chromchlorid.

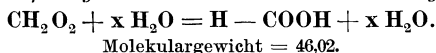


**Prüfung.** Die wässrige, mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Chromsäure soll durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden. Der Zusatz von Salzsäure bezweckt die Ausscheidung von Baryumchromat zu verhindern. Ist Schwefelsäure zugegen, so scheidet sich Baryumsulfat aus. Der nach dem Glühen von 0,2 g Chromsäure verbleibende Rückstand (Chromoxyd) soll an Wasser nichts abgeben (Kaliumdichromat).



### Acidum formicicum.

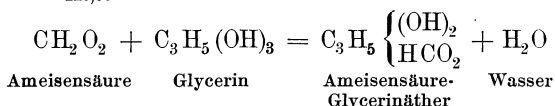
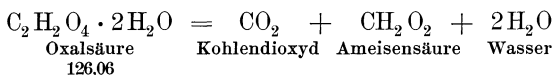
*Acidum formylicum. Ameisensäure. Formylsäure.*



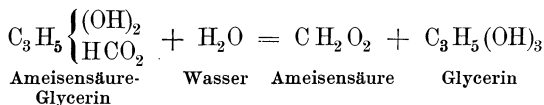
**Darstellung.** 75 g Glycerin und 75 g zerriebene kristallisierte Oxalsäure bringe man in eine ca. 300 ccm fassende tubulierte Retorte, verbinde dieselbe mit einem Liebig'schen Kühler und setze sie in ein Sandbad, das man langsam erwärmt (s. Fig. 3, S. 8). Bei 75° beginnt Entwicklung von Kohlendioxyd und bei 90° destilliert Ameisensäure über. Sobald die Kohlendioxydentwicklung nachgelassen, bringe man durch den Tubulus der Retorte wiederum 75 g zerriebene, kristallisierte Oxalsäure in die Retorte, worauf man wiederum erhitzt, bis die Kohlendioxydentwicklung nachläßt. Man kann nun wiederum Oxalsäure in die Retorte bringen, oder man mäßige das Erhitzen, damit sich keine Zersetzungsprodukte wie Akrolein und

Allylalkohol bilden, welche das Destillat verunreinigen. Es kann nochmals Oxalsäure zugesetzt werden, weil eine geringe Menge von Glycerin eine größere Menge von Oxalsäure in Ameisensäure verwandeln kann. Da das Destillat meist etwas Oxalsäure enthält, welche das Kohlendioxyd in die Vorlage herübergerissen hat, so rektifiziere man das Destillat. Dasselbe wird 50 bis 54 Prozent Ameisensäure enthalten und ist mit Wasser auf das spezifische Gewicht von 1,060 bis 1,063 zu bringen.

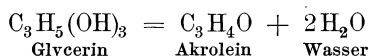
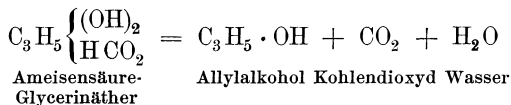
**Vorgang.** Wird Glycerin und Oxalsäure zusammen erwärmt, so zerfällt letztere in Ameisensäure und Kohlendioxyd, welches entweicht, während sich die Ameisensäure mit dem Glycerin zu Glycerinmonoformiat (Ameisensäure-Glycerinäther) unter Bildung von Wasser vereinigt.



Der Ameisensäure-Glycerinäther zerfällt mit dem gebildeten Wasser sogleich in Ameisensäure, welche überdestilliert, und in Glycerin, das nun eine neue Menge Oxalsäure in Ameisensäure verwandeln kann, die sich mit Glycerin wieder zu Ameisensäure-Glycerinäther verbindet u. s. w.



Wird der Rückstand, wenn keine freie Oxalsäure mehr zugegen ist, stärker erhitzt, so zerfällt der Ameisensäure-Glycerinäther in Kohlendioxyd, Wasser und Allylalkohol; auch kann das Glycerin in Wasser und Akrolein gespalten werden.



150 g kristallisierte Oxalsäure liefern ca. 200 g 25prozentige Ameisensäure.

**Eigenschaften.** Die Ameisensäure ist eine einbasische Säure, weil sie nur eine Carboxylgruppe enthält, nämlich  $\text{H} - \text{COOH}$ . Dieser Formel entsprechend heißt sie auch Hydrokarbonsäure.

Die verdünnte Ameisensäure stellt eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit dar, welche stechend, nicht brenzlich riecht und stark sauer schmeckt.

100 Teile enthalten 24 bis 25 Teile Ameisensäure. Spezifisches Gewicht: 1,060 bis 1,063.

Beim Vermischen mit Bleiessig bildet sich ein weißer, kristallinischer Niederschlag von Bleiformiat. Die mit Wasser verdünnte Ameisensäure gibt, mit gelbem Quecksilberoxyd gesättigt, eine klare Lösung von Mercuriformiat,  $\text{Hg}(\text{CHO}_2)_2$ , welches sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd in weißes Mercuriformiat,  $\text{Hg}_2(\text{CHO}_2)_2$ , verwandelt; bei stärkerem Erhitzen zerfällt letzteres in metallisches Quecksilber, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd.

#### Prüfung.

**1.** Ameisensäure soll nach dem Neutralisieren mit Kalilauge, wobei sich Kaliumformiat bildet, nicht stechend oder brenzlich riechen. Letzteres würde Allylalkohol, Akrolein (siehe beim Vorgang) oder empyreumatische Stoffe anzeigen.

**2.** Man löst 5 g Ameisensäure in 25 g Wasser und versetze die Lösung

a) mit Silbernitratlösung,

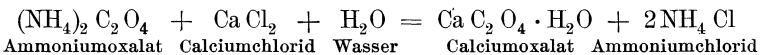
b) nach dem Neutralisieren mit Ammoniakflüssigkeit mit Calciumchloridlösung und

c) mit Schwefelwasserstoffwasser;

es darf keine Veränderung entstehen.

ad a) Salzsäure erzeugt eine weiße Fällung von Silberchlorid.

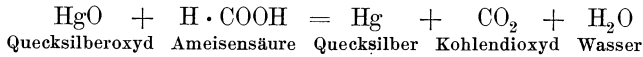
ad b) Oxalsäure wird als Calciumoxalat gefällt.



ad c) Metalle, wie Kupfer, Blei, werden dunkel gefällt als Metallsulfid.

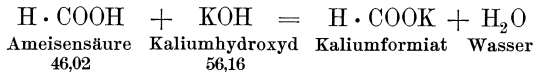
**3.** Man löse 1 ccm Ameisensäure in 5 ccm Wasser, erwärme mit 1,5 g gelbem Quecksilberoxyd unter wiederholtem Umschütteln im Wasserbade so lange, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, und filtriere. Das Filtrat muß neutral reagieren, da die

Ameisensäure unter Abscheidung von Quecksilber zu Kohlendioxyd und Wasser wird.



Ist Essigsäure zugegen, so geht Mercuriacetat,  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , in Lösung und diese Lösung reagiert sauer.

4. Zum Neutralisieren von 5 ccm Ameisensäure sollen 28 bis 29 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein. Es bildet sich Kaliumformiat.



1 Molekül Kaliumhydroxyd = 56,16 sättigt 1 Molekül Ameisensäure = 46,02.

1 ccm Normal-Kalilauge enthält 0,05616 g Kaliumhydroxyd und sättigt 0,04602 g Ameisensäure, 28 bis 29 ccm sättigen 1,28856 bis 1,33458 g Ameisensäure.

Der Gehalt an Gewichtsprozenten berechnet sich (siehe bei Acidum aceticum dilutum):

$$\frac{1,28856 \text{ bis } 1,33458 \times 20}{1,060 \text{ bis } 1,063} = 24,31 \text{ bis } 25,1 \text{ Prozent Ameisensäure.}$$

#### Stöchiometrische Berechnung.

Molekulargewicht der kristallisierten Oxalsäure = 126,06.

Molekulargewicht der Ameisensäure = 46,02.

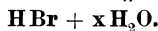
Wieviel 25prozentige Ameisensäure liefern 150 g Oxalsäure?  
1 Molekül Oxalsäure entspricht 1 Molekül Ameisensäure.

$$\begin{array}{ccc} \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} & & \text{CH}_2\text{O}_2 \\ 126,06 & : & 46,02 = 150 : x \\ x = 54,7 \text{ g} & & \text{CH}_2\text{O}_2. \end{array}$$

Diese Menge Ameisensäure entspricht einer 25prozentigen Säure:  $4 \times 54,7 = 218,8 \text{ g.}$

### Acidum hydrobromicum.

*Bromwasserstoffsäure.*

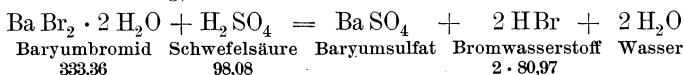


**Darstellung.** 15 g Schwefelsäure lasse man in dünnem Strahle langsam unter Umrühren in 30 g Wasser laufen und bringe dieses Gemisch in eine Lösung von 50 g kristallisiertem Baryumbromid

in 100 g Wasser unter Umrühren. Den entstandenen Niederschlag sammle man auf einem Filter, wasche mit 30 g Wasser aus und bringe die gesamte Flüssigkeit in einen Kolben, den man auf ein Sandbad stellt. Den Kolben verbinde man mit einem Liebig'schen Kühler und destilliere. Bis 120° destilliert eine verdünnte Bromwasserstoffsäure, über 120° eine konzentriertere. Erstere sammle man besonders und benutze sie, letztere auf das spezifische Gewicht von 1,208 zu bringen.

Die Ausbeute beträgt gegen 90 g.

**Vorgang.** Wird eine Lösung von Baryumbromid mit Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich Baryumsulfat aus und Bromwasserstoff ist in Lösung, welcher destilliert wird.



**Eigenschaften.** Die Bromwasserstoffsäure stellt eine klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit dar. 100 Teile enthalten 25 Teile Bromwasserstoff. Spezifisches Gewicht: 1,208. Chloroform färbt sich mit Bromwasserstoffsäure, welche mit Chlorwasser versetzt ist, braungelb, indem das freigemachte Brom sich in Chloroform löst. Mit Silbernitratlösung gibt sie einen gelblichweißen, in Ammoniakflüssigkeit wenig löslichen Niederschlag von Silberbromid.

#### Prüfung.

1. Man verdünne 4 ccm Bromwasserstoffsäure mit 20 ccm Wasser, neutralisiere nahezu mit Ammoniakflüssigkeit, wobei sich Ammoniumbromid bildet, und versetze je die Hälfte

a) mit Schwefelwasserstoffwasser,

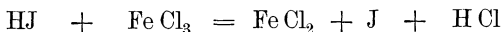
b) mit Baryumnitratlösung;

es darf keine Veränderung entstehen.

ad a) Metalle geben eine dunkle Fällung von Metallsulfid.

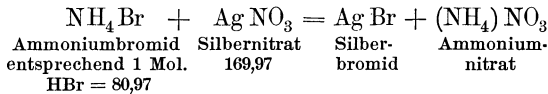
ad b) Schwefelsäure erzeugt eine weiße Fällung von Baryumsulfat.

2. Beim Schütteln mit der gleichen Raummenge Chloroform soll sich dieses weder gelb, noch nach vorherigem Zusatz eines Tropfens Ferrichloridlösung, violett färben. — Freies Brom löst sich in Chloroform mit gelber Farbe. Ist Jodwasserstoff zugegen, so macht das Ferrichlorid das Jod frei unter Bildung von Ferrochlorid; das Jod löst sich in Chloroform mit violetter Farbe.



Jodwasserstoff Ferrichlorid Ferrochlorid Jod Chlorwasserstoff

3. 10 ccm einer Mischung aus Bromwasserstoffsäure und Wasser (3 g = 100 ccm) mit Ammoniakflüssigkeit genau neutralisiert, wobei sich Ammoniumbromid bildet, und mit einigen Tropfen Kaliumchromatlösung versetzt, sollen durch höchstens 9,3 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung bleibend gerötet werden. Es scheidet sich Silberbromid aus.



Zugleich scheidet das Silbernitrat aus dem Kaliumchromat rotes Silberchromat,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , aus, das aber, solange noch Ammoniumbromid in der Lösung enthalten, beim Umrühren wieder verschwindet, indem es sich damit in Ammoniumchromat und Silberbromid umsetzt. Erst wenn alles Ammoniumbromid als Silberbromid gefällt ist, bleibt das Silberchromat unzersetzt und die Flüssigkeit bleibt gerötet.

Zehntel-Normal-Silbernitratlösung		Silbernitrat
1000 ccm	enthalten	16,997 g
1 ccm	enthält	0,016997 g
		Bromwasserstoff
1 ccm	fällt	0,008097 g

10 ccm der verdünnten Bromwasserstoffsäure (3 g = 100 ccm) enthalten 0,3 g Säure, und da diese 25 Prozent Bromwasserstoff enthält, so enthalten diese  $\frac{0,3}{4} = 0,075$  g Bromwasserstoff. Diese bedürfen zur vollständigen Fällung:

$$\begin{array}{l} \text{ccm} \\ 0,008097 : 1 = 0,075 : x \\ x = 9,26 \text{ ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung.} \end{array}$$

Das Arzneibuch gestattet 9,3 ccm, also um 0,04 ccm mehr, weil es einen geringen Gehalt an Chlorwasserstoff gestattet. Da 1 Molekül Silbernitrat = 169,97 auch 1 Molekül Chlorwasserstoff = 36,46 zu fällen vermag, so fällt 1 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung 0,003646 g Chlorwasserstoff und es würden 0,075 g Chlorwasserstoff zur Fällung brauchen:

$$\begin{array}{l} \text{ccm} \\ 0,003646 : 1 = 0,075 : x \\ x = 20,6 \text{ ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung.} \end{array}$$

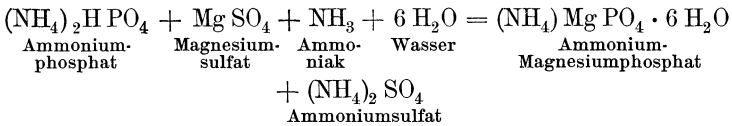
Es würde also zur Fällung von 0,075 g Chlorwasserstoff 20,6 — 9,26 = 11,34 cem Zehntel-Normal-Silbernitratlösung mehr gebraucht, als zur Fällung von 0,075 g Bromwasserstoff und dieser Mehrverbrauch zeigt 100 Prozent Chlorwasserstoff an.

Obiger, vom Arzneibuch gestatteter Mehrverbrauch von 0,04 cem entspricht daher:

$$11,34 : 100 = 0,04 : x$$

$$x = 0,35 \text{ Prozent Chlorwasserstoff.}$$

4. Man erhitze 1 cem Bromwasserstoffsäure mit 1 cem Salpetersäure zum Kochen, lasse erkalten, übersättige mit Ammoniakflüssigkeit und versetze mit Magnesiumsulfatlösung; es darf auch bei längerem Stehen keine Veränderung entstehen. — Durch das Kochen mit Salpetersäure wird etwa vorhandene phosphorige Säure in Phosphorsäure verwandelt. Diese wird vom Ammoniak als sekundäres Ammoniumphosphat gebunden, und letzteres wird durch Magnesiumsulfat und Ammoniak als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt.



5. 10 cem der mit Wasser verdünnten Bromwasserstoffsäure (1 = 10) sollen durch 0,5 cem Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden. — Sind Ferrisalze zugegen, so entsteht eine blaue Färbung von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

Formel für Ferribromid ganz analog wie bei Acidum boricum für Ferrichlorid.

6. Zum Neutralisieren von 5 cem Bromwasserstoffsäure sollen 18,7 cem Normal-Kalilauge erforderlich sein.

Normal-Kalilauge		Bromwasserstoffsäure
1 cem	sättigt	0,08097 g (siehe weiter oben).
18,7 cem	sättigen	$18,7 \times 0,08097 = 1,514139$ g.

Der Gehalt an Gewichtsprozenten berechnet sich (siehe bei Acidum aceticum dilutum):

$$\frac{1,514139 \times 20}{1,208} = 25,07 \text{ Prozent Bromwasserstoff.}$$

#### Stöchiometrische Berechnungen.

Molekulargewicht des kristallisierten Baryumbromids = 333,36.

Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,08.

Molekulargewicht des Bromwasserstoffs = 80,97.

1. Wieviel 98prozentige Schwefelsäure braucht man zur Zersetzung von 50 g Baryumbromid?

1 Molekül Baryumbromid braucht 1 Molekül Schwefelsäure.

$$\begin{array}{rcl} \text{Ba Br}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} & \text{H}_2\text{SO}_4 & \\ 333,36 & : & 98,08 = 50 : x \\ x = 14,7 \text{ g} & \text{H}_2\text{SO}_4 & \\ 98 : 100 = 14,7 : x & & \\ x = 15 \text{ g} & \text{98prozentige Schwefelsäure.} & \end{array}$$

2. Wieviel 25prozentige Bromwasserstoffsäure erhält man von 50 g Baryumbromid?

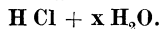
1 Molekül Baryumbromid entspricht 2 Molekülen Bromwasserstoff.

$$\begin{array}{rcl} \text{Ba Br}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} & 2 \text{H Br} & \\ 333,36 & : & 161,94 = 50 : x \\ x = 24,29 \text{ g} & \text{HBr.} & \end{array}$$

Diese Menge entspricht  $4 \times 24,29 = 97,16$  g 25prozentige Bromwasserstoffsäure.

### **Acidum hydrochloricum.**

*Chlorwasserstoffsäure. Salzsäure.*

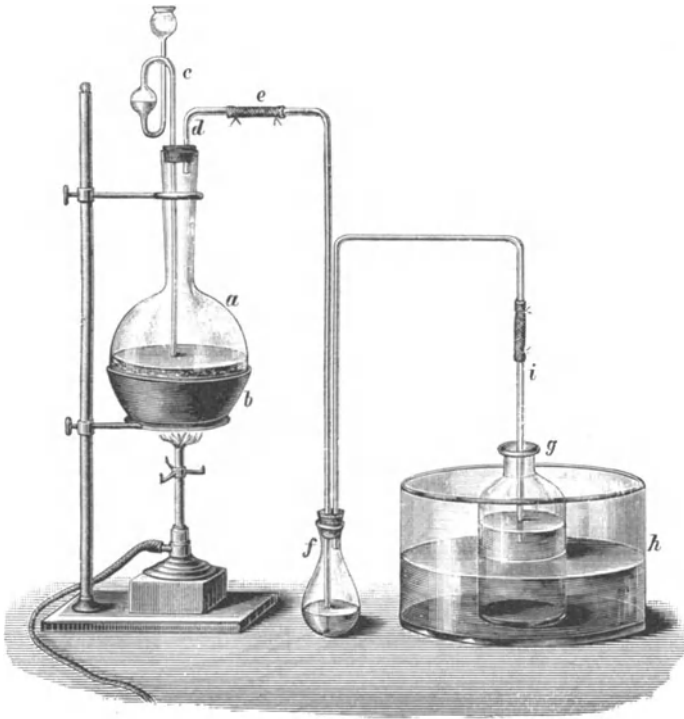


**Darstellung.** Einen Kolben von ca. 3 Liter Inhalt fülle man etwa zur Hälfte mit einer gewogenen Menge grob kristallisiertem, trockenem, weißen Kochsalz, welches frei von Arsen und Eisen ist. Den Kolben setze man auf ein Sandbad und verschließe ihn mit einem paraffinierten Korke, durch welchen 2 Öffnungen hindurchgehen. In die eine stecke man eine Weltersche Sicherheitsröhre, in die andere eine nicht zu dünne, rechtwinklig gebogene Glasröhre. Letztere verbinde man mittels einer Kautschukröhre mit einer ebenfalls rechtwinklig gebogenen Glasröhre, welche in einer kleinen, wenig Wasser enthaltenden Waschflasche unter Wasser mündet. Aus dieser führt eine Glasröhre zu dem Absorptionsgefäße, welches zu  $\frac{3}{4}$  seines Rauminhaltes mit Wasser gefüllt ist (auf 10 Teile verwendetes Kochsalz 12 Teile Wasser). Das Absorptionsgefäß stelle man in ein anderes Gefäß, in welchem sich zur Abkühlung kaltes Wasser befindet. Die Einleitungsröhre darf nur etwa 1 cm tief in das absorbierende Wasser eintauchen. Da die Flüssigkeitsmenge sich durch Absorption des Gases vermehrt, so muß das



Gefäß von Zeit zu Zeit tiefer gestellt werden, damit die Einleitungsröhre stets in gleicher Tiefe eintaucht.

Ist alles so vorbereitet, so gieße man durch die Weltersche Sicherheitsröhre auf 10 Teile Kochsalz in kleinen Portionen ein erkaltetes Gemisch von 18 Teilen Schwefelsäure und 4 Teilen Wasser. Die Schwefelsäure muß von Arsen und von Stickstoff-



Figur 6.

verbindungen frei sein. So oft eine Portion Schwefelsäure zum Kochsalz kommt, findet eine lebhaftere Entwicklung von Chlorwasserstoffgas unter Aufschäumen statt, und es ist deshalb stets nur eine kleine Menge Schwefelsäure auf einmal einzugießen, da sonst Übersteigen stattfindet. Ist alle Säure eingetragen und findet nur mehr wenig Gasentwicklung statt, so erwärme man das Sandbad gelinde, so daß eine ruhige und gleichmäßige Gasentwicklung stattfindet. Erwärmt

sich die Absorptionsflüssigkeit, so ist für gute Abkühlung Sorge zu tragen. Findet kein Schäumen mehr statt, so erwärme man stärker, bis der Inhalt des Kolbens vollständig flüssig geworden ist und unterbreche die Operation durch Aufhebung der Kautschukverbindung zwischen Waschflasche und Absorptionsgefäß, wenn sich nur mehr unregelmäßig Gasblasen zeigen, das Waschwasser sehr warm geworden ist und die Glasröhren sich stark erhitzen.

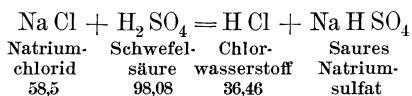
Man lasse hierauf den Kolben sich etwas abkühlen und gieße in denselben vorsichtig warmes Wasser, damit der Inhalt des Kolbens nicht zu einer Masse erstarrt, wodurch ein Zerspringen des Kolbens veranlaßt würde. Um die in der Vorlage befindliche Salzsäure auf 25 Prozent Chlorwassergehalt einzustellen, bestimme man das spezifische Gewicht derselben und ermittle aus einer Tabelle den Prozentgehalt an Chlorwasserstoff und hierauf das Gesamtgewicht der Säure. Durch Berechnung nachfolgender Gleichung erfährt man, wieviel die Säure wiegen müßte, wenn sie 25 Prozent Chlorwasserstoff enthielte: 25 Prozent verhalten sich zu dem Prozentgehalt der zu verdünnenden Säure z. B. 28, wie das Gesamtgewicht der Säure z. B. 800 g zu x.

$$25 : 28 = 800 : x$$

$$x = 896 \text{ g.}$$

Es ist daher die Säure mit 96 g Wasser zu verdünnen.

**Vorgang.** Wird 1 Molekül Kochsalz (Natriumchlorid) mit 1 Molekül Schwefelsäure zusammengebracht, so entwickelt sich Chlorwasserstoff und saures Natriumsulfat ist im Rückstand.



Verwendet man auf 2 Moleküle Natriumchlorid nur 1 Molekül Schwefelsäure, so findet ebenfalls vollständige Zersetzung des Natriumchlorids statt und zwar unter Bildung von neutralem Natriumsulfat, doch geschieht dieses erst bei viel höherer Temperatur, so daß die Glasgefäße in der Regel zerspringen.

**Eigenschaften.** Die Salzsäure stellt eine klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit dar. 100 Teile enthalten 25 Teile Chlorwasserstoff. Spezifisches Gewicht: 1,124. Auf Zusatz von Silbernitratlösung entsteht ein weißer, in Ammoniakflüssigkeit löslicher Niederschlag von Silberchlorid. Beim Erwärmen mit Braunstein entwickelt sich Chlor (siehe Darstellung von Aqua chlorata).

**Prüfung.**

1. Eine Mischung von 1 ccm Salzsäure und 3 ccm Zinnchlorürlösung soll im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen. — Bei Gegenwart einer Arsenverbindung wird metallisches Arsen ausgeschieden unter Bildung von Zinnchlorid.

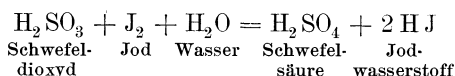
2. Man verdünne 6 ccm Salzsäure mit 30 ccm Wasser und neutralisiere annähernd mit Ammoniakflüssigkeit, wobei sich Ammoniumchlorid bildet. Diese Flüssigkeit soll Jodzinkstärkelösung nicht sofort bläuen (a) und weder durch Schwefelwasserstoffwasser (b), noch innerhalb 5 Minuten durch Baryumnitratlösung (c), selbst nicht nach Zusatz von Jodlösung bis zur schwach gelben Färbung (d) verändert werden.

ad a) Ist freies Chlor zugegen, so macht dieses aus dem Jodzink das Jod frei unter Bildung von Chlorzink und das Jod verbindet sich mit dem Stärkemehl zur blauen Jodstärke.

ad b) Metalle, wie Kupfer, Blei, Zinn, geben eine dunkle Fällung von Metallsulfid.

ad c) Schwefelsäure gibt eine weiße Fällung von Baryumsulfat.

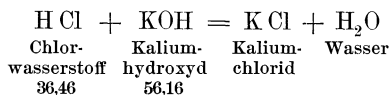
ad d) Schwefeldioxyd wird durch Jod mit Hilfe von Wasser zu Schwefelsäure oxydiert und letztere durch Baryumnitratlösung wie oben gefällt.



3. 10 ccm der mit Wasser verdünnten Salzsäure (1 = 10) sollen nach Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden. — Ferrichlorid gibt eine blaue Fällung von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

Formel siehe bei Acidum boricum.

4. Zum Neutralisieren von 5 ccm Salzsäure sollen 38,5 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein. Es bildet sich Kaliumchlorid.



Normal-Kalilauge		Kaliumhydroxyd
1000 ccm	enthalten	56,16 g
1 ccm	enthält	0,05616 g
		Chlorwasserstoff
1 ccm	sättigt	0,03646 g
38,5 ccm	sättigen	$38,5 \times 0,03646 = 1,40371 \text{ g.}$

Der Gehalt an Gewichtsprozenten berechnet sich (siehe bei Acidum aceticum dilutum):

$$\frac{1,40371 \times 20}{1,124} = 24,98 \text{ Prozent Chlorwasserstoffe.}$$

### Stöchiometrische Berechnungen.

Molekulargewicht des Natriumchlorids = 58,5.

Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,08.

Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 36,46.

**1.** Wieviel 98prozentige Schwefelsäure verwendet man zur Zersetzung von 500 g Natriumchlorid?

1 Molekül Natriumchlorid braucht 1 Molekül Schwefelsäure.

$$\begin{array}{rcl} \text{Na Cl} & \text{H}_2 \text{SO}_4 & \\ 58,5 & : & 98,08 = 500 : x \\ x & = & 838,3 \text{ g H}_2 \text{SO}_4. \end{array}$$

Diese Menge Schwefelsäure entspricht:

$$\begin{array}{rcl} 98 : 100 & = & 838,3 : x \\ x & = & 855 \text{ g 98prozentige Schwefelsäure.} \end{array}$$

**2.** Wieviel 25prozentige Chlorwasserstoffsäure erhält man von 800 g Natriumchlorid?

1 Molekül Natriumchlorid entspricht 1 Molekül Chlorwasserstoff.

$$\begin{array}{rcl} \text{Na Cl} & \text{H Cl} & \\ 58,5 & : & 36,46 = 500 : x \\ x & = & 315 \text{ g H Cl.} \end{array}$$

Diese Menge Chlorwasserstoff entspricht  $315 \times 4 = 1260$  g 25prozentige Säure.

## Acidum lacticum.

*Milchsäure.*

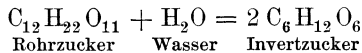
**Annähernd 75 Prozent**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = \text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$ .

**Darstellung.** 1 kg Rohrzucker und 5 g Weinsäure löse man in  $5\frac{1}{2}$  Liter warmem Wasser auf und lasse die Lösung 2 Tage an einem warmen Orte stehen. Sodann rühre man 30 g faulen Käse und 400 g Zinkoxyd mit  $1\frac{1}{3}$  Liter saurer Milch zusammen, bringe das Gemisch in die Zuckerlösung und lasse das Ganze 8 bis 10 Tage bei  $25^\circ$  bis  $35^\circ$  stehen, indem man von Zeit zu Zeit umrührt. Nach dieser Zeit wird sich die anfangs dünnflüssige

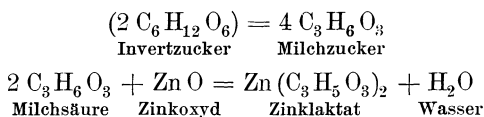
Masse in einen dicken Brei von Zinklaktat und etwas Mannit verwandelt haben. Man erhitze nun zum Sieden, um das Zinklaktat in Lösung zu bringen, filtriere noch heiß und dampfe das Filtrat zur Kristallisation ein. Die Kristalle sammle man auf einen Trichter, löse sie nochmals in 8 Teilen Wasser unter Erwärmen, filtriere heiß und lasse wiederum kristallisieren. Die Kristalle wasche man auf einem Trichter mit etwas verdünntem Weingeist aus.

Nachdem man die Kristalle in 40 bis 50 Teilen Wasser unter Erwärmen gelöst hat, leite man in die Lösung gewaschenes Schwefelwasserstoffgas so lange ein, bis dieselbe damit gesättigt ist. Man lasse dann absetzen, filtriere den Niederschlag ab und dampfe die wässerige Lösung bis zur Sirupkonsistenz vorsichtig ab. Den Sirup löse man nach dem Erkalten in Äther, entferne letzteren durch Destillation und verdampfe die rückständige Flüssigkeit im Wasserbade so weit ein, daß sie ein spezifisches Gewicht von 1,21 bis 1,22 besitze.

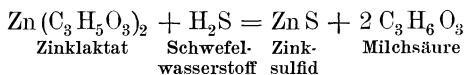
**Vorgang.** Wird Rohrzuckerlösung mit Weinsäure längere Zeit stehen gelassen, so verwandelt sich der Rohrzucker in eine direkt gärungsfähige Zuckerart, in Invertzucker, die ein Gemenge von Dextrose und Lävulose darstellt.



Um die Lösung des Invertzuckers in Milchsäuregärung zu versetzen, muß ein Milchsäureferment, welches die Spaltung des Zuckers veranlaßt, vorhanden sein. Als Ferment wirkt neben anderen Bazillen hauptsächlich der Bacillus acidi lactici, der sich in saurer Milch und im faulen Käse findet. Ferner müssen Eiweißkörper zugegen sein, welche zur Entwicklung des Ferments dienen und in der Milch enthalten sind; auch muß eine bestimmte Temperatur, am besten 25° bis 35°, herrschen, und muß die sich bildende Milchsäure alsbald neutralisiert werden, weil freie Milchsäure die Gärung unterbricht. Eine niedrigere Temperatur als 25° würde die Bildung von Alkohol, Essigsäure und Propionsäure veranlassen, eine höhere Temperatur als 35° die gebildete Milchsäure in Buttersäure (Buttersäuregärung) verwandeln. Setzt man daher der Lösung des Invertzuckers saure Milch, faulen Käse und Zinkoxyd zu, so verwandelt sich der Invertzucker in Milchsäure unter Bildung einer kleinen Menge Mannit und die Milchsäure wird durch das Zinkoxyd neutralisiert unter Bildung von Zinklaktat.



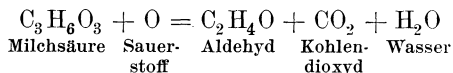
Leitet man in die Lösung von Zinklaktat Schwefelwasserstoff ein, so scheidet sich weißes Zinksulfid aus und Milchsäure geht in Lösung.



Die zum Sirup eingedampfte Milchsäure enthält meist noch etwas Mannit und Zinklaktat gelöst. Um letztere zu entfernen, löst man den Sirup in Äther, in welchem diese Stoffe unlöslich sind. Da sich die Milchsäure nicht ohne Zersetzung in wasserfreiem Zustand herstellen läßt, so verdampft man die Lösung nur bis zu einem spezifischen Gewicht von 1,21 bis 1,22. Sie enthält dann etwa 75 Prozent reine Milchsäure.

**Eigenschaften.** Die Milchsäure leitet sich von der Propionsäure,  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ , ab, indem 1 Wasserstoffatom der  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch eine OH-Gruppe ersetzt ist. Sie wird deshalb auch Oxypropionsäure genannt.

Die officinelle Milchsäure stellt eine klare, farblose oder nur schwach gelbliche, geruchlose, sirupdicke, rein sauer schmeckende Flüssigkeit dar, welche in jedem Verhältnis mit Wasser, Weingeist und Äther mischbar ist. 100 Teile enthalten annähernd 75 Teile reine Säure. Spezifisches Gewicht: 1,210 bis 1,220. Mit Kaliumpermanganatlösung erwärmt, entwickelt sich Aldehydgeruch unter Bildung von Kohlendioxyd und Wasser.



Bei starker Hitze verkohlt sie und verbrennt mit leuchtender Flamme.

### Prüfung.

**1.** Milchsäure soll beim gelinden Erwärmen einen Geruch nach Fettsäure (Buttersäure, Essigsäure) nicht entwickeln, und über einen gleichen Raunteil Schwefelsäure geschichtet, letztere innerhalb 15 Minuten nicht färben (Zucker).

**2.** Man verdünne 5 g Milchsäure mit 45 g Wasser und ver-  
setze die Lösung

- a) mit Schwefelwasserstoffwasser,
- b) mit Baryumnitratlösung,
- c) mit Silbernitratlösung,
- d) mit Ammoniumoxalatlösung,
- e) mit überschüssigem Kalkwasser

und erwärme; es darf keine Veränderung entstehen.

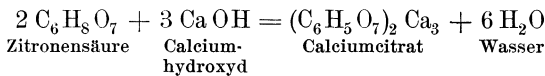
ad a) Metalle, wie Kupfer, Blei, erzeugen eine dunkle, Zink eine weiße Fällung von Metallsulfid.

ad b) Schwefelsäure erzeugt eine weiße Fällung von Baryumsulfat.

ad c) Salzsäure gibt eine weiße Fällung von Silberchlorid.

ad d) Calciumsalze geben eine weiße Fällung von Calciumoxalat.

ad e) Oxalsäure oder Weinsäure scheiden schon in der Kälte einen weißen Niederschlag von Calciumoxalat bzw. Calciumtartrat aus. Entsteht erst beim Erhitzen ein Niederschlag, so ist Zitronensäure zugegen, da Calciumcitrat in heißem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem.

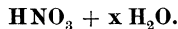


3. 2 ccm Äther sollen beim Zutropfen zu 1 ccm Milchsäure weder vorübergehend noch dauernd getrübt werden, was von Mannit, Glycerin und Zucker herrühren würde.

4. 0,5 g Milchsäure sollen nach dem Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen. Es würde dieses anorganische Salze anzeigen.

### **Acidum nitricum.**

*Salpetersäure.*



**Darstellung. 1.** Aus Kaliumsalpeter.

In eine tubulierte Retorte bringe man gepulvertes, reines Kaliumnitrat, setze die Retorte in eine Sandkapelle, so daß sich unter dem Boden der Retorte 2 bis 3 cm hoch Sand befindet und der größte Teil der Retorte vom Sand umgeben ist, und lege eine Vorlage so an, daß sie den Hals der Retorte möglichst dicht umgibt und letztere bis in den Bauch der Vorlage hineinragt. Die Vorlage wird auf einen Strohkranz gelegt, der sich in einem Gefäße

befindet, und mit einem Tuche bedeckt, auf welches man kaltes Wasser zur Abkühlung fließen läßt.

Ist alles so vorbereitet, so lasse man mittels einer langen Trichterröhre durch den Tubulus eine dem Kaliumnitrat gleiche Menge rohe Schwefelsäure in die Retorte fließen. Die Retorte darf nicht mehr als zur Hälfte angefüllt sein. Nachdem die Schwefelsäure das Salz vollkommen durchdrungen hat, erhitze man das Sandbad anfangs gelinde, dann stärker, bis der Inhalt der Retorte ruhig fließt, worauf man die Destillation unterbreche. Anfangs entwickeln sich neben den Salpetersäuredämpfen Salzsäure- und rote Untersalpetersäuredämpfe, die aus den Fugen der Vorlage entweichen; es muß daher die Destillation an einem zugigen Orte vorgenommen werden. Die Destillation beginnt über  $100^{\circ}$  und bei  $190^{\circ}$  geht der letzte Anteil der Salpetersäure über. Nachdem sich die Retorte etwas abkühlt, gieße man warmes Wasser in dieselbe, damit der Inhalt nicht zu einer Masse erstarre und die Retorte zersprengt.

Das etwas gelbliche Destillat gieße man in eine andere Retorte, setze diese auf ein Sandbad und erhitze so lange, bis der Dampf in der Retorte farblos geworden und einige Tropfen des Destillats mit Wasser verdünnt durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird. Ist dieses der Fall, so bringe man den Inhalt der Retorte mit Wasser auf das spezifische Gewicht von 1,153, entsprechend 25 Prozent Salpetersäure.

Die Einstellung der Säure auf das spezifische Gewicht geschieht in der Weise, daß man das Gesamtgewicht der Säure und das spezifische Gewicht derselben bestimmt, und aus einer Tabelle die diesem Gewichte entsprechenden Gewichtsprocente feststellt.

Berechnet man nun die Gleichung: 25 verhält sich zu den Gewichtsprozenten der Säure z. B. 45, wie das Gesamtgewicht der Säure z. B. 800,0 zu x, so erfährt man, wieviel die Säure wiegen müßte, wenn sie 25 Prozent Salpetersäure enthielte.

$$25 : 45 = 800 : x$$

$$x = 1440 \text{ g.}$$

Die Säure müßte daher mit  $1440 - 800 = 640 \text{ g}$  Wasser verdünnt werden.

## 2. Aus roher Salpetersäure.

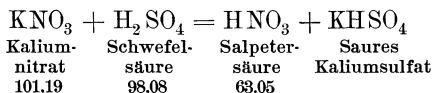
In eine Retorte bringe man rohe Salpetersäure von 1,35 bis 1,42 spezifischem Gewichte, so daß sie nur  $\frac{2}{3}$  ihres Rauminhaltes



damit angefüllt ist, setze auf 1 Liter Salpetersäure etwa 3,0 gepulvertes, reines Kaliumnitrat hinzu, setze die Retorte in eine Sandkapelle, umgebe sie mit Sand, lege eine Vorlage an, wie bei Nr. 1 angegeben, und erhitze bis zum Aufkochen. Anfangs entwickeln sich braunrote Dämpfe, welche sich teilweise verdichten, teils aus den Fugen der Vorlage entweichen. Allmählich werden die Dämpfe heller und sind zuletzt farblos. Ist letzteres der Fall, so wechsle man die Vorlage und prüfe das Destillat, ob es chlorhaltig ist, indem man einige Tropfen des Destillats in einem Reagenzglas auffängt, in welchem sich einige Tropfen Silbernitratlösung, mit Wasser verdünnt, befinden. Findet keine Trübung mehr statt, so wechsle man wiederum die Vorlage und destilliere nun, bis in der Retorte nur mehr  $\frac{1}{6}$  der verwendeten, rohen Salpetersäure enthalten ist.

Um die in der Säure stets vorhandene Untersalpetersäure zu entfernen, verdünne man sie mit dem dritten Teil seines Volumens Wasser, bringe sie in einen Kolben, den man in schiefer Stellung auf ein Sandbad stellt, damit die Dämpfe leichter abziehen können und erhitze so lange auf etwa  $110^{\circ}$ , bis die Säure farblos geworden und 5 ccm der Säure, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung nicht mehr sofort entfärben. Die Einstellung der Säure auf das spezifische Gewicht von 1,153 geschieht wie bei Nr. 1 angegeben.

**Vorgang. 1.** Werden gleiche Moleküle Kaliumnitrat und Schwefelsäure erhitzt, so entweicht Salpetersäure und saures Kaliumsulfat ist im Rückstand.



1 Molekül Schwefelsäure könnte theoretisch aus 2 Molekülen Kaliumnitrat alle Salpetersäure austreiben. Doch ist dabei eine so starke Erhitzung nötig, daß ein Teil der Salpetersäure in Sauerstoff und niedrige Oxyde des Stickstoffs zerlegt würde, welche sich der Salpetersäure beimengen. Man erhält auf diese Weise die rote, rauchende Salpetersäure.

Da das Kaliumnitrat stets etwas Kaliumchlorid enthält, so werden die ersten Anteile des Destillats stets Salzsäure und Untersalpetersäure enthalten. Auch gegen das Ende der Destillation

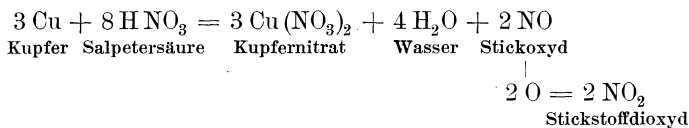
wird ein kleiner Teil Salpetersäure durch die starke Erhitzung in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerlegt.

Um die Salpetersäure von Salzsäure und Untersalpetersäure zu befreien, unterwirft man dieselbe einer nochmaligen Destillation. Man destilliert so lange, als das Destillat noch mit Silbernitratlösung eine Trübung von Chlorsilber erleidet und die Dämpfe vollkommen farblos geworden sind.

**2.** Wird eine rohe Salpetersäure, welche weniger als 70 Prozent Salpetersäure enthält, erhitzt, demnach ein geringeres spezifisches Gewicht als 1,42 besitzt, so destilliert zuerst eine stark wässrige Säure über; dann steigt die Temperatur auf ca. 123°, und es destilliert nun 70prozentige Säure über. Enthält die Salpetersäure Chlor, Untersalpetersäure und Jod, so entweichen diese dampfförmig, teils gehen sie mit der schwächeren Säure über. Ist die Temperatur auf 120° gestiegen, so sind alle diese Verunreinigungen ausgetrieben, und es destilliert in die gewechselte Vorlage reine Säure.

Um die in der rohen Salpetersäure etwa vorhandene Schwefelsäure zu entfernen, setzt man derselben Kaliumnitrat zu. Es wird Salpetersäure frei und saures Kaliumsulfat bleibt im Rückstand (siehe bei Nr. 1). Die Prüfung der Säure auf Chlor geschieht mit Silbernitratlösung, auf Untersalpetersäure mit Kaliumpermanganatlösung, welche die Untersalpetersäure oxydiert und deshalb entfärbt wird.

**Eigenschaften.** Die Salpetersäure stellt eine klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit dar. 100 Teile enthalten 25 Teile reine Säure. Spezifisches Gewicht: 1,153. Salpetersäure löst Kupfer beim Erwärmen zu Kupfernitrat unter Entwicklung von Stickoxyd auf, welches an der Luft sich zu Stickstoffdioxyd oxydiert und in gelbroten Dämpfen entweicht.



### Prüfung.

**1.** Man vermische 5 g Salpetersäure mit 25 g Wasser und neutralisiere annähernd mit Ammoniakflüssigkeit, wobei sich Ammoniumnitrat bildet. Je 10 ccm der Flüssigkeit versetze man

a) mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung entstehen.

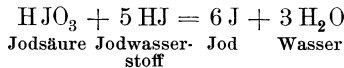
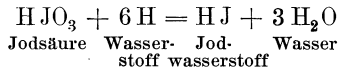
b) mit Baryumnitratlösung; es darf innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden.

ad a) Metalle, wie Kupfer, Blei, erzeugen eine dunkle Fällung von Metallsulfid.

ad b) Schwefelsäure gibt eine weiße Fällung von Baryumsulfat.

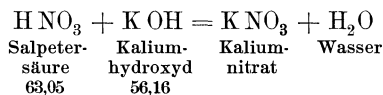
2. Man löse 2 g Salpetersäure in 10 g Wasser und versetze mit Silbernitratlösung. Es entstehe keine Veränderung. — Salzsäure erzeugt eine weiße Fällung von Silberchlorid.

3. Man vermische 4 g Salpetersäure mit 8 g Wasser, setze kurze Zeit ein Stückchen Zink zu, sodann eine kleine Menge Chloroform und schüttle. Es darf sich das Chloroform nicht violett färben. Zink entwickelt mit Salpetersäure Wasserstoff. Ist Jodsäure zugegen, so wird diese durch den Wasserstoff zu Jodwasserstoff reduziert und letztere setzt sich mit einem anderen Teil Jodsäure in Jod und Wasser um. Das Jod löst sich in Chloroform mit violetter Farbe.



4. 10 ccm der mit Wasser verdünnten Salpetersäure (1 = 10) versetze man mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung. Sie darf nicht sofort gebläut werden. — Ferrisalze erzeugen eine blaue Fällung von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

5. Zum Neutralisieren von 5 ccm Salpetersäure sollen 22,9 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein. Es bildet sich Kaliumnitrat.



Normal-Kalilauge		Kaliumhydroxyd
1000 ccm	enthalten	56,16 g
1 ccm	enthält	0,05616 g
		Salpetersäure
1 ccm	sättigt	0,06305 g
22,9 ccm	sättigen	$22,9 \times 0,06305 = 1,43845$ g

Der Gehalt an Gewichtsprozenten berechnet sich (siehe bei Acidum aceticum dilutum):

$$\frac{1,43845 \times 20}{1,153} = 25,04 \text{ Prozent Salpetersäure.}$$

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Kaliumnitrats = 101,19.

Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,08.

Molekulargewicht der Salpetersäure = 63,05.

1. Wieviel 98prozentige Schwefelsäure ist zur Zersetzung von 500 g Kaliumnitrat nötig?

1 Molekül Kaliumnitrat braucht 1 Molekül Schwefelsäure.

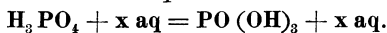
$$\begin{array}{rcl} \text{KNO}_3 & & \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 101,19 & : & 98,08 = 500 : x \\ x = 484,6 \text{ g} & \text{H}_2\text{SO}_4 & \\ 98 : 100 = 484,5 : x & & \\ x = 494,5 \text{ g} & \text{98prozentige Schwefelsäure.} & \end{array}$$

2. Wieviel 25prozentige Salpetersäure erhält man von 500 g Kaliumnitrat?

1 Molekül Kaliumnitrat entspricht 1 Molekül Salpetersäure.

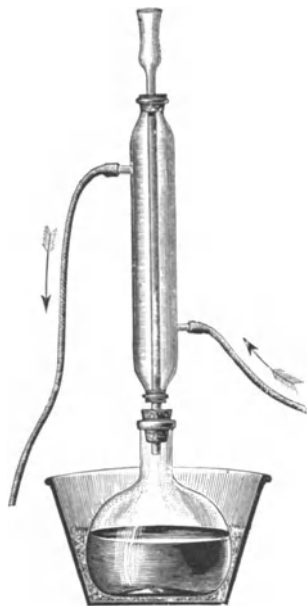
$$\begin{array}{rcl} \text{KNO}_3 & & \text{HNO}_3 \\ 101,19 & : & 63,05 = 500 : x \\ x = 311,5 \text{ g} & \text{HNO}_3 & \end{array}$$

Diese Menge Salpetersäure entspricht  $4 \times 311,5 \text{ g} = 1246 \text{ g}$  25prozentige Säure.

**Acidum phosphoricum.***Phosphorsäure.*

**Darstellung.** In einen Kolben bringe man 300 g Salpetersäure von 25 Prozent, so daß derselbe nur  $\frac{1}{3}$  des Rauminhaltes damit angefüllt ist, und 20 g in kleine Stückchen geschnittenen, abgetrockneten Phosphor, der keinen Schwefel enthält. (Schwefelhaltiger Phosphor ist beim Zerschneiden bei mittlerer Temperatur spröde, reiner zähe). Man verschließe den Kolben mit einem Gummipfropfen, durch welchen ein senkrecht gestellter Liebig'scher Kühler steckt, stelle den Kolben in eine Sandkapelle mit flachem Boden, so daß sich unter dem Kolben etwa eine 1 cm hohe Sandschicht befindet, und umgebe den Kolben so weit mit Sand, als in dem Kolben die Flüssigkeit reicht. Man erhitze anfangs schwach, indem man fortwährend durch den Kühler kaltes Wasser laufen läßt, später stärker, bis der Inhalt des Kolbens zu sieden beginnt.

Anfangs entwickeln sich reichlich rotgelbe Dämpfe, welche zum Teil entweichen, zum Teil sich in der abgekühlten Röhre mit der verdampften Salpetersäure verdichten und wieder in den Kolben zurückfließen. Gleichzeitig verdampft etwas Phosphor, dessen Dampf sich ebenfalls verdichtet und mit der Salpetersäure zurückfließt. Findet keine Einwirkung der Salpetersäure auf den Phosphor mehr statt und ist der Phosphor nahezu aufgelöst, so gieße man den Inhalt des Kolbens in eine Porzellschale, welche eine gute, unversehrte Glasur besitzt, klar ab und verdampfe ihn auf dem Sandbade an einem gut ventilierten Ort ein, um die Salpetersäure zu verjagen und die vorhandene phosphorige Säure zu Phosphorsäure zu oxydieren. Bei einer bestimmten Konzentration der Flüssigkeit findet ein Aufschäumen unter Entwicklung von roten Dämpfen statt, indem die phosphorige Säure durch die Salpetersäure oxydiert wird. Zur Prüfung auf phosphorige Säure verdünne man einige Tropfen der Flüssigkeit mit Wasser, setze einige Tropfen Silbernitratlösung hinzu und erwärme. Es soll keine Bräunung mehr stattfinden. Ist letzteres noch der Fall, so setze man der Flüssigkeit noch etwas Salpetersäure zu und erwärme.



Figur 7.

Hierauf verdampfe man die Flüssigkeit zur Entfernung aller Salpetersäure bis zur Sirupkonsistenz. Zur Prüfung auf Salpetersäure und salpetrige Säure vermische man 2 ccm der Flüssigkeit mit 2 ccm Schwefelsäure, lasse erkalten und schichte 1 ccm Ferrosulfatlösung darüber; es darf sich zwischen beiden Flüssigkeiten keine braune Zone zeigen.

Zur Entfernung des Arsens, welches fast in jedem Phosphor enthalten ist, und sich in Salpetersäure als Arsensäure auflöst, verdünne man den sirupdicken Abdampfungsrückstand mit der fünffachen Menge Wasser, erwärme, und leite bis zur Sättigung Schwefelwasserstoffgas ein, welches man aus Schwefeleisen und

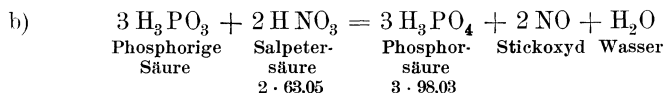
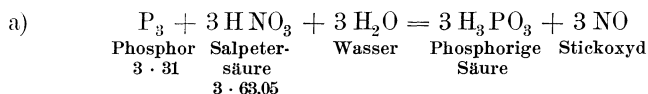
verdünnter Schwefelsäure entwickelt. Man lasse sodann die Flüssigkeit in einem verkorkten Glase 24 Stunden lang stehen, filtriere in eine Porzellanschale, erwärme im Wasserbade, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist und ein mit Bleiessig befeuchtetes Papier beim Darüberhalten nicht mehr gebräunt wird, lasse erkalten, filtriere und prüfe, ob die Flüssigkeit nun ganz arsenfrei geworden. Zu diesem Zwecke vermische man 1 ccm der Flüssigkeit mit 3 ccm Zinnchlorürlösung und lasse das Gemisch 1 Stunde lang stehen. Es darf keine braune Färbung oder Fällung entstehen, widrigenfalls nochmals Schwefelwasserstoffgas eingeleitet werden müßte. Ist die Flüssigkeit arsenfrei, so bringe man sie durch Zusatz von Wasser auf das spezifische Gewicht von 1,154. Um das Gewicht zu bestimmen, wieviel die Säure wiegen müßte, wenn sie obiges spezifisches Gewicht, entsprechend 25 Prozent Phosphorsäure, besitzen würde, setzt man das Gesamtgewicht der Säure, dann deren spezifisches Gewicht und aus einer Tabelle den diesem entsprechenden Prozentgehalt fest und berechnet die Gleichung: 25 verhält sich zu dem gefundenen Prozentgehalt z. B. 28, wie das Gesamtgewicht der Säure z. B. 200 g zu x.

$$25 : 28 = 200 : x$$

$$x = 224 \text{ g.}$$

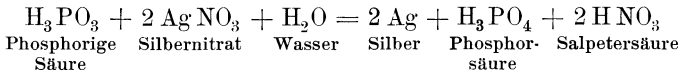
Die Säure ist somit noch mit  $224 - 200 = 24$  g Wasser zu verdünnen, damit sie 25prozentig wird.

**Vorgang.** Wird Phosphor mit 25prozentiger Salpetersäure erwärmt, so wird der Phosphor zu phosphoriger Säure (a) und dann zu Phosphorsäure (b) oxydiert. Dadurch wird die Salpetersäure zu Stickoxyd reduziert, welches einerseits durch den Sauerstoff der Luft zu Stickstoffdioxyd (c), andererseits durch die Gegenwart von Sauerstoff und Wasser zu Salpetersäure (d) oxydiert wird. Das Stickstoffdioxyd zerlegt sich durch Wasser einerseits in salpetrige Säure und Salpetersäure (e), andererseits in Stickstofftrioxyd und Salpetersäure (f).

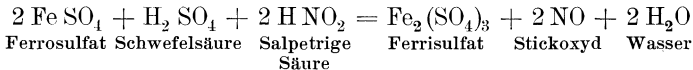
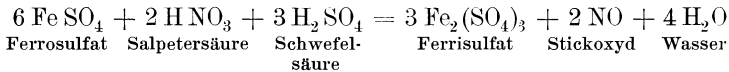


- c)  $\text{NO} + \text{O} = \text{NO}_2$   
 Stick- Sauer- Stick-  
 oxyd stoff stoffdioxyd
- d)  $2 \text{NO} + 3 \text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HNO}_3$   
 Stickoxyd Sauer- Wasser Salpeter-  
 stoff stoff säure
- e)  $2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$   
 Stickstoff- Wasser Salpeter- Salpetrige  
 dioxyd stoff säure Säure
- f)  $4 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_3$   
 Stickstoff- Wasser Salpetersäure Stickstoff-  
 dioxyd stoff trioxyd.

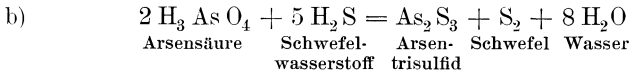
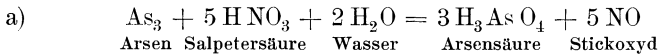
Die Prüfung auf phosphorige Säure mit Silbernitratlösung be-  
 ruht darauf, daß erstere aus Silbernitrat beim Erwärmen metallisches  
 Silber ausscheidet unter Bildung von Phosphorsäure.



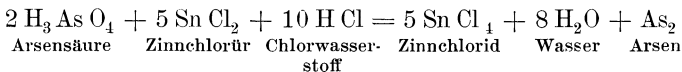
Auf Salpetersäure und salpetrige Säure wird mit Ferrosulfat-  
 lösung und Schwefelsäure geprüft. Ein Teil des Ferrosulfats wird  
 dabei zu Ferrisulfat oxydiert unter Bildung von Stickoxyd, das sich  
 mit einem anderen Teil Ferrosulfat zu der braunen Verbindung  
 $\text{FeSO}_4 + \text{NO}$  vereinigt; diese erscheint zwischen beiden Flüssigkeiten  
 als braune Zone.



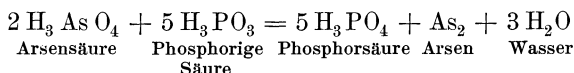
Zur Entfernung des Arsens, welches als Arsensäure gelöst  
 ist (a), leitet man Schwefelwasserstoff in die erwärmte Flüssigkeit,  
 wobei Arsentrisulfid und Schwefel sich ausscheiden (b).



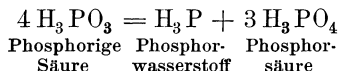
Die Prüfung der Phosphorsäure auf Arsen mittels Zinnchlorür  
 beruht auf der Bildung von Zinnchlorid unter Ausscheidung von  
 metallischem Arsen, das die Flüssigkeit bräunt oder sich ausscheidet.



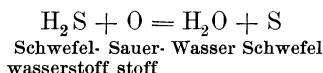
Ist zu wenig Salpetersäure vorhanden, um die phosphorige Säure in Phosphorsäure zu verwandeln, so scheidet erstere in gewisser Konzentration aus der Arsensäure Arsen in braunschwarzen Flocken aus und wird zu Phosphorsäure.



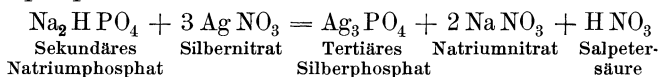
Auch selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas kann sich bei stärkerem Erhitzen der Flüssigkeit bei Gegenwart von phosphoriger Säure entwickeln.



Beim Erhitzen der Flüssigkeit zur Verjagung von Schwefelwasserstoff scheidet sich etwas Schwefel ab, indem ein Teil Schwefelwasserstoff durch den Sauerstoff der Luft zersetzt wird.



**Eigenschaften.** Die Phosphorsäure stellt eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit dar. 100 Teile enthalten 25 Prozent reine Säure. Spezifisches Gewicht: 1,154. Sie gibt, nach Neutralisation mit Natriumkarbonatlösung, wobei sich sekundäres Natriumphosphat,  $\text{Na}_2 \text{HPO}_4$ , bildet, mit Silbernitratlösung einen gelben, in Ammoniakflüssigkeit und in Salpetersäure löslichen Niederschlag von tertiärem Silberphosphat.



### Prüfung.

**1.** Man vermische 1 ccm Phosphorsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung. Es darf im Laufe einer Stunde keine dunklere Färbung eintreten, was Arsen anzeigen würde.

Formel siehe oben beim Vorgang.

**2.** Man versetze die Phosphorsäure

a) mit Silbernitratlösung und erwärme hierauf;

b) mit Schwefelwasserstoffwasser;

es darf keine Veränderung entstehen.

ad a) Salzsäure erzeugt eine weiße Fällung von Silberchlorid in der Kälte. Phosphorige Säure scheidet metallisches Silber beim Erwärmen aus (siehe beim Vorgang).



ad b) Metalle, wie Kupfer, Blei, geben eine dunkle Fällung von Metallsulfid.

**3.** Man verdünne 6 g Phosphorsäure mit 12 g Wasser und versetze

a) mit Baryumnitratlösung;

b) mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und mit Ammoniumoxalatlösung;

es darf keine Veränderung entstehen.

ad a) Schwefelsäure erzeugt eine weiße Fällung von Baryumsulfat.

ad b) Calciumsalze geben eine weiße Fällung von Calciumoxalat.

Formel siehe bei Acidum boricum.

**4.** Man mische 5 ccm Phosphorsäure mit 20 ccm Weingeist. Die Mischung muß klar bleiben. Eine Trübung zeigt Kieselsäure, Alkalien oder Aluminiumsalze an.

**5.** Man mische 2 ccm Phosphorsäure und 2 ccm Schwefelsäure und überschichte die Mischung mit 1 ccm Ferrosulfatlösung; es darf sich keine gefärbte Zone bilden, was Salpetersäure oder salpetrige Säure anzeigen würde.

Formel siehe beim Vorgang.

#### Stöchiometrische Berechnungen.

Atomgewicht des Phosphors = 31.

Molekulargewicht der Phosphorsäure = 98,03.

Molekulargewicht der Salpetersäure = 63,05.

**1.** Wieviel 25prozentige Salpetersäure braucht man theoretisch zur Oxydation von 20 g Phosphor?

3 Atome Phosphor brauchen 5 Moleküle Salpetersäure.

$$\begin{array}{rcl} 3 \text{ P} & 5 \text{ HNO}_3 & \\ 3 \cdot 31 & : & 5 \cdot 63,05 = 20 : x \\ x = 67,8 \text{ g HNO}_3. & & \end{array}$$

Diese Menge Salpetersäure entspricht  $4 \times 67,8 = 271,2$  g 25prozentige Säure. In Wirklichkeit wird man mehr Salpetersäure brauchen, weil ein Teil verdampft und gegen das Ende der Operation die Säure so verdünnt wird, daß sie nur wenig mehr oxydierend auf den Phosphor wirkt.

2. Wieviel 25prozentige Phosphorsäure erhält man von 20 g Phosphor?

1 Atom Phosphor entspricht 1 Molekül Phosphorsäure.

$$\begin{array}{rcl} \text{P} & \text{H}_3\text{PO}_4 & \\ 31 & : & 98,03 = 20 : x \\ x = 63,2 \text{ g} & \text{H}_3\text{PO}_4. & \end{array}$$

Diese Menge Phosphorsäure entspricht  $4 \times 63,2 = 252,8$  g 25prozentige Säure.

### Aether bromatus.

*Aether hydrobromicus.* Äthylbromid. Bromäthyl. Äthylbromür.



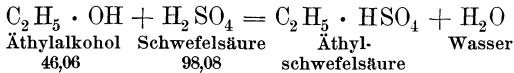
Molekulargewicht = 109,1.

**Darstellung.** 240 g Schwefelsäure schütte man in dünnem Strahle unter Umrühren in 140 g Weingeist von 0,816 spezifischem Gewichte = 95 Volum-Prozenten Alkohol. Nachdem die Mischung erkaltet, bringe man dieselbe in einen etwa 1 Liter fassenden Kolben und füge unter Umschütteln nach und nach 240 g gepulvertes Kaliumbromid hinzu. Den Kolben setze man auf ein Sandbad, verbinde denselben mit einem Liebig'schen Kühler und lege eine Vorlage vor, welche man während der Destillation durch Umgebung mit Eisstückchen oder dadurch, daß man kaltes Wasser fortwährend auffließen läßt, gut abkühlt. Man erhitze nun das Sandbad, nachdem man einen Thermometer in den Sand gestellt hat, und lasse die Temperatur nicht über  $180^{\circ}$  steigen. Bei ca.  $180^{\circ}$  entwickeln sich lebhaft feine Gasbläschen und es destilliert die größte Menge über. Gegen das Ende der Destillation findet ein starkes Aufschäumen im Destillationskolben statt, so daß ein Übersteigen zu befürchten ist. Man nehme dann den Kolben sogleich aus dem Sandbad heraus.

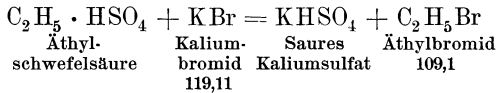
Das etwas trübe oder schwach gelbliche Destillat schüttele man mit ca. 30 ccm einer Lösung von 2 g Kaliumkarbonat in 38 g Wasser, so daß die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert, entferne die überstehende Flüssigkeit und schüttele noch viermal mit je einem gleichen Raumteil Wasser aus, indem man das überstehende Wasser stets wieder abgießt. Zuletzt bringe man die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter, lasse das Äthylbromid in ein Kölbchen abfließen, setze einige Stückchen geschmolzenes Calciumchlorid hinzu und

lasse, nachdem man das Kölbchen gut verschlossen hat, einen Tag unter bisweiligem Umschütteln stehen. Man schütte nun die klar gewordene Flüssigkeit in ein trocknes Destillationskölbchen, stecke in dasselbe ein Thermometer und destilliere aus dem Wasserbade. Sollten die zuerst übergehenden Tropfen etwas trübe sein, so wechsele man die Vorlage und sammle das bei 38° bis 40° Übergehende.

**Vorgang.** Wird Äthylalkohol und Schwefelsäure miteinander gemischt, so bildet sich Äthylschwefelsäure und Wasser.

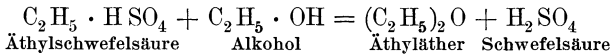
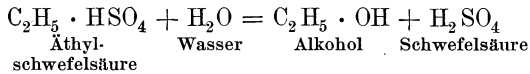


Wird Äthylschwefelsäure mit Kaliumbromid erwärmt, so entsteht saures Kaliumsulfat und Äthylbromid destilliert über.

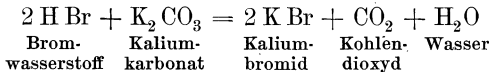


Das Destillat enthält meist etwas Bromwasserstoffsäure, Alkohol und Äthyläther.

Der Alkohol entsteht bei der Destillation durch Einwirkung von Wasser auf die Äthylschwefelsäure, der Äthyläther durch Einwirkung von Alkohol auf Äthylschwefelsäure.



Die Bromwasserstoffsäure wird durch Schütteln des Destillats mit Kaliumkarbonatlösung neutralisiert, wobei sich Kaliumbromid bildet.



Das Kaliumbromid sowie den Alkohol und Äthyläther entfernt man durch Waschen mit Wasser.

Durch das Calciumchlorid wird die dem Äthylbromid noch anhängende Feuchtigkeit entfernt.

**Aufbewahrung.** Das Äthylbromid muß vor Licht geschützt aufbewahrt werden, da es sich unter dem Einfluß des Lichtes und der Luft verändert, indem sich Bromwasserstoff und freies Brom bildet. Auch soll dasselbe in einem mit Glasstopfen versehenen

Glase aufbewahrt werden, damit dasselbe nicht durch die organische Substanz des Korkes verunreinigt wird.

**Eigenschaften.** Das Äthylbromid stellt eine klare, farblose, flüchtige, stark lichtbrechende, angenehm ätherisch riechende, neutrale, in Wasser unlösliche, in Weingeist und Äther lösliche Flüssigkeit dar. Siedepunkt:  $38^{\circ}$  bis  $40^{\circ}$ . Spezifisches Gewicht: 1,453 bis 1,457. Aus dem Siedepunkt und dem spezifischen Gewicht ergibt sich, daß das Arzneibuch einen geringen Gehalt an Alkohol oder Äther im Äthylbromid gestattet, weil ein solches Präparat sich weit weniger leicht zersetzt, als chemisch reines Äthylbromid.

**Prüfung.** 5 ccm Schwefelsäure sollen mit 5 ccm Äthylbromid geschüttelt, letztere innerhalb einer Stunde nicht gelb färben (Amylen- und Äthylenverbindungen).

Schüttelt man 5 ccm Äthylbromid mit 5 ccm Wasser einige Sekunden lang und hebt sofort 2,5 ccm Wasser ab, so müssen diese mit 1 Tropfen Silbernitratlösung mindestens 5 Minuten klar bleiben. Bromwasserstoff, Kaliumbromid bewirken eine Fällung von Silberbromid.

#### Stöchiometrische Berechnungen.

Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,08.

Molekulargewicht des Äthylbromids = 109,1.

Molekulargewicht des Kaliumbromids = 119,11.

1. Wieviel 94prozentigen Weingeist brauchen 240 g 98prozentige Schwefelsäure zur Bildung von Äthylschwefelsäure?

1 Molekül Schwefelsäure braucht 1 Molekül Äthylalkohol.  
240 g 98prozentige Schwefelsäure enthalten 235,2 g Schwefelsäure.

$$\begin{array}{rcccl} \text{H}_2\text{SO}_4 & \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} & \text{H}_2\text{SO}_4 & & \\ 98,08 & : & 46,06 & = & 235,2 : x \\ & & x = 110,4 \text{ g} & \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}. & \end{array}$$

Diese Menge Äthylalkohol entspricht 94prozentigem Weingeist:

$$\begin{array}{l} 94 : 100 = 110,4 : x \\ x = 117,4 \text{ g.} \end{array}$$

In der Praxis verwendet man mehr Weingeist, weil sich ein Teil verflüchtigt.

2. Wieviel Kaliumchlorid kann die von 240 g 98prozentiger Schwefelsäure gebildete Äthylschwefelsäure zersetzen?

1 Molekül Äthylschwefelsäure, entstanden aus 1 Molekül Schwefelsäure, zersetzt 1 Molekül Kaliumbromid.

240 g 98prozentige Schwefelsäure enthalten 235,2 g Schwefelsäure.

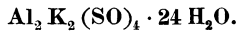
$$\begin{array}{rcccl} \text{H}_2\text{SO}_4 & \text{KBr} & \text{H}_2\text{SO}_4 & & \\ 98,08 & : & 119,1 & = & 235,2 : x \\ & & x = 285,6 & \text{g KBr.} & \end{array}$$

- 3.** Wieviel Äthylbromid geben 240 g Kaliumbromid?  
1 Molekül Kaliumbromid entspricht 1 Molekül Äthylbromid.

$$\begin{array}{rcccl} \text{KBr} & \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} & \text{KBr} & & \\ 119,1 & : & 109,1 & = & 240 : x \\ & & x = 219,8 & \text{g C}_2\text{H}_5\text{Br.} & \end{array}$$

## Alumen.

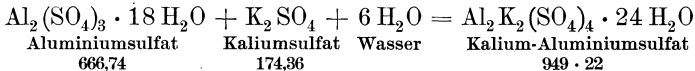
### *Kalialaun.*



Molekulargewicht = 949,22.

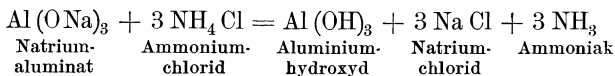
**Darstellung.** Man löse 210 g Aluminiumsulfat in 450 g heißem Wasser, filtriere und versetze das Filtrat mit einer heißen Lösung von 54 g Kaliumsulfat in 400 g Wasser, worauf man die Flüssigkeit an einem kühlen Orte zur Kristallisation stehen läßt. Die gebildeten Kristalle sammle man auf einem Trichter, lasse gut abtropfen und trockne sie, auf Papier ausgebreitet, an der Luft. Die Mutterlauge verdampfe man zur weiteren Kristallisation.

**Vorgang.** Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat verbinden sich, in Lösung zusammengebracht, zu einem Doppelsalze, zu Kalium-Aluminiumsulfat, Kalialaun genannt.



**Eigenschaften.** Der Kalialaun stellt farblose, durchscheinende, harte, oktaëdrische Kristalle oder kristallinische Bruchstücke dar, häufig oberflächlich bestäubt, in 10,5 Teilen Wasser löslich, in Weingeist unlöslich. Die wässrige Lösung reagiert sauer und schmeckt stark zusammenziehend; sie gibt mit Natronlauge einen weißen, gallertartigen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , der im Überschusse des Fällungsmittels löslich ist als Natriumaluminat,  $\text{Al}(\text{ONa})_3$ , und sich auf genügenden Zusatz von Ammoniumchlorid-

lösung wieder ausscheidet unter Bildung von Natriumchlorid und Freiwerden von Ammoniak.



In der gesättigten, wässrigen Lösung erzeugt Weinsäurelösung beim kräftigen Schütteln innerhalb einer halben Stunde einen kristallinen Niederschlag von saurem Kaliumtartrat,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6$ .

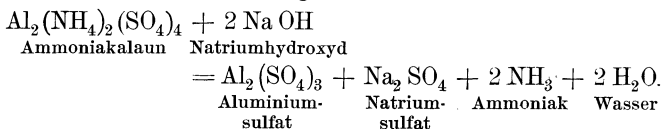
### Prüfung.

1. Man löse 2 g Alaun in 38 g Wasser.

a) 10 ccm der Lösung versetze man mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung entstehen. Metalle, wie Kupfer, Blei, geben eine dunkle Fällung von Metallsulfid.

b) 20 ccm der Lösung versetze man mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung; sie darf nicht sofort gebläut werden. — Ferrisalze geben eine blaue Fällung von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

2. Man erhitze 1 g gepulverten Alaun mit 1 ccm Wasser und 3 ccm Natronlauge; es darf sich kein Ammoniak entwickeln. Es würde dieses Ammoniakalaun anzeigen.



### Stöchiometrische Berechnungen.

Molekulargewicht des Aluminiumsulfats = 666,74.

Molekulargewicht des Kaliumsulfats = 174,36.

Molekulargewicht des Kalialauns = 949,22.

1. Wieviel Kaliumsulfat brauchen 210 g Aluminiumsulfat zur Bildung von Kalialaun?

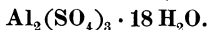
1 Molekül Aluminiumsulfat braucht 1 Molekül Kaliumsulfat.

$$\begin{array}{ccc} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O} & \text{K}_2\text{SO}_4 & \\ 666,74 & : & 174,36 = 210 : x \\ x = 54,8 \text{ g} & \text{K}_2\text{SO}_4. & \end{array}$$

2. Wieviel Kalialaun geben 210 g Aluminiumsulfat?

1 Molekül Aluminiumsulfat entspricht 1 Molekül Kalialaun.

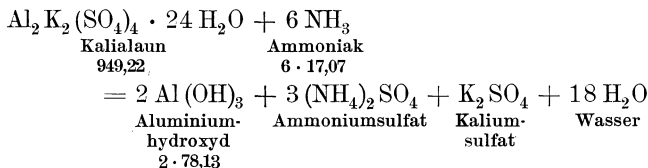
$$\begin{array}{ccc} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O} & \text{Al}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O} & \\ 666,74 & : & 949,22 = 210 : x \\ x = 298,2 \text{ g} & \text{Al}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}. & \end{array}$$

**Aluminium sulfuricum.***Aluminiumsulfat.*

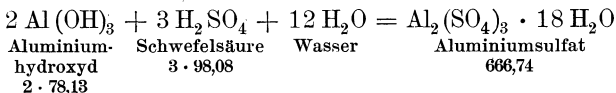
Molekulargewicht = 666,74.

**Darstellung.** 100 g Alaun löse man in 1000 g heißem Wasser, filtriere die Lösung und setze so viel Ammoniakflüssigkeit hinzu, daß dieselbe etwas vorwaltet. Man wird hierzu etwa 110 g brauchen. Das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd lasse man absetzen, gieße die überstehende Flüssigkeit ab, füge heißes Wasser auf den Niederschlag, lasse nach dem Umrühren wieder absetzen, entferne die überstehende Flüssigkeit und wiederhole diese Operation so oft, bis eine Probe des abgegossenen Wassers, mit Salpetersäure angesäuert, durch Baryumnitratlösung nicht mehr getrübt wird. Man bringe den Niederschlag sodann auf ein leinenes Kolatorium, presse gelinde aus, bringe ihn in eine Porzellanschale, füge 90 g Schwefelsäure hinzu, welche man durch Mischen von 30 g Schwefelsäure und 60 g Wasser hergestellt hat, erwärme und filtriere noch heiß von dem ungelösten Aluminiumhydroxyd ab. Das Filtrat verdampfe man, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, auf ein Glas gebracht, beim Erkalten zu einer trockenen Masse erstarrt. Man lasse sodann unter bisweiligem Umrühren erkalten und bringe die kristallinisch erstarrte Masse in ein gut zu verschließendes Glas. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 g.

**Vorgang.** Wird eine Auflösung von Kalialaun mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt, so scheidet sich Aluminiumhydroxyd als gelatinöser Niederschlag aus und in der Flüssigkeit ist Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat in Lösung.



Wird Aluminiumhydroxyd mit Schwefelsäure erwärmt, so geht Aluminiumsulfat in Lösung und scheidet sich beim Verdampfen kristallinisch aus.



**Eigenschaften.** Das Aluminiumsulfat stellt weiße, kristallinische Stücke dar, welche sich in 1,2 Teilen kaltem, weit leichter in heißem Wasser lösen, in Weingeist aber unlöslich sind. Die wässrige Lösung reagiert sauer und schmeckt sauer und zusammenziehend; sie gibt mit Baryumnitratlösung einen weißen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat, mit Natronlauge einen farblosen, gallertartigen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , der sich im Überschusse von Natronlauge als Natriumaluminat,  $\text{Al}(\text{ONa})_3$ , auflöst, und durch genügenden Zusatz von Ammoniumchloridlösung aus dieser Lösung wieder ausgeschieden wird unter Bildung von Natriumchlorid und Freiwerden von Ammoniak.

Formel siehe bei Alumen.

### Prüfung.

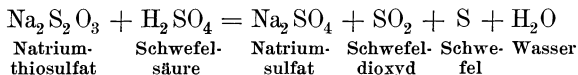
**1.** Man löse 2 g Aluminiumsulfat in 18 g Wasser und veretze die farblose Lösung

a) mit Schwefelwasserstoffwasser; sie darf nicht verändert werden;

b) mit einer gleichen Menge Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung; sie darf nur opalisierend getrübt werden.

ad a) Metalle, wie Blei, Kupfer, geben eine dunkle Fällung von Metallsulfid.

ad b) Freie Schwefelsäure zersetzt das Natriumthiosulfat unter Abscheidung von Schwefel, Entwicklung von Schwefeldioxyd und Bildung von Natriumsulfat.



**2.** 20 ccm der wässrigen Lösung (1 = 20) soll durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden. — Ferrisalze erzeugen eine blaue Fällung von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

**3.** Eine Mischung von 1 g zuvor bei 100° getrocknetem und zerriebenem Aluminiumsulfat und 3 ccm Zinnchlorürlösung sollen im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen. — Aus Arsenverbindungen wird metallisches Arsen unter Bildung von Zinnchlorid ausgeschieden.

Formel siehe bei Acidum aceticum.



**Stöchiometrische Verbindungen.**

Molekulargewicht des Kalialauns	= 949,22.
Molekulargewicht des Ammoniak	= 17,07.
Molekulargewicht des Aluminiumhydroxyds	= 156,26.
Molekulargewicht der Schwefelsäure	= 98,08.
Molekulargewicht des Aluminiumsulfats	= 666,74.

**1.** Wieviel 10prozentige Ammoniakflüssigkeit brauchen 100 g Kalialaun zur Fällung?

1 Molekül Kalialaun braucht 6 Moleküle Ammoniak zur Fällung.

$$\begin{array}{rcl} \text{Al}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O} & 6\text{NH}_3 & \\ 949,22 & + & 6 \cdot 17,07 = 100 : x \\ & & x = 10,79 \text{ g NH}_3. \end{array}$$

Diese Menge Ammoniak entspricht 107,9 g 10prozentiger Ammoniakflüssigkeit.

**2.** Wieviel Aluminiumhydroxyd geben 100 g Kalialaun?

1 Molekül Kalialaun entspricht 2 Molekülen Aluminiumhydroxyd.

$$\begin{array}{rcl} \text{Al}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O} & 2\text{Al}(\text{OH})_3 & \\ 949,22 & : & 156,26 = 100 : x \\ & & x = 16,46 \text{ g Al}(\text{OH})_3. \end{array}$$

**3.** Wieviel 98prozentige Schwefelsäure brauchen 16,46 g Aluminiumhydroxyd zur Lösung?

2 Moleküle Aluminiumhydroxyd brauchen 3 Moleküle Schwefelsäure.

$$\begin{array}{rcl} 2\text{Al}(\text{OH})_3 & 3\text{H}_2\text{SO}_4 & \\ 156,26 & : & 3 \cdot 98,08 = 16,46 : x \\ & & x = 30,99 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \\ 98 : 100 = 30,99 : x \\ & & x = 31,6 \text{ g 98prozentige Schwefelsäure.} \end{array}$$

**4.** Wieviel Aluminiumsulfat erhält man von 100 g Kalialaun?

1 Molekül Kalialaun entspricht 1 Molekül Aluminiumsulfat.

$$\begin{array}{rcl} \text{Al}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O} & \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} & \\ 949,22 & : & 666,74 = 100 : x \\ & & x = 70,24 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}. \end{array}$$

**Ammonium bromatum.**

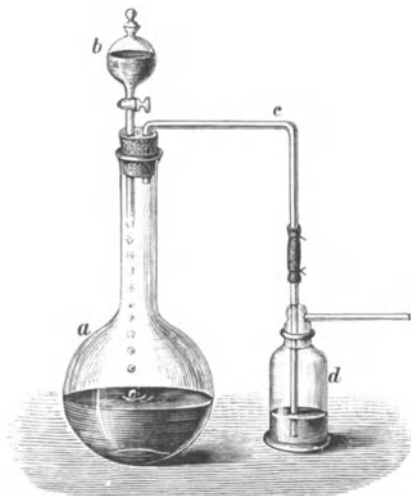
*Ammoniumbromid.*

**NH<sub>4</sub>Br.**

Molekulargewicht = 98,04.

**Darstellung.** Einen 1 Liter fassenden Glaskolben verschließe man mit einem zweimal durchbohrten Stopfen, durch dessen eine

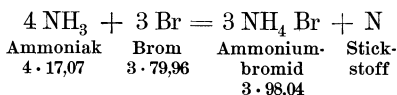
Öffnung ein Scheidetrichter, durch die andere eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre hindurchgeht. Letztere steht in Verbindung mit einer kleinen Waschflasche mit etwas Wasser und aus der Waschflasche führt eine Glasröhre in die Luft. In den Kolben bringe man 110 g 20prozentige Ammoniakflüssigkeit (spezifisches Gewicht 0,923), in den Scheidetrichter 70 g Brom. Den Kolben stelle man zur Abkühlung in kaltes Wasser. Man öffne nun vorsichtig den Hahn des Scheidetrichters, so daß das Brom tropfenweise in die Ammoniakflüssigkeit fließt. Die Einwirkung ist anfangs eine heftige, es findet starke Wärmeentwicklung statt, und jeder einfallende Tropfen erzeugt ein zischendes Geräusch. Der Kolben füllt sich mit weißen Dämpfen von Ammoniumbromid, die von dem Washwasser nebst freiem Ammoniak verdichtet werden, während Stickstoff entweicht.



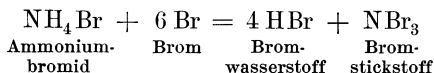
Figur 8.

Nach obiger Vorschrift ist Ammoniak im Überschuß vorhanden, damit sich nicht der sehr explosive Bromstickstoff bilden kann. Ist alles Brom der Ammoniakflüssigkeit zugefügt, so schütte man die Flüssigkeit in der Waschflasche durch den Scheidetrichter in den Kolben und lasse die Flüssigkeit 2 bis 3 Tage lang stehen. Sollte dieselbe nicht nach Ammoniak riechen, so setze etwas Ammoniakflüssigkeit zu. Die Flüssigkeit muß nun farblos sein und eine Probe derselben darf sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht gelb färben. Ist dieses nicht mehr der Fall, so dampfe man im Wasserbad zur Trockne ein, zerreiße das Salz gröblich, und bringe es in ein gut zu verschließendes Glas.

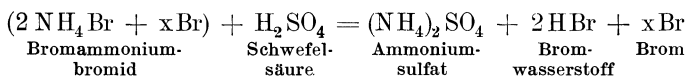
**Vorgang.** Kommt Brom und Ammoniak zusammen, so bildet sich Ammoniumbromid und Stickstoff entweicht.



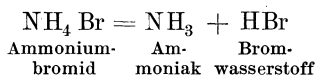
Fehlt es bei der Operation an Ammoniak, so zersetzt das Brom das Ammoniumbromid unter Bildung von Bromwasserstoff und Bromstickstoff.



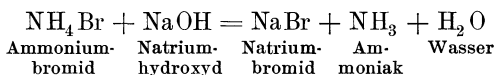
Gegen das Ende der Operation löst sich eine farblose Doppelverbindung von Ammoniumbromid und Brom,  $\text{NH}_4 \text{Br} + x \text{Br}$ , auf, die sich bei Gegenwart von Ammoniak nach einiger Zeit in Ammoniumbromid und freien Stickstoff zerlegt. So lange obige Doppelverbindung zugegen, erzeugt verdünnte Schwefelsäure eine gelbe Färbung, indem sich Ammoniumsulfat, Bromwasserstoff und freies Brom bildet.



Das Abdampfen der Lösung darf nicht bei zu hoher Temperatur stattfinden, indem dabei Ammoniak entweicht und Bromwasserstoff gebildet wird.

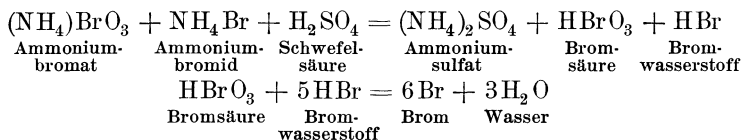


**Eigenschaften.** Das Ammoniumbromid stellt ein weißes, kristallinisches Pulver dar, das sich in Wasser leicht, in Weingeist schwer löst und beim Erhitzen flüchtig ist. Die wässrige Lösung färbt auf Zusatz von wenig Chlorwasser, wodurch Brom in Freiheit gesetzt wird, Chloroform rotbraun und entwickelt beim Erhitzen mit Natronlauge Ammoniak unter Bildung von Natriumbromid.



### Prüfung.

**1.** Man zerreihe eine kleine Menge Ammoniumbromid, breite es auf weißem Porzellan aus, und übergieße es mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Es darf sich nicht sofort gelb färben. Enthält es Ammoniumbromat, so wird Bromsäure frei und zugleich aus dem Ammoniumbromid Bromwasserstoff. Bromsäure und Bromwasserstoff zersetzen sich in Brom und Wasser.



2. Man löse 6 g des Salzes in 114 g Wasser. Je 10 ccm der Lösung versetze man

- a) mit Schwefelwasserstoffwasser,
- b) mit Baryumnitratlösung,
- c) mit verdünnter Schwefelsäure;

es darf keine Veränderung eintreten.

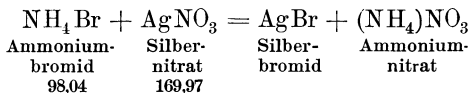
ad a) Metalle, wie Kupfer, Blei, zeigen eine dunkle Fällung von Metallsulfid.

ad b) Schwefelsäure gibt einen weißen Niederschlag von Baryumsulfat.

ad c) Baryumbromid erzeugt eine weiße Fällung von Baryumsulfat.

3. 20 ccm obiger wässriger Lösung sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden. — Ferrisalze geben eine blaue Fällung von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

4. 10 ccm der wässrigen Lösung des bei 100° getrockneten Ammoniumbromids (3 g = 100 ccm) sollen nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht mehr als 30,9 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung bis zur bleibenden Rötung erfordern. — Es scheidet sich Silberbromid aus. Zugleich scheidet sich aus dem Kaliumchromat rotes Silberchromat aus,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , das aber, solange noch Ammoniumbromid in der Lösung enthalten, beim Umrühren wieder verschwindet, indem es sich damit in Silberbromid und Ammoniumchromat umsetzt.



1 Molekül Ammoniumbromid braucht 1 Molekül Silbernitrat zur Fällung.

Zehntel-Normal-Silbernitratlösung		Silbernitrat
1000 ccm	enthalten	16,997 g
1 ccm	enthält	0,016997 g
		Ammoniumbromid
1 ccm	fällt	0,009804 g

10 ccm der Ammoniumbromidlösung (3 g = 100 ccm) enthalten 0,3 g Ammoniumbromid. Diese brauchen zur Fällung

$$\begin{array}{c} \text{ccm} \\ 0,009804 : 1 = 0,3 : x \end{array}$$

$x = 30,6$  ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung.

Das Arzneibuch gestattet 30,9 ccm, also 0,3 ccm mehr, weil es einen geringen Gehalt an Ammoniumchlorid gestattet.

Da 1 Molekül Silbernitrat = 169,97 auch 1 Molekül Ammoniumchlorid = 53,53 zu fällen vermag, so fällt 1 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung 0,005353 g Ammoniumchlorid. 0,3 g Ammoniumchlorid würden zur Fällung brauchen:

$$\begin{array}{c} \text{ccm} \\ 0,005353 : 1 = 0,3 : x \end{array}$$

$x = 56,04$  ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung.

Es würden also zur Fällung von 0,3 g Ammoniumchlorid 56,04 — 30,6 = 25,44 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung mehr gebraucht, als zur Fällung von 0,3 g Ammoniumbromid, und dieser Mehrverbrauch zeigt 100 Prozent Ammoniumchlorid an.

Obiger, vom Arzneibuch gestattete Mehrverbrauch von 0,3 ccm entspricht daher:

$$25,44 : 100 = 0,3 : x$$

$x = 1,18$  Prozent Ammoniumbromid.

Diese Menge gestattet das Arzneibuch in 100 Teilen Ammoniumbromid.

### Stöchiometrische Berechnungen.

Atomgewicht des Broms = 79,96.

Molekulargewicht des Ammoniaks = 17,07.

Molekulargewicht des Ammoniumbromids = 98,04.

1. Wieviel 20 prozentige Ammoniakflüssigkeit brauchen 70 g Brom zur Bildung von Ammoniumbromid?

3 Atome Brom brauchen 4 Moleküle Ammoniak.

$$\begin{array}{ccc} 3 \text{ Br} & 4 \text{ NH}_3 & \\ 3 \cdot 79,96 & : & 4 \cdot 17,07 = 70 : x \\ x & = & 19,08 \text{ g NH}_3 \end{array}$$

Diese Menge Ammoniak entspricht  $5 \times 19,08 = 95,4$  g 20-prozentiger Ammoniakflüssigkeit. Um die Bildung des Bromstickstoffs (siehe beim Vorgang) zu verhindern, wird etwas mehr Ammoniakflüssigkeit zur Anwendung gebracht.

2. Wieviel Ammoniumbromid geben 70 g Brom?

1 Atom Brom entspricht 1 Molekül Ammoniumbromid.

$$\begin{array}{ccc} \text{Br} & \text{NH}_4 \text{ Br} & \\ 79,96 & : & 98,04 = 70 : x \\ x & = & 85,82 \text{ g NH}_4 \text{ Br.} \end{array}$$

**Aqua Amygdalarum amararum.***Bittermandelwasser.*

Das Bittermandelwasser enthält etwa  $\frac{1}{10}$  Prozent Cyanwasserstoff, CNH, teils frei, teils an Benzaldehyd (Benzaldehyd-Cyanwasserstoff  $C_6H_5 \cdot COH \cdot CNH$ ) gebunden und etwas Bittermandelöl (Benzaldehyd  $C_6H_5 \cdot COH$ ).

**Darstellung.** 1200 g bittere Mandeln zerstoße man zu einem möglichst feinen Pulver, bringe das Pulver portionenweise unter die Presse und presse das fette Öl ohne Erwärmung möglichst ab. Die Preßkuchen bringe man wieder in ein feines Pulver und rühre dasselbe mit 2 Liter destillierten Wassers in einer Schüssel an, worauf man den Brei in eine Destillierblase bringt, die nur zur Hälfte damit angefüllt sein darf, und die so eingerichtet ist, daß man Wasserdämpfe hindurchstreichen lassen kann. Man setze nun die Destillierblase in den Dampfapparat und verbinde sie, indem man den Helm aufsetzt mit dem Kühlapparat. Nachdem man über Nacht stehen gelassen, nehme man den Helm ab, rühre den Mandelbrei mit einem Holzstab um, setze den Helm wieder auf und setze eine Vorlage unter, in welcher sich 300 g Weingeist befindet. Das Ablaufrohr des Kühlrohres verlängere man durch ein Glasrohr, welches unter dem Weingeist der Vorlage mündet, damit die anfangs sich entwickelnden Dämpfe von Blausäure nicht verloren gehen. Ist alles so vorbereitet, so heize man den Dampfapparat an, lasse die Temperatur langsam bis gegen  $60^{\circ}$  steigen, worauf man stärker erhitzt, so daß die Destillation langsam von statten geht. Durch zeitweises Schließen der Dampfähne verleihe man den Wasserdämpfen, welche durch den Mandelbrei hindurchströmen, eine etwas höhere Spannkraft. Nachdem 900 g überdestilliert sind, wechsele man die Vorlage, destilliere weitere 250 g, und nachdem man noch einmal die Vorlage gewechselt, wiederum 250 g. Die beiden letzten Destillate werden als erster und zweiter Nachlauf bezeichnet.

Man bestimme nun den Cyanwasserstoffgehalt des Destillats, indem man 25 ccm desselben mit 100 ccm Wasser verdünnt, 1 ccm Kalilauge und unter fortwährendem Umrühren so lange Zehntel-Normal-Silbernitratlösung zusetzt, bis eine bleibende, weißliche Trübung entsteht.

Da 1 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung 0,00541 g Cyanwasserstoff entspricht (siehe bei der Prüfung), so hat man nur nötig, die verbrauchten ccm Silberlösung mit 0,00541 und dieses

Produkt mit 4 zu multiplizieren, um zu erfahren, wieviel Cyanwasserstoff in 100 ccm Bittermandelwasser enthalten sind. Man berechnet sodann unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichts, wieviel Cyanwasserstoff 100 g Bittermandelwasser enthalten. Werden z. B. zum Titrieren von 25 ccm Bittermandelwasser 6 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung gebraucht, so enthalten 100 ccm desselben:

$$6 \times 0,00541 \times 4 = 0,12984 \text{ g Cyanwasserstoff.}$$

Besitzt das Bittermandelwasser ein spezifisches Gewicht von 0,973, so wiegen 100 ccm 97,3 g, und die Gewichtsprocente berechnen sich:

$$97,3 : 0,12984 = 100 : x$$

$$x = 0,1334 \text{ g.}$$

Da das Bittermandelwasser 0,1 Prozent Cyanwasserstoff enthalten soll, so sind in dem Destillate 0,1334 — 0,1 = 0,0334 Prozent zuviel enthalten und dasselbe muß verdünnt werden. Man benutzt hierzu den ersten Nachlauf. Nachdem man denselben mit  $\frac{1}{4}$  Teil Weingeist vermischt, bestimme man auf gleiche Weise wie oben den Cyanwasserstoffgehalt nach Prozenten. Derselbe betrage z. B. 0,04 Prozent; er ist um 0,1 — 0,04 = 0,06 Prozent zu gering. Um zu erfahren, wieviel von dem Nachlauf zu dem Destillate zugefügt werden muß, damit dasselbe 0,1 Prozent Cyanwasserstoff enthalte, berechne man folgende Gleichung: Der zu geringe Prozentgehalt des Nachlaufs verhält sich zu dem zu hohen Prozentgehalt des Destillats wie das Gesamtgewicht des Destillats z. B. 800,0 zu x.

zu gering zu stark

$$0,06 : 0,0334 = 800 : x$$

$$x = 445,3 \text{ g.}$$

Es wären also 800 g des Destillats mit 445,3 g des ersten Nachlaufs zu verdünnen, um ein Bittermandelwasser von 0,1 Prozent Cyanwasserstoffgehalt zu erhalten.

	% HCN	HCN
Destillat	800 g mit 0,1334 besitzen	1,0672
Nachlauf	445,3 g mit 0,04 besitzen	0,1781
Gemisch:	1245,3 g	1,2453

Genügt die Menge des ersten Nachlaufs nicht zur Verdünnung des Destillats, so wird noch der zweite Nachlauf hierzu verwendet. Beträgt z. B. die Menge des ersten Nachlaufs nur 200 g, so erhält man durch Mischen des Destillats mit dem ersten Nachlauf:

		% HCN	HCN
Destillat	800 g mit	0,1334	besitzen 1,0672
Nachlauf	200 g mit	0,04	besitzen 0,0800
Gemisch:	1000 g		besitzen 1,1472

100 g des Gemisches enthalten daher 0,11472 g Cyanwasserstoff. Der Cyanwasserstoffgehalt ist um  $0,11472 - 0,1 = 0,01472$  Prozent zu stark.

Man verdünne den zweiten Nachlauf mit  $\frac{1}{4}$  Teil Weingeist und bestimme, wie oben angegeben, den Gehalt an Cyanwasserstoff nach Prozenten. Derselbe betrage z. B. 0,015 Prozent. Der Nachlauf ist um  $0,1 - 0,015 = 0,085$  Prozent zu schwach. Man hat nun wieder die Gleichung zu berechnen:

$$\begin{array}{l} \text{zu gering} \quad \text{zu stark} \\ 0,085 : 0,01472 = 1000 : x \\ x = 173,1 \text{ g.} \end{array}$$

800 g des Destillats und 200 g des ersten Nachlaufs sind somit mit 173,1 g des zweiten Nachlaufs zu verdünnen, um ein Bittermandelwasser von 0,1 Prozent Cyanwasserstoff zu erhalten.

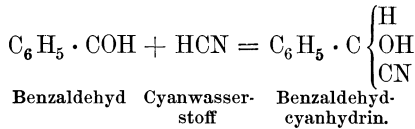
		% HCN	HCN
Destillat	1000 g mit	0,11472	besitzen 1,1472 g
Nachlauf	173,1 g mit	0,015	besitzen 0,0259 g
Gemisch:	1173,1 g		besitzen 1,1731 g

**Vorgang.** Die bitteren Mandeln enthalten fettes Öl, Amygdalin und Emulsin. Das fette Öl muß durch Abpressen möglichst entfernt werden, weil es die Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin hindert und das Bittermandelöl bei der Destillation zurückhalten würde. Das Amygdalin ist ein Glycosid, welches beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung des Ferments, Emulsin und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in Cyanwasserstoff, Benzaldehyd (Bittermandelöl) und Zucker zerfällt. Das Emulsin ist ein Eiweißstoff und sowohl in bitteren als süßen Mandeln enthalten.



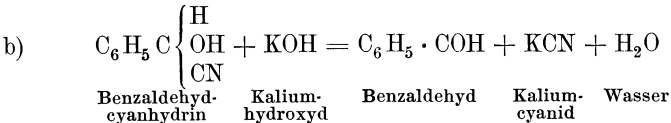
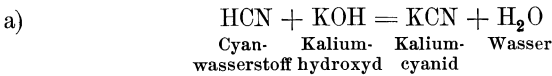
Cyanwasserstoff und Benzaldehyd bleiben aber nur zum kleineren Teil in freiem Zustand; beide verbinden sich zum größten Teil miteinander zu Benzaldehydecyanhydrin.



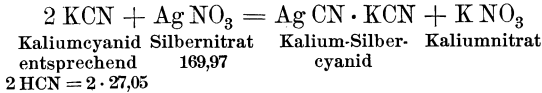


Werden die vom fetten Öle befreiten, gepulverten, bitteren Mandeln der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, so geht mit letzteren freier Cyanwasserstoff und Benzaldehyd sowie Benzaldehydcyanhydrin über. Der Weingeistzusatz bewirkt ein Klarbleiben des Destillats. Da der Amygdalingehalt der bitteren Mandeln zwischen 2 bis 3 Prozent wechselt, so wird auch der Cyanwasserstoffgehalt des Bittermandelwassers bei der Destillation verschieden ausfallen und muß daher reduziert werden.

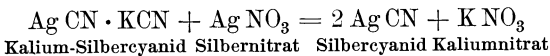
Um den Cyanwasserstoffgehalt zu bestimmen, versetzt man zuerst mit Kalilauge. Dieselbe bindet die freie Cyanwasserstoffsäure als Kaliumcyanid (a) und hebt die Verbindung Benzaldehydcyanhydrin auf, indem Benzaldehyd frei wird und der Cyanwasserstoff als Kaliumcyanid gebunden wird (b).



Wird nun Zehntel-Normal-Silbernitratlösung tropfenweise hinzugefügt, so entsteht eine Ausscheidung von Silbercyanid, welches aber von dem vorhandenen Kaliumcyanid beim Umschütteln unter Bildung der Doppelverbindung Kalium-Silbercyanid wieder gelöst wird.



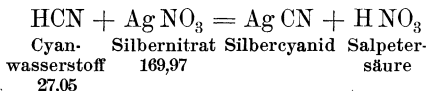
Solange noch Kaliumcyanid in der Lösung enthalten, bildet sich diese lösliche Doppelverbindung. Ist aber alles Kaliumcyanid gebunden, so wird auf weiteren Zusatz von Silbernitrat die Doppelverbindung zerlegt unter Ausscheidung von Silbercyanid und die Flüssigkeit wird gerührt.



**Eigenschaften.** Das Bittermandelwasser ist klar oder fast klar und besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,970 bis 0,980.

**Prüfung.**

1. Dasselbe soll blaues Lackmuspapier nicht röten (freie Säure).
2. Sein eigenartiger, starker Geruch soll auch nach Bindung der Blausäure mit Silbernitratlösung verbleiben. Durch das Silbernitrat wird nur die freie Blausäure als Silbercyanid gefällt, während das freie Benzaldehyd und das Benzaldehydcyanhydrin in Lösung bleibt und den eigentümlichen Geruch bedingt. Künstliches Bittermandelwasser, hergestellt durch Mischen von Wasser, Weingeist und Blausäure wird nach Fällung der Blausäure mit Silbernitrat keinen Geruch mehr besitzen.



3. Werden 10 ccm Bittermandelwasser mit 0,8 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung und einigen Tropfen Salpetersäure vermischt, und wird vom entstandenen Niederschlag abfiltriert, so soll das Filtrat durch weiteren Zusatz von Silbernitratlösung nicht mehr getrübt werden.

Das Silbernitrat fällt nur den freien Cyanwasserstoff. 1 Molekül Silbernitrat = 169,97 bindet 1 Molekül Cyanwasserstoff = 27,05 (siehe oben).

Zehntel-Normal-Silbernitratlösung			Silbernitrat
1000 ccm	enthalten		16,997 g
1 ccm	enthält		0,016997 g
			Cyanwasserstoff
1 ccm	fällt		0,002705 g
0,8 ccm	fällen		$0,8 \times 0,002705 = 0,002164$ g

Diese Menge freier Cyanwasserstoff darf in 10 ccm Bittermandelwasser enthalten sein. Ein größerer Gehalt von freiem Cyanwasserstoff läßt auf Zusatz von Cyanwasserstoffsäure schließen.

4. Die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Cyanwasserstoff wird, wie oben bei der Darstellung des Bittermandelwassers angegeben, ausgeführt. Es sollen zum Titrieren von 25 ccm Bittermandelwasser 4,5 bis 4,8 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung nötig sein.

1 Molekül Silbernitrat = 169,98 entspricht 2 Molekülen Kaliumcyanid = 2 Molekülen Cyanwasserstoff = 54,1.

Zehntel-Normal-Silbernitratlösung			Silbernitrat
1	ccm	enthält	0,016997 g (siehe oben)
			Cyanwasserstoff
1	ccm	entspricht	0,00541 g
4,5	ccm	entsprechen	$4,5 \times 0,00541 = 0,023345$ g
4,8	ccm	entsprechen	$4,8 \times 0,00541 = 0,025968$ g

Diese Menge Cyanwasserstoff soll in 25 ccm Bittermandelwasser enthalten sein.

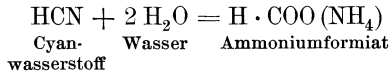
Die Gewichtsprocente berechnen sich unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichts:

$$\frac{0,023345 \times 100}{25 \cdot 0,970} = 0,0963 \text{ bis}$$

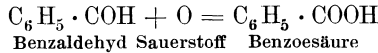
$$\frac{0,025968 \times 100}{25 \cdot 0,980} = 0,105 \text{ Prozent Cyanwasserstoff.}$$

5. 1 ccm Bittermandelwasser soll nach dem Abdampfen einen wägbaren Rückstand nicht geben (fremde Salze, wie Kaliumcyanid, Natriumchlorid u. s. w.).

**Aufbewahrung.** Das Bittermandelwasser muß vorsichtig in vor Licht geschützten Gläsern aufbewahrt werden. Durch das Licht wird nämlich die Zersetzung des Cyanwasserstoffs und die Oxydation des Benzaldehyds befördert. Aus dem Cyanwasserstoff kann unter Aufnahme von Wasser Ammoniumformiat entstehen.



Das Benzaldehyd wird durch Aufnahme von Sauerstoff zu Benzoesäure.



Auch treten zuweilen 2 Moleküle Benzaldehyd zu Benzoin zusammen, welches sich aus dem Bittermandelwasser in gelben Kriställchen ausscheidet.

## Aqua chlorata.

*Chlorum in Aqua. Chlorwasser.*

**Darstellung.** Einen 500 g fassenden Stehkolben fülle man zu  $\frac{3}{4}$  mit haselnußgroßen, durch Absieben von feinem Pulver befreiten Braunstein, schließe den Kolben mit einem paraffinierten, zweimal

durchbohrten Korke, durch dessen eine Öffnung eine Weltersche Sicherheitsröhre und durch dessen andere eine Gasleitungsröhre hindurchgeht. Letztere verbinde mit einer Waschflasche, in welcher sich wenig Wasser befindet, und leite das Gas aus dieser in ein vorgeschlagenes Glas, welches nur zur Hälfte mit ausgekochtem Wasser gefüllt ist, und mit einem Glasstopfen verschlossen werden kann. Ein gleiches, weiteres, mit Wasser teilweise gefülltes Glas halte man zum Vorschlagen bereit. Ist alles so vorbereitet, so schütte man durch die Weltersche Sicherheitsröhre rohe Salzsäure, so daß der Braunstein noch aus der Salzsäure herausragt. Wendet man eine ca. 30prozentige Salzsäure an, so wird schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlorentwicklung stattfinden. Sobald sich nur mehr wenige Gasblasen im Waschwasser und in der vorgeschlagenen Flüssigkeit zeigen, stelle man den Stehkolben auf ein Sandbad und erwärme gelinde. Hat sich der obere Raum des Absorptionsgefäßes mit grünlichgelbem Chlorgas gefüllt, so nimmt man das Glas hinweg und leitet nun das Gas in das zweite Glas, während man das erste Glas mit dem Glasstopfen verschließt und tüchtig umschüttelt, bis das Chlor vom Wasser absorbiert ist. Der Raum über dem Wasser wird nun wieder farblos erscheinen, und sobald man den Stopfen öffnet, wird Luft mit Geräusch in das Glas strömen. Hat sich der leere Raum des zweiten Glases mit Chlorgas gefüllt, nehme man dasselbe hinweg, verschließe es mit dem Stopfen und leite nun wieder das Chlor in das erste Glas. Man schüttle das zweite Glas tüchtig um und setze das abwechselnde Einleiten des Gases in die beiden Gläser und das Schütteln derselben so lange fort, bis kein Gas mehr absorbiert wird, was man daran erkennt, daß der Raum über dem Wasser in dem Glase nach dem Schütteln mit grünlichem Gase gefüllt bleibt und beim Öffnen des Stopfens keine Luft mehr eindringt. Man fülle sodann das Chlorwasser in dunkle, etwa 200 ccm fassende Gläser bis zur Mündung, verschließe diese sogleich mit Glasstopfen, verbinde sie mit feuchtem Pergamentpapier und hebe sie im Keller auf.

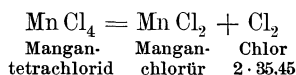
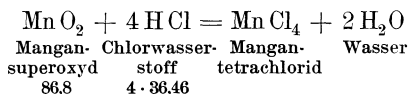
Die Flüssigkeit im Stehkolben gieße man von dem Braunstein ab, wasche letzteren mehrmals durch Auf- und Abgießen von Wasser aus, lasse das Wasser gut abfließen und hebe den Kolben samt Stopfen und Gasleitungsröhre zur nächsten Chlorentwicklung auf.

Die Chlorentwicklung, sowie das Abfüllen des Chlorwassers ist am besten an einem zugigen Orte im Freien vorzunehmen, da das Chlor sehr schädlich auf die Respirationsorgane wirkt. Als Gegen-

mittel für eingeatmetes Chlorgas atme man Weingeist- oder Ätherweingeistdampf ein.

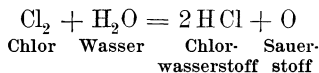
Bei der Darstellung des Chlorwassers im Winter hat man darauf zu sehen, daß das vorgeschlagene Wasser keine zu niedrige Temperatur besitzt, indem sich bei  $+1^{\circ}$  bis  $+3^{\circ}$  Kristalle von Chlorhydrat,  $\text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ , ausscheiden, welche die Glasröhre verstopfen. Man erwärmt daher im Winter das Wasser auf  $+9^{\circ}$  bis  $10^{\circ}$ , weil es bei dieser Temperatur die größte Menge Chlorgas zu absorbieren vermag.

**Vorgang.** Kommt Mangansuperoxyd (Braunstein) mit Salzsäure zusammen, so löst sich ersteres in der Kälte ohne Chlorentwicklung zu Mangantetrachlorid; letzteres zerfällt aber beim Erhitzen in Manganchlorür und Chlor.

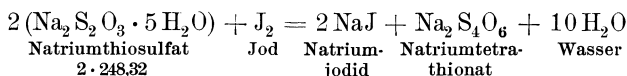
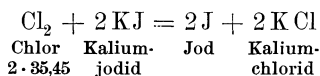


**Eigenschaften.** Das Chlorwasser stellt eine klare, gelbgrüne, in der Wärme flüchtige, erstickend riechende Flüssigkeit dar, welche blaues Lackmuspapier nicht rötet, sondern bleicht. 1000 Teile enthalten mindestens 4, höchstens 5 Teile Chlor.

**Aufbewahrung.** Das Chlorwasser muß vor Luft und Licht geschützt aufbewahrt werden, weil das Chlor unter dem Einflusse des Tageslichts das Wasser zerlegt unter Bildung von Chlorwasserstoff und Freiwerden von Sauerstoff.



**Prüfung.** 25 g Chlorwasser werden in eine wässrige Lösung von 1 g Kaliumjodid in 5 g Wasser eingegossen, wodurch eine dem Chlor äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt wird. Versetzt man nun mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung, so wird das Jod unter Bildung von Natriumjodid und Natriumtetrathionat gebunden. Es sollen hierzu 28,2 bis 35,3 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung gebraucht werden. Als Indikator wird Stärkelösung verwendet, welche mit dem Jod blaue Jodstärke bildet. Ist alles Jod gebunden, so verschwindet die Bläuung.



1 Molekül Natriumthiosulfat bindet 1 Atom Jod, entsprechend 1 Atom Chlor.

Zehntel-Normal- Natriumthiosulfat		Natriumthiosulfat
1000 ccm	enthalten	24,832 g
1 ccm	enthält	0,024832 g Chlor
1 ccm	entspricht	0,003545 g

28,2 bis 35,3 ccm entsprechen 28,2 bis  $35,3 \times 0,003545 = 0,099969$  bis 0,121385 g.

Diese Menge Chlor soll in 25 g Chlorwasser enthalten sein; 100 g Chlorwasser sollen  $4 \times 0,099969$  bis  $0,121385 = 0,399876$  bis 0,500562 g Chlor enthalten.

### Stöchiometrische Berechnungen.

Atomgewicht des Chlors = 35,45.

Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 36,46.

Wieviel 30 prozentige Salzsäure braucht man theoretisch zur Entwicklung derjenigen Menge Chlor, welche zur Sättigung von 2 Liter Wasser bei 15° und 760 mm B nötig ist, wenn das Wasser 2,368 Volumina Chlor absorbiert und 1 Liter Chlorgas 3,008 g wiegt?

2 Liter Wasser absorbieren  $2 \times 2,368 = 4,736$  Liter Chlorgas.

4,736 Liter Chlorgas wiegen  $4,736 \times 3,008 = 14,2458$  g.

2 Moleküle Chlorwasserstoff entsprechen 1 Atom Chlor.

$$\begin{array}{rcc} \text{Cl} & 2\text{HCl} & \text{Cl} \\ 35,45 + 72,92 & = & 14,2458 : x \\ & & x = 29,3 \text{ HCl} \end{array}$$

Diese Menge Chlorwasserstoff entspricht 30 prozentiger Salzsäure:

$$\begin{array}{r} 30 : 100 = 29,3 : x \\ x = 97,66 \text{ g} \end{array}$$

**Argentum nitricum.***Lapis infernalis. Argentum nitricum fusum. Silbernitrat. Höllenstein.*

Molekulargewicht = 169,97.

**Darstellung. 1.** Einen Vereinstaler, den man zuvor mit konzentrierter Sodalösung gekocht, um den anhängenden Schmutz zu entfernen, dann abgewaschen und getrocknet hat, übergieße man in einer tiefen Porzellanschale mit 80 g 25prozentiger Salpetersäure und erwärme auf dem Sandbad an einem zugigen Orte, bis der Taler sich vollständig gelöst hat, worauf man die Lösung zur Verjagung der überschüssigen Säure zur Trockne verdampft und die trockene Masse zur Ausscheidung des Kupfers so lange über einer Weingeistflamme schmilzt, bis die Masse ruhig fließt. Ist dieses der Fall, so lasse man die Flüssigkeit in der ganzen Schale herumfließen, damit dieselbe nicht beim Erkalten auf einen Klumpen erstarrt und dadurch ein Zerspringen der Schale veranlaßt, stoße nach dem Erkalten die Masse von der Schale los, behandle sie mit warmem Wasser und filtriere durch ein gewogenes Filter. Das auf dem Filter zurückgebliebene Kupferoxyd wasche man mit warmem Wasser gut aus. Man prüfe nun das Filtrat, ob eine Probe desselben mit Ammoniakflüssigkeit sich bläut. Ist dieses noch der Fall, so bestimme man annähernd die Menge des noch gelösten Kupfers, indem man das Filter samt Inhalt nach dem Trocknen wiegt und das Gewicht des Kupferoxyds auf Kupfer berechnet. Da ein Vereinstaler 18,5 g wiegt und 1,85 g Kupfer enthält, so zeigt das Mindergewicht als 1,85 g das in dem Filtrate noch gelöste Kupfer an. Um dieses auszufällen, erwärmt man das Filtrat mit überschüssigem Silberoxyd. Letzteres erhält man, indem man eine entsprechende Menge Silbernitrat (für 0,01 g Kupfer etwa 0,1 g Silbernitrat) in Wasser löst und die Lösung mit Natronlauge vollständig ausfällt. Den entstandenen Niederschlag wasche man mit warmem Wasser gut aus und spüle ihn mittels der Spritzflasche in das kupferhaltige Filtrat. Nachdem man kurze Zeit erwärmt, prüfe man mit Ammoniakflüssigkeit, ob alles Kupfer gefällt ist. Findet keine Bläuung mehr statt, so filtriere man, säure das Filtrat mit Salpetersäure an, verdampfe in einer Porzellanschale zur Trockne und erhitze bis zum Schmelzen. Die geschmolzene Masse gieße man in eine Höllensteinform, welche zuvor mit Talksteinpulver eingerieben und erwärmt wurde. Nach dem Erkalten stoße man die Stangen aus der Form,

und bringe sie mittels einer Pinzette, ohne sie zu berühren, und unter Abhaltung von Staub und Licht in das Aufbewahrungsgefäß.

Will man kristallisiertes Silbernitrat erhalten, so löse man das geschmolzene Silbernitrat in Wasser, verdampfe die Lösung, nachdem man sie durch Glaswolle filtriert hat, auf dem Sandbade zur Kristallhautbildung, und dann im Wasserbade so weit, daß ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten erstarrt, und lasse an einem dunkeln Orte, vor Staub geschützt, kristallisieren. Die Kristalle sammle man auf einem Trichter, lasse gut abtropfen, und trockne sie in einer Porzellanschale bei gewöhnlicher Temperatur, vor Staub und Licht geschützt. Die Mutterlauge verdampfe man zur weiteren Kristallisation.

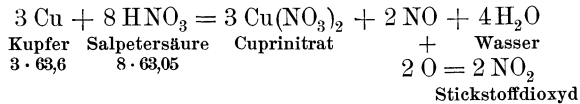
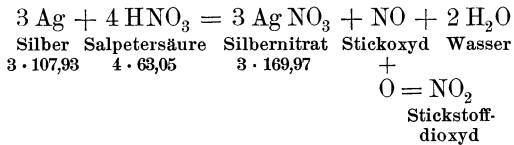
**2.** Man löse den Vereinstaler, wie bei Nr. 1 angegeben, in Salpetersäure, verdünne die Lösung mit Wasser, filtriere sie und verdampfe sie, um die überschüssige Salpetersäure zu verjagen, in einer Porzellanschale zur Trockne. Hierauf löse man den Rückstand in der zehnfachen Menge Wasser, stelle in die Lösung einen blanken Kupferstreifen und lasse einige Zeit stehen, wobei sich metallisches Silber als graues Pulver abscheidet. Scheidet sich kein Silber mehr aus, so nehme man den Kupferstreifen aus der Flüssigkeit, spüle denselben mit Wasser ab, gieße die über dem Silber stehende Flüssigkeit ab, gieße wiederum Wasser auf und wasche das Silber durch mehrmaliges Dekantieren aus. Nachdem man das Silberpulver in einer Porzellanschale einen Tag mit verdünnter Salzsäure digeriert, um das Kupfer zu entfernen, gieße man die überstehende Flüssigkeit ab, wasche das Silber einige Male mit Wasser nach und digeriere es, um die letzten Spuren von Kupfer zu entfernen, mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit. Man wasche nun wiederum das Silber mit Wasser gut aus, trockne es, bringe es in einen Glaskolben, füge auf 10 Teile Silber 32 Teile 25prozentige Salpetersäure hinzu, und setze auf den Kolben einen kleinen Trichter, um die von den Dämpfen mit fortgerissene Silbernitratlösung aufzufangen. Nachdem die Einwirkung in der Kälte aufgehört, erwärme man gelinde und verfare mit der Lösung wie bei Nr. 1 angegeben.

**3.** Man löse den Vereinstaler, wie bei Nr. 1 angegeben, in Salpetersäure, und versetze die Lösung unter Umrühren so lange mit Salzsäure, als ein Niederschlag von Silberchlorid entsteht. Man lasse den käsigen Niederschlag absetzen, gieße die überstehende Flüssigkeit ab und wasche den Niederschlag unter Aufgießen von

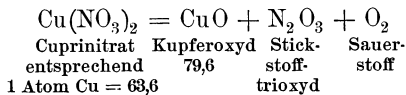


heißem Wasser mehrmals durch Dekantieren aus. Den Niederschlag bringe man sodann in eine Porzellanschale, koche ihn mit verdünnter Salzsäure aus, wasche mit heißem Wasser durch Dekantieren aus, bringe ihn auf ein Filter, und wasche ihn so lange mit Wasser aus, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagiert. Das feuchte Silberchlorid bringe man in eine Porzellanschale, rühre es mit salzsäurehaltigem Wasser zu einem Brei an und stecke einige Stücke Zink in dasselbe. Die Reduktion des Silberchlorids zu metallischem Silber erfolgt vom Zink aus durch die ganze Masse. Hat das Silber eine gleich graue Farbe angenommen, so nehme man den Zinkstab heraus, spüle ihn mit Wasser ab, wasche das Silber mehrmals durch Dekantieren mit Wasser aus und erwärme es einige Male mit verdünnter Salzsäure, um alles Zink zu entfernen. Man bringe dann das Silber auf ein Filter, und wasche es so lange mit Wasser aus, bis das Filtrat durch Silbernitratlösung keine Trübung mehr erleidet, worauf man es trocknet, in Salpetersäure, wie bei Nr. 2 angegeben, auflöst, und die Lösung wie Nr. 1 weiter behandelt.

**Vorgang. 1.** Die Vereinstaler bestehen aus Silber, dem 10 Prozent Kupfer beigemischt sind. Wird ein solches Silber in Salpetersäure gelöst, so bildet sich Silbernitrat und Cuprinitrat, während Stickoxyd frei wird, sogleich aber Sauerstoff aufnimmt und als Stickstoffdioxyd in gelbroten Dämpfen entweicht.



Wird das Gemenge von Silbernitrat und Cuprinitrat auf etwa 240° erhitzt, so bleibt das Silbernitrat unzersetzt, während das Cuprinitrat in Kupferoxyd, niedrige Oxyde des Stickstoffs und Sauerstoff zerfällt.

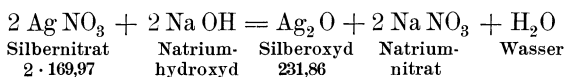


Eine kleine Menge Silbernitrat wird unter Sauerstoffabgabe zu Silbernitrit,  $\text{Ag NO}_2$ , welches jedoch beim Ansäuern des Filtrats mit

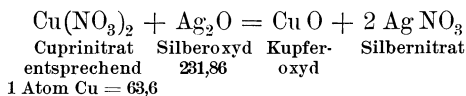
Salpetersäure unter Entweichen von salpetriger Säure wieder in Silbernitrat umgewandelt wird.

Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so löst sich Silbernitrat auf und Kupferoxyd bleibt ungelöst. Enthält das Filtrat noch Cuprinitrat gelöst, so entsteht auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit eine blaue Färbung, herrührend von Cuprinitrat-Ammoniak,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{NH}_3$ .

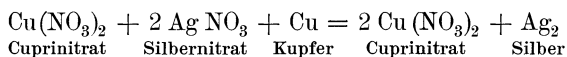
Um das Kupfer aus dem Filtrate vollständig zu entfernen, wird letzteres mit Silberoxyd erwärmt. Das Silberoxyd erhält man durch Fällung einer Silbernitratlösung mit Natronlauge, wobei Natriumnitrat in Lösung geht, und Auswaschen des Niederschlags.



Erwärmt man das Cuprinitrat haltige Filtrat mit Silberoxyd, so wird das Kupfer als Kupferoxyd gefällt, während Silbernitrat in Lösung geht.



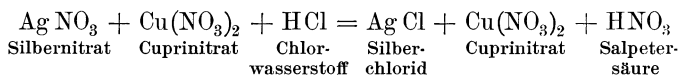
**2.** Stellt man in die Lösung von Silbernitrat und Cuprinitrat einen Streifen Kupferblech, so wird das Silber metallisch ausgefällt und eine äquivalente Menge Kupfer geht als Cuprinitrat in Lösung.



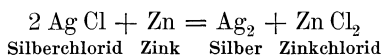
Wird das reine Silberpulver in Salpetersäure gelöst, so löst sich Silbernitrat auf und Stickoxyd wird frei, das an der Luft Sauerstoff aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht.

Formel siehe oben bei Nr. 1.

**3.** Versetzt man eine Lösung von Silbernitrat und Cuprinitrat mit Salzsäure, so wird alles Silber als Silberchlorid gefällt und in der Lösung ist Salpetersäure und Cuprinitrat.



Wird das ausgewaschene Silberchlorid mit metallischem Zink in saurer Flüssigkeit zusammengebracht, so scheidet sich metallisches Silber aus und Zinkchlorid geht in Lösung.



Die Lösung des metallischen Silbers in Salpetersäure siehe bei Nr. 1.

**Aufbewahrung.** Reines Silbernitrat verändert sich am Lichte nicht, wohl aber, wenn dasselbe mit organischen Stoffen, wie Staub, in Berührung kommt. Es findet dann alsbald eine Schwärzung statt, indem das Silbernitrat teilweise zu metallischem Silber reduziert wird, welcher Vorgang durch das Licht befördert wird. Auch die Anwesenheit einer geringen Menge Silbernitrit, welches sich beim Schmelzen gebildet hat, bedingt unter dem Einflusse des Lichtes eine alsbaldige Reduktion zu metallischem Silber. Es empfiehlt sich daher, das Silbernitrat in vor Licht geschützten Gläsern aufzubewahren.

**Eigenschaften.** Das Silbernitrat stellt weiße, glänzende oder grauweiße, schmelzbare Stäbchen mit kristallinischem Bruche dar, die in 0,6 Teilen Wasser und in etwa 10 Teilen Weingeist löslich sind. In einer genügenden Menge Ammoniakflüssigkeit ist es klar und farblos löslich; es scheidet sich zuerst Silberoxyd aus, das durch überschüssiges Ammoniak als Silberoxyd-Ammoniak gelöst wird (blaue Lösung zeigt Kupfer, trübe Lösung fremde Metalle an). Die wässrige Lösung ist neutral und gibt mit Salzsäure einen weißen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid, der in Ammoniakflüssigkeit löslich, in Salpetersäure unlöslich ist.

**Prüfung.** 5 ccm der wässrigen Lösung, in der Siedehitze mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wobei Silberchlorid sich ausscheidet und Salpetersäure in Lösung ist, sollen nach dem Filtrieren eine Flüssigkeit geben, welche nach dem Verdampfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterläßt (fremde Salze, Kaliumnitrat).

#### **Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Silbers = 107,93.

Atomgewicht des Kupfers = 63,6.

Molekulargewicht der Kupferoxyds = 79,06.

Molekulargewicht des Silberoxyds = 231,86.

Molekulargewicht der Salpetersäure = 63,05.

Molekulargewicht des Silbernitrats = 169,97.

**1.** Wieviel 25prozentige Salpetersäure ist zur Lösung von einem Vereinstaler nötig, der 18,5 g wiegt und 10 Prozent Kupfer enthält?

Ein Vereinstaler besteht aus 16,65 g Silber und 1,85 g Kupfer.

3 Atome Silber brauchen 4 Moleküle Salpetersäure zur Lösung.

$$\begin{array}{r} 3 \text{ Ag} \quad 4 \text{ HNO}_3 \\ 3 \cdot 107,93 : 4 \cdot 63,05 = 16,65 : x \\ x = 12,96 \text{ g HNO}_3. \end{array}$$

3 Atome Kupfer brauchen 8 Moleküle Salpetersäure zur Lösung.

$$\begin{array}{r} 3 \text{ Cu} \quad 8 \text{ HNO}_3 \\ 3 \cdot 63,6 : 8 \cdot 63,05 = 1,85 : x \\ x = 4,89 \text{ g HNO}_3. \end{array}$$

Diese Menge Salpetersäure  $12,96 + 4,89 = 17,85$  g entspricht  $4 \times 17,85 = 71,4$  g 25 prozentige Salpetersäure.

**2.** Wieviel 25 prozentige Salpetersäure braucht man zur Lösung von 10 g reinem Silber?

3 Atome Silber brauchen 4 Moleküle Salpetersäure zur Lösung.

$$\begin{array}{r} 3 \text{ Ag} \quad 4 \text{ HNO}_3 \\ 3 \cdot 107,93 : 4 \cdot 63,05 = 10 : x \\ x = 7,78 \text{ g HNO}_3. \end{array}$$

Diese Menge Salpetersäure entspricht  $4 \times 7,78 = 31,12$  g 25 prozentige Salpetersäure.

**3.** Wenn beim Schmelzen des kupferhaltigen Silbernitrats, das man aus einem Vereinstaler dargestellt hat, sich 2,2 g Kupferoxyd ausscheidet, wieviel Kupfer ist, wenn die Schmelze mit Wasser behandelt wird, im Filtrate noch gelöst?

2,2 g Kupferoxyd entsprechen metallischem Kupfer:

$$\begin{array}{r} \text{Cu O} \quad \text{Cu} \\ 79,6 : 63,6 = 2,2 : x \\ x = 1,598 \text{ g Cu.} \end{array}$$

Da 1 Vereinstaler 1,85 g Kupfer enthält (siehe Nr. 1), so sind im Filtrate  $1,85 - 1,598 = 0,252$  g Kupfer gelöst.

**4.** Wieviel Silberoxyd ist nötig, um obige Menge gelösten Kupfers zu fällen, und wieviel Silbernitrat braucht man zur Fällung des Silberoxyds?

1 Atom Kupfer braucht 1 Molekül Silberoxyd.

$$\begin{array}{r} \text{Cu} \quad \text{Ag}_2\text{O} \\ 63,6 : 231,86 = 0,252 : x \\ x = 0,919 \text{ g Ag}_2\text{O.} \end{array}$$

1 Molekül Silberoxyd entspricht 2 Molekülen Silbernitrat.

$$\begin{array}{r} \text{Ag}_2\text{O} \quad \quad 2 \text{AgNO}_3 \\ 231,86 \quad : \quad 2 \cdot 169,97 = 0,919 : x \\ x = 1,347 \text{ g AgNO}_3. \end{array}$$

Da man aber einen Überschuß von Silberoxyd zur Fällung des gelösten Kupfers verwenden muß, so wird man etwas mehr, etwa 2,5 g Silbernitrat zur Fällung des Silberoxyds verwenden.

5. Wieviel Silbernitrat erhält man von einem Vereinstaler, der 18,5 g wiegt und 10 Prozent Kupfer enthält?

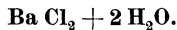
1 Vereinstaler enthält 16,65 g reines Silber (siehe bei Nr. 1).

1 Atom Silber entspricht 1 Molekül Silbernitrat.

$$\begin{array}{r} \text{Ag} \quad \quad \text{AgNO}_3 \\ 107,93 \quad : \quad 169,97 = 16,65 : x \\ x = 26,22 \text{ g AgNO}_3. \end{array}$$

### Baryum chloratum.

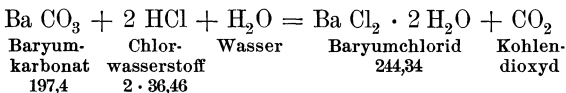
*Baryumchlorid.*



Molekulargewicht = 244,34.

**Darstellung.** 150 g reine, 25 prozentige Salzsäure verdünne man in einem etwa 1 Liter fassenden Zylinderglase mit 250 g Wasser, und setze so lange reines Baryumkarbonat (etwa 100 g) in kleinen Portionen unter Umrühren hinzu, bis auch beim Erwärmen keine Entwicklung von Kohlendioxyd mehr stattfindet, worauf man filtriert. Das Filtrat säure man mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion an und verdampfe zur Kristallisation. Die Kristalle sammle man auf einem Trichter, wasche sie mit wenigem, kaltem Wasser ab und trockne sie auf Fließpapier ausgebreitet bei gewöhnlicher Temperatur. Die Mutterlauge dampfe man zur Gewinnung weiterer Kristalle ein.

**Vorgang.** Wird Salzsäure mit Baryumkarbonat neutralisiert, so geht Baryumchlorid in Lösung und Kohlendioxyd entweicht.



**Eigenschaften.** Das Baryumchlorid stellt farblose, tafelförmige, an der Luft beständige Kristalle dar, welche in 2,5 Teilen kaltem

und in 1,5 Teilen siedendem Wasser löslich, in Weingeist unlöslich sind. Die wässrige Lösung gibt mit verdünnter Schwefelsäure einen weißen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat, mit Silbernitratlösung einen weißen, käsigen, in Säuren unlöslichen, in Ammoniakflüssigkeit leicht löslichen Niederschlag von Silberchlorid.

### Prüfung.

1. Man löse 5 g des Salzes in 45 g Wasser. Die Lösung sei neutral. Eine saure Reaktion würde freie Salzsäure, eine alkalische basisches Salz (basisches Baryumchlorid) anzeigen.

2. Man versetze 10 ccm der Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser; es entstehe keine Veränderung. Metalle, wie Kupfer, Blei, geben eine dunkle Fällung von Metallsulfid.

3. Man erhitze 25 ccm der Lösung zum Sieden, versetze mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch Baryumsulfat gefällt wird, filtriere, verdunste das Filtrat, und glühe gelinde. Es darf kein wägbarer Rückstand bleiben. Alkalisalze bleiben im Rückstand.

4. 20 ccm der Lösung versetze man mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung; sie darf nicht gebläut werden. Ferrisalze geben eine blaue Fällung von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

Formel siehe bei Acidum boricum.

### Stöchiometrische Berechnungen.

Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 36,46.

Molekulargewicht des Baryumkarbonats = 197,4.

Molekulargewicht des Baryumchlorids = 244,34.

1. Wieviel Baryumkarbonat braucht man zur Neutralisation von 150 g 25prozentige Salzsäure?

2 Moleküle Chlorwasserstoff brauchen 1 Molekül Baryumkarbonat.

150 g 25prozentige Salzsäure enthält  $\frac{150 \cdot 25}{100} = 37,5$  g Chlorwasserstoff.

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ HCl} & \text{Ba CO}_3 & \\ 72,92 & : & 197,4 = 37,5 : x \\ & & x = 101,51 \text{ g Ba CO}_3 \end{array}$$

2. Wieviel Baryumchlorid erhält man von 100 g Baryumkarbonat?  
1 Molekül Baryumkarbonat entspricht 1 Molekül Baryumchlorid.

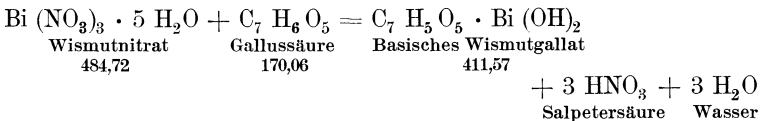
$$\begin{array}{rcl} \text{Ba CO}_3 & \text{Ba Cl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} & \\ 197,4 & : & 244,34 = 100 : x \\ & & x = 123,77 \text{ g Ba Cl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \end{array}$$

**Bismutum subgallicum.***Basisches Wismutgallat. Wismutsubgallat.*

Molekulargewicht = 411,57.

**Darstellung.** 90 g kristallisiertes Wismutnitrat (Darstellung siehe bei Bismutum subnitricum) löse man in 180 g Eisessig, verdünne die Lösung mit 1500 g Wasser und filtriere. Andererseits löse man 30 g Gallussäure in 1500 g Wasser unter Erwärmen auf, und füge die noch warme Lösung unter Umrühren zur Wismutnitratlösung. Den gelben Niederschlag lasse man absetzen, gieße die überstehende Flüssigkeit ab, gieße lauwarmes Wasser auf, rühre gut um, gieße die Flüssigkeit nach dem Absetzen des Niederschlags ab und wiederhole diese Operation mehrere Male. Dann sammle man den Niederschlag auf einem Filter und wasche denselben mit lauwarmem Wasser noch so lange mit Wasser nach, bis das Filtrat auf eine Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure (1 = 100) geschichtet, keine blaue Zone mehr gibt. Man lasse dann gut abtropfen und bringe den Niederschlag auf eine poröse Tonplatte, auf welcher derselbe zuerst bei mittlerer Temperatur, dann bei 70° bis 80° getrocknet wird.

**Vorgang.** Wird eine Lösung von Wismutnitrat mit einer Lösung von Gallussäure versetzt, so scheidet sich ein gelber Niederschlag von basischem Wismutgallat aus und Salpetersäure geht in die Flüssigkeit.



Solange noch Salpetersäure im Filtrate enthalten ist, erzeugt diese mit einer Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure zusammengebracht, eine blaue Färbung.

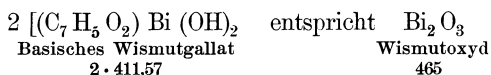
**Eigenschaften.** Das basische Wismutgallat stellt ein zitronengelbes, amorphes, geschmack- und geruchloses Pulver dar, das in Äther, Wasser und Weingeist unlöslich ist und beim Erhitzen verkohlt, ohne zu schmelzen, unter Hinterlassung eines gelben Rückstandes von Wismutoxyd.

**Prüfung.**

**1.** Beim Schütteln von 0,1 g basischem Wismutgallat mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser entsteht ein schwarzer Nieder-

schlag von Wismutsulfid und Gallussäure ist in Lösung; die filtrierte, zum Kochen erhitzte und wieder erkaltete Flüssigkeit färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung blauschwarz (Reaktion auf Gallussäure).

2. Wird 1 g basisches Wismutgallat eingeäschert, der verbleibende gelbe Rückstand von Wismutoxyd in Salpetersäure gelöst, die Lösung vorsichtig zum Trocknen verdampft und der Rückstand abermals geglüht, so sollen mindestens 0,52 g Wismutoxyd zurückbleiben.



1 g des Präparats sollte beim Glühen theoretisch hinterlassen:

$$2 \cdot 411,57 : 465 = 1 : x$$

$$x = 0,5649 \text{ g Wismutoxyd.}$$

3. Das so erhaltene Wismutoxyd löse man in Salpetersäure und verdünne die Lösung von Wismutnitrat auf 20 ccm. Man versetze sie

a) mit Baryumnitratlösung,

b) mit Silbernitratlösung,

c) mit 2 Raumteilen verdünnter Schwefelsäure; es darf keine Veränderung entstehen;

d) mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und filtriere. Das Filtrat sei farblos.

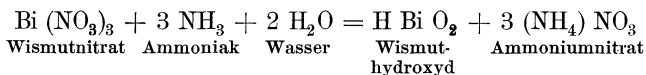
ad a) Schwefelsäure erzeugt eine weiße Fällung von Baryumsulfat.

ad b) Chloride erzeugen eine weiße Fällung von Silberchlorid.

ad c) Blei gibt eine weiße Fällung von Bleisulfat.

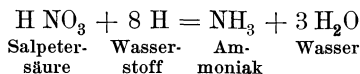
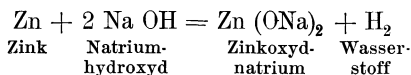
ad d) Überschüssiges Ammoniak scheidet Wismuthydroxyd aus.

Ist das Filtrat blau, so ist Kupfer zugegen, das sich als Kupfernitrat-Ammoniak,  $Cu(NO_3)_2 + 4NH_3$ , auflöst.



4. Man löse 1 g basisches Wismutgallat in 5 ccm Natronlauge. Die Lösung sei klar; die braunrote Lösung erwärme man mit einem Gemische von je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver. Es darf sich kein Ammoniak entwickeln. — Zink und Natronlauge entwickeln Wasserstoff. Eisen dient nur zur Beförderung des Prozesses. Ist Salpetersäure zugegen, so wird diese durch den Wasserstoff zu Ammoniak reduziert.





5. Man mische 1 g des Präparats mit 3 ccm Zinnchlorürlösung; es soll im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht eintreten. Arsenverbindungen werden zu metallischem Arsen reduziert unter Bildung von Zinnchlorid.

Formel siehe bei Acidum aceticum.

6. Man schüttele 1 g des Präparats mit 10 ccm Weingeist, filtriere und verdampfe das Filtrat. Es darf einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen, was der Fall wäre, wenn freie Gallussäure zugegen.

#### Stöchiometrische Berechnungen.

Molekulargewicht des Wismutnitrats = 484,72.

Molekulargewicht der Gallussäure = 170,06.

Molekulargewicht des basischen Wismutgallats = 411,57.

1. Wieviel Gallussäure braucht man zur Fällung von 90 g kristallisiertem Wismutnitrat?

1 Molekül Wismutnitrat braucht 1 Molekül Gallussäure.

$$\begin{array}{rcl} \text{Bi (NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} & \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5 & \\ 484,72 & : & 170,06 = x \\ x = 31,57 \text{ g} & \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5 & \end{array}$$

2. Wieviel basisches Wismutgallat geben 90 g Wismutnitrat?

1 Molekül Wismutnitrat entspricht 1 Molekül basischem Wismutgallat.

$$\begin{array}{rcl} \text{Bi (NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} & \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5 \cdot \text{Bi (OH)}_2 & \\ 484,72 & : & 411,57 = 90 : x \\ x = 76,42 \text{ g} & \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5 \cdot \text{Bi (OH)}_2 & \end{array}$$

### Bismutum subnitricum.

*Bismutum hydrico-nitricum. Magisterium Bismuti.*

*Basisches Wismutnitrat. Wismutsubnitrat.*



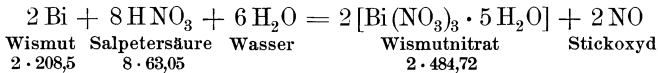
Molekulargewicht = 304,56

**Darstellung.** 250 g Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht (32,36 prozentige) erwärme man in einem ca. 1 Liter fassenden Kolben

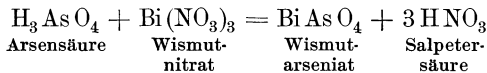
auf dem Sandbade auf  $75^{\circ}$  bis  $90^{\circ}$ , entferne dann die Feuerung und trage ohne Unterbrechung in kleinen Portionen 50 g grobgepulvertes Wismutmetall ein. Da sich bei der Auflösung desselben eine große Menge brauner Dämpfe von Stickstoffdioxyd entwickelt, so muß die Operation im Freien vorgenommen werden. Wird die Reaktion stürmisch, so trage man erst dann wieder eine kleine Menge des Metalls ein, wenn das Aufschäumen aufgehört. Findet zuletzt nur mehr eine geringe Einwirkung der Säure auf das Metall statt, so erwärme man, bis nahezu alles Metall gelöst ist. Man lasse dann erkalten, gieße die Flüssigkeit von dem geringen grauweißen Bodensatze in eine Glasflasche ab und lasse einige Tage stehen, bis die Flüssigkeit sich vollkommen geklärt hat, worauf man durch Glaswolle in eine Porzellanschale filtriert und das Filtrat so weit eindampft, bis ein paar Tropfen auf ein Uhrglas gebracht nach dem Erkalten Kristalle abscheiden. Ist dieses der Fall, so lasse man die Flüssigkeit einen Tag an einem kühlen Orte zur Kristallisation stehen, gieße sodann die Mutterlauge ab und dampfe letztere nochmals zur Kristallisation ein. Die vereinigten Kristalle sammle man auf einem Glasrichter, dessen Abflußröhre lose mit Glaswolle verstopft ist, wasche sie einige Male mit salpetersäurehaltigem Wasser (2 Teile Salpetersäure auf 7 Teile Wasser) ab und trockne sie bei gewöhnlicher Temperatur. Die Kristalle werden ungefähr 100 g betragen.

1 Teil dieser Kristalle zerreibe man in einem Porzellanmörser gleichmäßig mit 4 Teilen Wasser und trage das Gemisch unter beständigem Umrühren in 21 Teile siedendem Wasser, welches sich in einem Topfe befindet, ein. Um alles Wismutnitrat in das heiße Wasser zu bringen, spült man zuletzt den Pistill und die Porzellanschale mit diesem heißen Wasser nach. Nachdem man mit einem Glasstabe einige Zeit umgerührt hat, lasse man den Niederschlag absetzen, gieße die Flüssigkeit, nachdem sie halb erkaltet ist, klar ab und bringe den Niederschlag auf ein doppeltes Papierfilter oder auf ein leinenes, angefeuchtetes Koliertuch. Man lasse die Flüssigkeit abtropfen, wasche den Niederschlag mit seinem etwa gleichen Raumeil kalten Wassers aus, presse ihn, nachdem die Flüssigkeit abgelauten, gelinde aus, und bringe ihn mittels eines Horn- oder Porzellanspatels von dem Filter oder Koliertuch in eine flache Porzellanschale und trockne ihn bei einer  $30^{\circ}$  nicht übersteigenden Temperatur an einem dunkeln Orte. Die Ausbeute des Niederschlags beträgt ungefähr die gleiche Menge des aufgelösten Metalls.

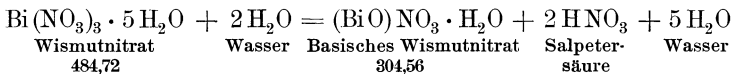
**Vorgang.** Wird Wismutmetall mit Salpetersäure erwärmt, so löst es sich als Wismutnitrat und nach dem Verdampfen der Lösung kristallisiert neutrales Wismutnitrat mit 5 Molekülen Kristallwasser. Bei der Lösung des Metalls wird Stickoxyd frei, welches an der Luft Sauerstoff anzieht und als Stickstoffdioxyd in roten Dämpfen entweicht.



Das Wismutmetall ist meist mit Arsen, Antimon, Blei, Kupfer und Eisen verunreinigt. Die fremden Metalle bleiben beim Kristallisieren des Wismutnitrats als Nitrats in der Mutterlauge. Das Arsen wird beim Erwärmen mit Salpetersäure zu Arsensäure oxydiert und diese setzt sich mit dem Wismutnitrat in Wismutarseniat um. Dieses ist in Wismutnitratlösung, welche wenig freie Salpetersäure enthält, nahezu unlöslich und wird durch Absetzenlassen und Filtrieren entfernt.



Werden die Kristalle des neutralen Wismutnitrats mit Wasser zerrieben und in siedendes Wasser unter Umrühren eingetragen, so scheidet sich basisches Wismutnitrat aus, welches je nach der Menge und der Temperatur des Wassers und je nach der längeren Einwirkung einen mehr oder weniger basischen Charakter besitzt. Das nach Vorschrift des Arzneibuches dargestellte basische Wismutnitrat besitzt annähernd die Formel:  $(\text{BiO})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und entsteht nach folgender Gleichung:



Die salpetersäurehaltige Flüssigkeit löst einen Teil Wismutnitrat auf. Die Fällung des basischen Salzes muß durch siedendes Wasser geschehen, weil sich dadurch der Niederschlag in kleineren Kristallen und dichter abscheidet und sich schneller absetzt. Auch darf das Auswaschen des Niederschlags nur mit wenig Wasser geschehen, weil sich derselbe durch viel Wasser zersetzt und in eine noch basischere Verbindung übergeht. Das Trocknen darf bei keiner höheren Temperatur als  $30^\circ$  stattfinden, weil das Präparat sonst Wasser verliert.

**Eigenschaften.** Das basische Wismutnitrat stellt ein weißes, mikrokristallinisches, sauer reagierendes Pulver dar.

**Prüfung.**

**1.** 100 Teile basisches Wismutnitrat hinterlassen beim Glühen unter Entwicklung gelbroter Dämpfe von Stickstoffdioxid 79 bis 82 Teile Wismutoxyd. Die theoretische Ausbeute an Wismutoxyd beträgt, wenn das Präparat der Formel  $(\text{BiO})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entspricht, da 2 Moleküle basisches Wismutnitrat =  $2 \cdot 304,56$  1 Molekül Wismutoxyd,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 465$  entsprechen:

$$2 \cdot 304,56 : 465 = 100 : x$$

$$x = 73,33 \text{ Teile Wismutoxyd.}$$

Das Arzneibuch gestattet also eine noch etwas basischere Verbindung.

**2.** Man löse 0,5 g des Präparats bei gewöhnlicher Temperatur in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure. Es löst sich Wismutsulfat und Salpetersäure wird frei. Bei Gegenwart von basischem Wismutkarbonat findet Kohlensäureentwicklung statt.

**3.** Die Schwefelsäureauflösung versetze man

a) mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und filtriere; das Filtrat sei farblos;

b) mit Schwefelwasserstoffwasser nach Verdünnen mit Wasser, filtriere und verdampfe das Filtrat. Es darf kein wägbarer Rückstand bleiben.

ad a) Es scheidet sich Wismuthydroxyd aus; ist Kupfer zugegen, so ist das Filtrat blau, indem Kupfer-Ammoniumsulfat,  $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3$ , in Lösung geht.

ad b) Es scheidet sich Wismutsulfid aus. Salze der Alkalien und alkalische Erden bleiben beim Verdunsten des Filtrats zurück.

**4.** Man erhitze 1 g des Präparats bis zum Aufhören der Dampfbildung, wobei Stickstoffdioxid entweicht, zerreihe nach dem Erkalten den Rückstand von Wismutoxyd, löse ihn in Salzsäure, und versetze diese Lösung von Wismutchlorid mit der doppelten Menge Zinnchlorürlösung; die Mischung darf im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen. — Enthält das Salz Wismutarseniat, so scheidet sich metallisches Arsen aus unter Bildung von Zinnchlorid.

**5.** Man löse 0,5 g des Salzes in 5 ccm Salpetersäure, wobei sich Wismutnitrat löst. Die Lösung sei klar. Bei Gegenwart von Wismutarseniat ist die Lösung trübe. Man versetze diese Lösung

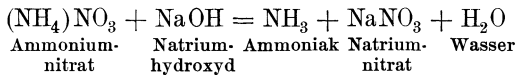
a) mit 0,5 ccm Silbernitratlösung; es darf höchstens opalisierende Trübung entstehen;

b) mit 0,5 ccm Baryumnitratlösung; sie darf nicht verändert werden.

ad a) Chloride erzeugen eine weiße Fällung von Silberchlorid.

ad b) Sulfate werden weiß gefällt als Baryumsulfat.

**6.** Mit Natronlauge im Überschusse erwärmt, soll es Ammoniak nicht entwickeln. Es wird Wismuthydroxyd gefällt und Natriumnitrat geht in Lösung. Bei Gegenwart von Ammoniumsalz entwickelt sich Ammoniak.



### Stöchiometrische Berechnungen.

Atomgewicht des Wismuts = 208,5.

Molekulargewicht der Salpetersäure = 63,05.

Molekulargewicht des Wismutnitrats = 484,72.

Molekulargewicht des basischen Wismutnitrats = 304,56.

**1.** Wieviel 32,36prozentige Salpetersäure braucht man theoretisch zur Lösung von 50 g Wismutmetall?

1 Atom Wismut braucht 4 Moleküle Salpetersäure.

$$\begin{array}{l} \text{Bi} \quad 4 \text{HNO}_3 \\ 208,5 : 4 \cdot 63,05 = 50 : x \\ x = 60,8 \text{ g HNO}_3. \end{array}$$

Diese Menge Salpetersäure entspricht 32,36prozentiger Säure:

$$\begin{array}{l} 32,36 : 100 = 60,8 : x \\ x = 187,9 \text{ g.} \end{array}$$

**2.** Wieviel neutrales Wismutnitrat geben 50 g Wismutmetall?

1 Atom Wismut entspricht 1 Molekül neutrales Wismutnitrat.

$$\begin{array}{l} \text{Bi} \quad \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \\ 208,5 : 484,72 = 50 : x \\ x = 116,3 \text{ g Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}. \end{array}$$

**3.** Wieviel basisches Wismutnitrat von der Zusammensetzung  $(\text{BiO})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  erhält man von 100 g Wismutnitrat?

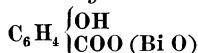
1 Molekül Wismutnitrat entspricht 1 Molekül basisches Wismutnitrat.

$$\begin{array}{rcl} \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} & (\text{BiO})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} & \\ 484,72 & : & 304,56 = 100 : x \\ & & x = 62,83 \text{ g } (\text{BiO})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}. \end{array}$$

In Wirklichkeit erhält man nur etwa 50 g, weil eine gewisse Menge neutrales Wismutnitrat durch die freie Salpetersäure in Lösung bleibt.

### **Bismutum subsalicylicum.**

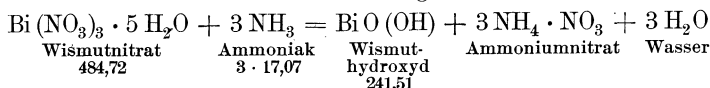
*Basisches Wismutsalicylat. Wismutsubsalyicylat.*



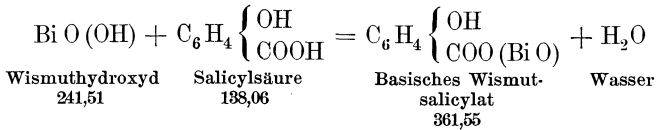
Molekulargewicht = 361,55.

**Darstellung.** Man löse 24,2 g kristallisiertes Wismutnitrat (Darstellung siehe bei Bismutum subnitricum) in 300 g Wasser, dem man etwas Salpetersäure zugesetzt hat, unter Erwärmen auf, filtriere und gieße das Filtrat in etwa 30 g Ammoniakflüssigkeit, die man zuvor mit etwa 250 g Wasser verdünnt hat, so daß nach der Fällung das Ammoniak noch etwas vorwaltet. Man lasse einige Zeit stehen, rühre gut um, lasse den Niederschlag gut absetzen, hebe die Flüssigkeit mittels eines Hebers vom Niederschlage ab, rühre den Niederschlag wieder mit Wasser an, lasse absetzen und hebe die Flüssigkeit wieder ab. Diese Operationen wiederhole man so oft, bis eine Probe der Flüssigkeit auf eine Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure (1 = 100) geschichtet, keine blaue Zone mehr zeigt, also keine Salpetersäure mehr vorhanden ist. Ist dieses der Fall, so bringe man den Niederschlag in eine Porzellanschale, rühre denselben mit warmem Wasser zu einem dünnen Brei an, füge 6,9 g Salicylsäure zu und erwärme auf dem Wasserbade, bis ein Kristallbrei entstanden ist und eine davon abfiltrierte Probe beim Erkalten keine Kristalle von Salicylsäure mehr abscheidet. Man bringe dann den Kristallbrei auf ein Sehtuch, wasche ihn mit lauwarmem Wasser drei- bis viermal ab, presse gelinde aus, lasse ihn auf Filtrierpapier ausgebreitet zuerst bei mittlerer Temperatur, dann bei 70° bis 80° trocknen und zerreibe ihn zu Pulver.

**Vorgang.** Wird eine Lösung von Wismutnitrat in verdünnte Ammoniakflüssigkeit gebracht, so scheidet sich Wismuthydroxyd aus und Ammoniumnitrat ist in Lösung.



Wird Wismuthoxyd mit Salicylsäure erwärmt, so verbinden sich beide zu basischem Wismutsalicylat.



**Eigenschaften.** Das basische Wismutsalicylat stellt ein weißes, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches in Wasser und Weingeist fast unlöslich ist und beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Hinterlassung eines gelben Rückstandes von Wismutoxyd verkohlt.

Beim Übergießen von 0,5 g des Präparats mit einer verdünnten Eisenchloridlösung (1=20) entsteht eine violette (Reaktion auf Salicylsäure), beim Übergießen mit Schwefelwasserstoffwasser eine braunschwarze Färbung von Wismutsulfid.

#### Prüfung.

**1.** 0,5 g basisches Wismutsalicylat sollen, mit 5 ccm Wasser geschüttelt, ein Filtrat geben, welches blaues Lackmuspapier nicht sofort rötet (freie Salicylsäure).

**2.** Wird 1 g des Präparats eingäschert, der verbleibende Rückstand in Salpetersäure gelöst, die Lösung vorsichtig zur Trockne eingedampft und der Rückstand abermals geglüht, so sollen mindestens 0,63 Wismutoxyd zurückbleiben.

Die theoretische Ausbeute an Wismutoxyd beträgt, da 2 Moleküle basisches Wismutsalicylat = 2 · 361,55, 1 Molekül Wismutoxyd = 465 entspricht:

$$\begin{aligned} 2 \cdot 361,55 : 465 &= 1 : x \\ x &= 0,643 \text{ g Wismutoxyd.} \end{aligned}$$

**3.** Das so erhaltene Wismutoxyd wird in Salpetersäure gelöst, wobei sich Wismutnitrat löst, und die Lösung auf 20 ccm verdünnt. Diese Lösung wird auf Schwefelsäure, Chlorid, Blei und Kupfer, wie bei Bismutum subgallicum angegeben, geprüft.

**4.** Wird obige Lösung des Wismutnitrats mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so scheidet sich Wismutsulfid aus. Filtriert man letzteres ab, so darf das Filtrat beim Eindampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen; Alkalisalze bleiben im Rückstand.

**5.** Prüfung auf Arsen wie bei Bismutum subgallicum.

**6.** Erwärmt man 0,5 g des Präparats mit 5 ccm Natronlauge nach Zusatz von je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver, so soll sich Ammoniak nicht entwickeln. Es würde dieses Salpetersäure anzeigen. Siehe bei Bismutum subgallicum.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Wismutnitrats = 484,72.

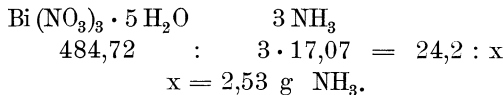
Molekulargewicht des Ammoniaks = 17,07.

Molekulargewicht der Salicylsäure = 138,06.

Molekulargewicht des basischen Wismutsalicylats = 361,55.

**1.** Wieviel 10prozentige Ammoniakflüssigkeit braucht man zur Fällung von 24,2 g Wismutnitrat?

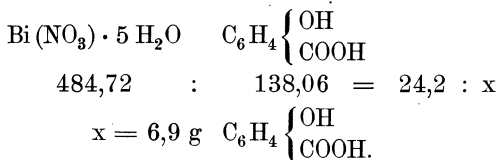
1 Molekül Wismutnitrat braucht 3 Moleküle Ammoniak.



Diese Menge Ammoniak entspricht 25,3 g 10prozentiger Ammoniakflüssigkeit.

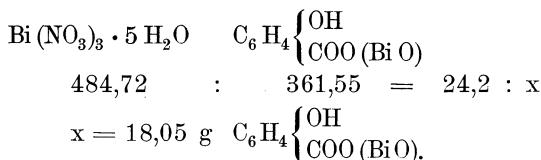
**2.** Wieviel Salicylsäure brauchen 24,2 g Wismutnitrat zur Bildung von basischem Wismutsalicylat?

1 Molekül Wismutnitrat gibt 1 Molekül Wismuthydroxyd und letzteres bedarf 1 Molekül Salicylsäure zur Bildung des basischen Wismutsalicylats.



**3.** Wieviel basisches Wismutsalicylat erhält man von 24,2 g Wismutnitrat?

1 Molekül Wismutnitrat entspricht 1 Molekül basischen Wismutsalicylat.



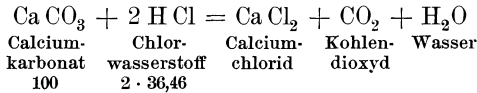


**Calcium carbonicum praecipitatum.***Calciumkarbonat. Präcipitiertes Calciumkarbonat.*

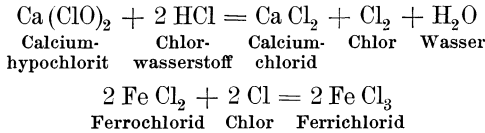
Molekulargewicht = 100.

**Darstellung.** 50 g gepulverten, weißen Marmor oder Schlämmerkride trage man in 150 g 25prozentige Salzsäure, welche man zuvor mit der gleichen Menge Wasser verdünnt hat, portionenweise ein, und erwärme, wenn die Kohlensäureentwicklung in der Kälte nachgelassen, bis keine Einwirkung mehr stattfindet. Die schwach saure Flüssigkeit versetze man mit einer geringen Menge Chlorkalk (3 g), der mit Wasser zu einem Brei angerührt wurde und lasse in einem verschlossenen Glase mehrere Stunden lang stehen, bis die Lösung deutlich nach Chlor riecht. Man verdünne mit der zweifachen Menge Wasser, erhitze und versetze mit Kalkmilch, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert. Man prüfe sodann eine abfiltrierte Probe mit Schwefelammonium, ob kein Eisen mehr gelöst ist. Solange noch Eisen gelöst, entsteht eine dunkle Färbung oder Fällung. Ist dieses nicht mehr der Fall, lasse man einige Stunden absetzen, filtriere die Flüssigkeit, säure das alkalisch reagierende Filtrat mit Salzsäure schwach an und erhitze, bis der Geruch nach Chlor verschwunden. Man erhitze nun die Lösung bis 80° und füge eine Auflösung von 40 g Ammoniumkarbonat in 50 g Ammoniakflüssigkeit und 80 g Wasser unter Umrühren hinzu. Die Flüssigkeit muß nun alkalisch reagieren. Ist dieses noch nicht der Fall, so füge man noch etwas Ammoniumkarbonatlösung hinzu. Man lasse den Niederschlag einige Stunden absetzen, dekantiere die überstehende Flüssigkeit, wasche den Niederschlag mehrere Male durch Dekantieren aus, sammle ihn dann auf ein leinenes Koliertuch und wasche ihn so lange mit Wasser aus, bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit, mit Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung nur mehr sehr schwach opalisierend getrübt wird. Sodann trockne man den gelinde ausgepreßten Niederschlag bei gelinder Wärme und zerreibe ihn zu Pulver.

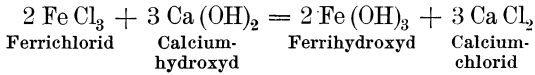
**Vorgang.** Der weiße Marmor ist fast reines Calciumkarbonat, verunreinigt mit geringen Mengen von Eisen, Mangan und Magnesia, die Schlämmerkride besteht aus Calciumkarbonat, dem geringe Mengen Eisen, Tonerde und Magnesia beigemengt sind. Beim Auflösen in Salzsäure geht Calciumchlorid nebst den Chloriden der Beimengungen in Lösung und Kohlendioxyd entweicht.



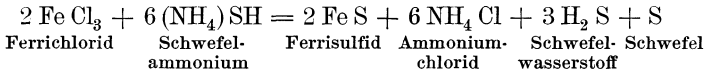
Das Eisen wird als Ferrochlorid gelöst. Um dieses aus der Lösung zu fällen, behandelt man die salzsäurehaltige Lösung mit Chlorkalk. Das Calciumhypochlorit des letzteren setzt sich mit der Salzsäure um in Calciumchlorid, Wasser und freies Chlor, und letzteres verwandelt das Ferrochlorid in Ferrichlorid.



Digiert man nun mit Kalkmilch (Calciumhydroxyd), so wird das Ferrichlorid als Ferrihydroxyd gefällt. Auch das Mangan und Aluminium und der größte Teil des Magnesiums werden als Hydroxyde gefällt.

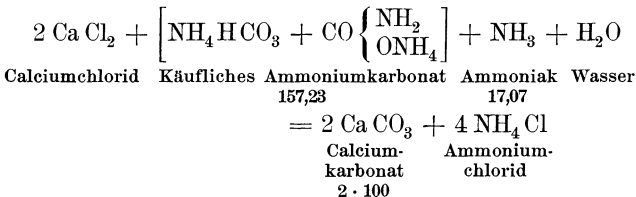


Solange noch Eisen in der Flüssigkeit gelöst, entsteht durch Schwefelammonium eine schwarze Trübung oder Fällung von Ferrisulfid.



Die von der Kalkmilch abfiltrirte Flüssigkeit wird alkalisch reagieren, weil sich etwas basisches Calciumchlorid,  $\text{Ca Cl}_2 \cdot \text{Ca O}$ , gebildet hat; sie muß daher vor der Fällung mit Salzsäure schwach angesäuert werden.

Wird die Lösung des Calciumchlorids mit einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumkarbonat versetzt, so scheidet sich Calciumkarbonat aus und Ammoniumchlorid geht in Lösung.



Das Auswaschen des Niederschlags muß so lange fortgesetzt werden, bis durch Silbernitratlösung in der angesäuerten Probe nur mehr sehr schwache Opalescenz von Silberchlorid eintritt, bis also nahezu alles Ammoniumchlorid entfernt ist.

**Eigenschaften.** Das Calciumkarbonat stellt ein weißes, mikrokristallinisches, in Wasser fast unlösliches Pulver dar. Es löst sich in Essigsäure als Calciumacetat unter Entwicklung von Kohlendioxyd, und diese Lösung gibt mit Ammoniumoxalatlösung einen weißen Niederschlag von Calciumoxalat.

### Prüfung.

**1.** Wird 1 Teil Calciumkarbonat mit 50 Teilen ausgekochtem Wasser geschüttelt und die Mischung filtriert, so soll das Filtrat nicht alkalisch reagieren und nach dem Verdunsten einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen (Natriumkarbonat). (Es muß ausgekochtes Wasser in Anwendung gebracht werden, damit die im Wasser gelöste Kohlensäure nicht zur Bildung von löslichem, saurem Calciumkarbonat Veranlassung gibt.)

**2.** Man löse 1 g Calciumkarbonat in der Siedehitze mit Hilfe von verdünnter Essigsäure in Wasser, bringe die Lösung auf 50 g und versetze sie

a) mit Baryumnitratlösung; es darf sofort keine Veränderung entstehen;

b) mit Silbernitratlösung, sie darf nach 5 Minuten höchstens opalisierend getrübt werden;

c) mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und

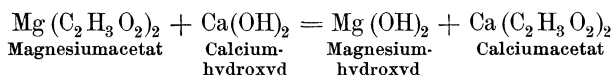
d) mit überschüssigem Kalkwasser; es darf keine Ausscheidung stattfinden.

ad a) Sulfate erzeugen eine weiße Fällung von Baryumsulfat.

ad b) Chloride geben einen weißen Niederschlag von Silberchlorid.

ad c) Tonerde wird als Aluminiumhydroxyd farblos, Eisen als Ferrihydroxyd braun gefällt.

ad d) Magnesiumsalze erzeugen eine weiße Fällung von Magnesiumhydroxyd.



3. Man löse 1 g Calciumkarbonat mit Hilfe von Salzsäure in Wasser, bringe die Lösung von Calciumchlorid auf 50 g und ver-  
setze mit 0,5 cem Kaliumferrocyanidlösung. Sie darf nicht gebläut  
werden. — Ferrisalze erzeugen eine blaue Fällung von Ferriferro-  
cyanid (Berlinerblau).

Formel siehe bei Acidum boricum.

### Stöchiometrische Berechnungen.

Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 36,46.

Molekulargewicht des Calciumkarbonats = 100,0.

Molekulargewicht des Ammoniaks = 17,07.

Molekulargewicht des Ammoniumkarbonats = 157,23.

1. Wieviel 25prozentige Salzsäure brauchen 50 g Calcium-  
karbonat zur Lösung?

1 Molekül Calciumkarbonat braucht 2 Moleküle Chlorwasserstoff.

$$\begin{array}{rcl} \text{Ca CO}_3 & & 2 \text{ H Cl} \\ 100 & : & 2 \cdot 36,46 = 50 : x \\ & & x = 36,46 \text{ g H Cl.} \end{array}$$

Diese Menge Chlorwasserstoff entspricht  $4 \times 36,46 = 145,84$  g  
25prozentige Salzsäure.

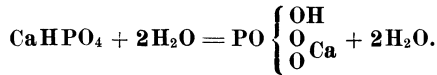
2. Wieviel Ammoniumkarbonat und 10prozentige Ammoniak-  
flüssigkeit braucht das von 50 g Calciumkarbonat gebildete Calcium-  
chlorid zur Fällung?

1 Molekül Calciumkarbonat entspricht 1 Molekül Calcium-  
chlorid. 2 Moleküle Calciumchlorid brauchen 1 Molekül Ammonium-  
karbonat und 1 Molekül Ammoniak zur Fällung.

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ Ca CO}_3 & \text{NH}_4 \text{ H CO}_3 \cdot \text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{O NH}_4 \end{array} \right. & \\ 200 & : & 157,23 = 50 : x \\ & & x = 39,3 \text{ g Ammoniumkarbonat.} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ Ca CO}_3 & \text{NH}_3 & \\ 200 & : & 17,07 = 50 : x \\ & & x = 4,25 \text{ g Ammoniak.} \end{array}$$

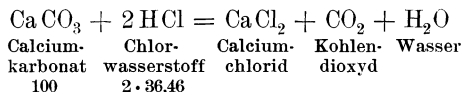
Diese Menge Ammoniak entspricht 42,5 g 10prozentiger  
Ammoniakflüssigkeit.

**Calcium phosphoricum.***Calciumphosphat. Dicalciumphosphat. Sekundäres Calciumphosphat.*

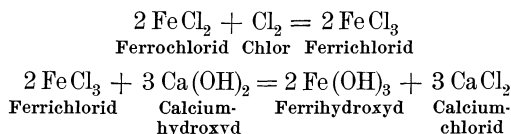
Molekulargewicht = 172,05.

**Darstellung.** In einen Kolben bringe man 150 g Salzsäure und 150 g Wasser und trage nach und nach 60 g gepulverten Marmor oder Schlämmkreide ein mit der Vorsicht, nicht eher eine neue Portion einzutragen, bis die stürmische Entwicklung der Kohlensäure nachgelassen hat. Ist alles eingetragen, so erwärme man, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, lasse sodann die Flüssigkeit erkalten, gieße sie vom Bodensatz klar ab und versetze sie mit Chlorwasser im Überschusse. Nachdem man die Flüssigkeit einen Tag lang in einem verschlossenen Glase im Dunkeln stehen gelassen, erwärme man auf 50° bis 60°, bis der Chlorgeruch verschwunden, versetze sie mit 3 g Calciumhydroxyd und lasse eine halbe Stunde bei 35° bis 40° stehen. Man filtriere nun, säure das Filtrat mit 3 g Phosphorsäure an und setze nach dem Erkalten eine filtrierte Auflösung von 183 g Natriumphosphat in 900 g warmen Wassers, die auf 25° bis 20° abgekühlt ist, unter Umrühren portionenweise hinzu. Hierauf rühre man das Ganze so lange um, bis der Niederschlag kristallinisch geworden. Denselben sammle man auf einem angefeuchteten, leinenen Tuche und wasche ihn so lange mit Wasser aus, bis eine Probe der Waschflüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert mit Silbernitratlösung nur mehr eine schwache Opalescenz zeigt. Ist dieses der Fall, so lasse man die Flüssigkeit vollständig abtropfen, presse den Rückstand stark aus, trockne ihn bei gelinder Wärme und pulvere ihn.

**Vorgang.** Weißer Marmor ist fast reines Calciumkarbonat, unreinigt mit wenig Eisen, Mangan, Magnesia; Schlämmkreide besteht aus Calciumkarbonat, dem geringe Mengen von Eisen, Tonerde und Magnesia beigemischt sind. Wird weißer Marmor oder Schlämmkreide in verdünnte Salzsäure eingetragen, so löst sich Calciumchlorid sowie die Chloride der Beimengungen unter Entwicklung von Kohlendioxyd.

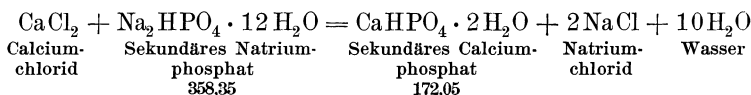


Um das in Lösung befindliche Ferrochlorid in Ferrichlorid umzuwandeln, behandelt man die Lösung mit Chlorwasser. Erwärmt man dann mit einem kleinen Überschuß von Calciumhydroxyd, so wird Ferrihydroxyd gefällt und Calciumchlorid geht in Lösung.



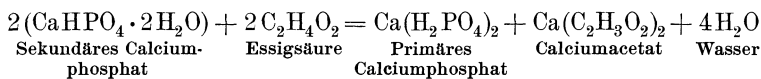
Tonerde und Magnesia werden von dem Calciumhydroxyd ebenfalls als Hydroxyde gefällt.

Das Filtrat wird wegen vorhandenem basischen Calciumchlorid,  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaO}$ , alkalisch reagieren. Man versetzt deshalb mit etwas Phosphorsäure, um eine schwach saure Reaktion zu erzeugen. Fügt man nun eine Lösung von Natriumphosphat hinzu, so scheidet sich sekundäres Calciumphosphat aus und Natriumchlorid geht in Lösung.

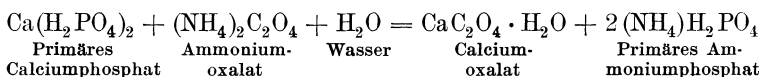


Das Natriumchlorid muß durch Auswaschen entfernt werden. Solange noch Natriumchlorid in der Waschflüssigkeit enthalten, erzeugt Silbernitratlösung eine weiße Fällung von Silberchlorid.

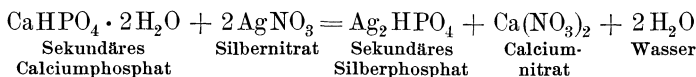
**Eigenschaften.** Das Calciumphosphat stellt ein leichtes, weißes, kristallinisches, in Wasser kaum lösliches Pulver dar, das in kalter Essigsäure schwer löslich, in Salzsäure und Salpetersäure ohne Aufbrausen leicht löslich ist. Es bildet sich hierbei primäres Calciumphosphat neben Calciumacetat, beziehungsweise Calciumchlorid oder Calciumnitrat. Ist Calciumkarbonat zugegen, so erfolgt Aufbrausen, indem Kohlendioxyd entweicht.



Die mit Hilfe von verdünnter Essigsäure in der Siedehitze hergestellte, wässrige Lösung des Calciumphosphats, wobei sich primäres Calciumphosphat und Calciumacetat bildet (Formel siehe oben) gibt mit Ammoniumoxalatlösung einen weißen Niederschlag von Calciumoxalat.

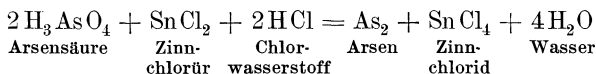


Beim Befeuchten des Salzes mit Silbernitratlösung wird dasselbe gelb gefärbt, indem sich sekundäres Silberphosphat bildet.



### Prüfung.

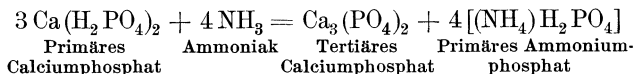
1. Eine Mischung aus 1 g Calciumphosphat und 3 ccm Zinnchlorürlösung soll im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen. Ist eine Arsenverbindung zugegen, so scheidet sich metallisches Arsen aus unter Bildung von Zinnchlorid.



2. Wird 1 Teil Calciumphosphat mit 20 Teilen Wasser geschüttelt und filtriert, so soll das Filtrat, nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden. Calciumsulfat erzeugt eine weiße Fällung von Baryumsulfat. Da Calciumphosphat spurenweise in Wasser löslich ist, so könnte sich auf Zusatz von Baryumnitratlösung Baryumphosphat ausscheiden, wenn nicht zuvor mit Essigsäure angesäuert wird.

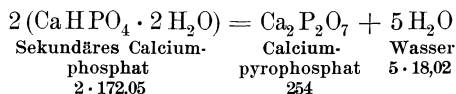
3. Die mit Hilfe von Salpetersäure hergestellte, wässrige Lösung (1 = 20), wobei sich primäres Calciumphosphat und Calciumnitrat bildet, darf durch Silbernitratlösung nach 2 Minuten höchstens opalisierend getrübt werden. Chloride geben eine weiße Fällung von Silberchlorid.

4. Durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit und Schwefelwasserstoffwasser wird ein rein weißer Niederschlag erzeugt. Auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit scheidet sich nämlich weißes tertiäres Calciumphosphat aus. Sind Metalle, wie Kupfer, Blei, Eisen zugegen, so werden diese durch das Ammoniak als Hydroxyde gefällt und diese werden durch den Schwefelwasserstoff in Metallsulfide verwandelt, welche das weiße Calciumphosphat mehr oder weniger dunkel färben.



5. 100 Teile Calciumphosphat sollen beim Glühen 25 bis 26 Teile an Gewicht verlieren.

Beim Glühen verlieren 2 Moleküle Calciumphosphat 5 Moleküle Wasser und es bleibt Calciumpyrophosphat zurück.



100 Teile Calciumphosphat verlieren beim Glühen:

$$\begin{aligned}
 344,1 : 90,1 &= 100 : x \\
 x &= 26,18 \text{ Teile Wasser.}
 \end{aligned}$$

### Stöchiometrische Berechnungen.

Molekulargewicht des Calciumcarbonats = 100.

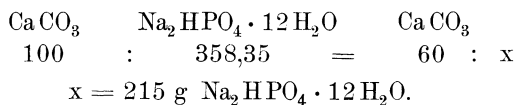
Molekulargewicht des Natriumphosphats = 358,35.

Molekulargewicht des sekundären Calciumphosphats = 172,05.

Molekulargewicht des Calciumpyrophosphats = 254.

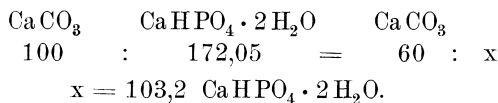
**1.** Wieviel Natriumphosphat braucht man zur Fällung der von 60 g Calciumcarbonat erhaltenen Menge Calciumchlorid?

1 Molekül Calciumcarbonat, entsprechend 1 Molekül Calciumchlorid, braucht 1 Molekül Natriumphosphat zur Fällung.



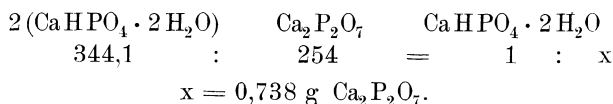
**2.** Wieviel sekundäres Calciumphosphat erhält man von 60 g Calciumcarbonat?

1 Molekül Calciumcarbonat, entsprechend 1 Molekül Calciumchlorid, liefert 1 Molekül sekundäres Calciumphosphat.



**3.** Wieviel Calciumpyrophosphat bleibt beim Glühen von 1 g Calciumphosphat zurück?

2 Moleküle Calciumphosphat entsprechen 1 Molekül Calciumpyrophosphat.





**Chinum Ferro-citricum.**

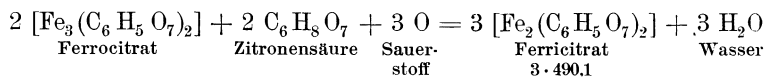
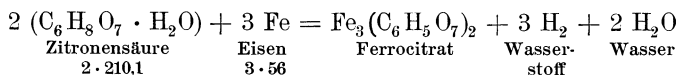
*Ferro-Chinum citricum. Chinineisencitrat. Chininferricitrat.  
Eisenchinincitrat.*

**Darstellung.** In einer flachen Porzellanschale bringe man 6 g Zitronensäure, 500 g Wasser und 3 g gepulvertes Eisen, erhitze im Dampfbade unter Umrühren, bis keine Wasserstoffgas-Entwickelung mehr stattfindet, und digeriere sodann die Mischung eine Zeitlang unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers, bis sie eine rotbraune Farbe angenommen hat. Man filtriere und verdampfe das Filtrat zur dünnen Sirupkonsistenz. Mit der erkalteten Flüssigkeit reibe man feuchtes, frisch gefälltes und ausgewaschenes Chininhydrat zusammen, so daß eine gleichmäßige Mischung entstehe. (Würde man das Chininhydrat in die heiße Eisenlösung eintragen, so würden Klümpchen entstehen, die sich nur sehr schwer lösen.)

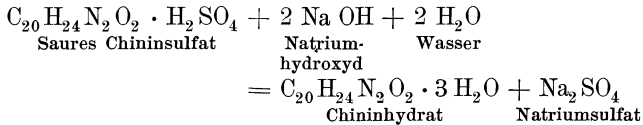
Das Chininhydrat stelle man dar, indem man 1,33 g Chininsulfat in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser auflöst, die Lösung mit überschüssiger Natronlauge fällt, den Niederschlag auf ein Filter bringt und gut auswäscht.

Man erwärme nun gelinde, bis das Chininhydrat sich in der Eisenlösung vollständig gelöst hat, gieße die Lösung in kleinen Portionen auf Glasplatten, streiche sie mit einem Glasstab auseinander und trockne bei gelinder Wärme, bis das Präparat sich leicht von der Glasplatte mittels eines Messers abkratzen läßt, worauf man es in einem wohlverschlossenen, vor Licht geschütztem Glase aufbewahrt. Die Ausbeute beträgt 10 g.

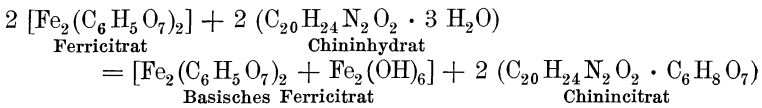
**Vorgang.** Wird Eisen mit einer Lösung von Zitronensäure erwärmt, so bildet sich zuerst ein schwer lösliches, kristallinisches Gemenge von Ferro- und Ferricitrat unter Freiwerden von Wasserstoffgas. Bei längerem Digerieren geht dieses Gemenge in eine amorphe, leicht lösliche Verbindung über, welche mehr Ferricitrat enthält als erstere.



Wird Chininsulfat in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst, so löst sich saures Chininsulfat; auf Zusatz von Natronlauge fällt Chininhydrat heraus.



Wird frisch gefälltes Chininhydrat mit der Lösung von Ferricitrat erwärmt, so löst sich Chinincitrat unter Bildung von basischem Ferricitrat.



Das Präparat stellt also ein Gemenge von Ferrocitrat, Ferricitrat, basischem Ferricitrat und Chinincitrat dar.

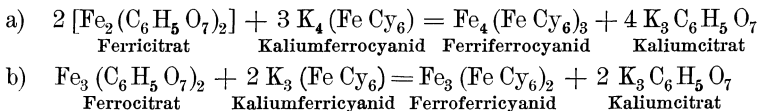
**Aufbewahrung.** Da das Sonnenlicht reduzierend auf das Ferricitrat einwirkt, so muß das Präparat in einem vor Licht geschützten Glase aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Das Eisenchinincitrat stellt glänzende, durchscheinende, dunkelrotbraune Blättchen von eisenartigem und bitterem Geschmacke dar, in 100 Teilen 9 bis 10 Teile Chinin enthaltend. In Wasser ist es zwar langsam, jedoch in jedem Verhältnis löslich, dagegen wenig löslich in Weingeist.

Werden 0,5 g des Präparats in 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, und je 10 ccm

- a) mit Kaliumferrocyanidlösung und
- b) mit Kaliumferricyanidlösung versetzt,

so entsteht in beiden Fällen eine blaue Fällung, weil sowohl ein Ferrisalz wie Ferrosalz zugegen ist. Kaliumferrocyanid erzeugt nämlich mit Ferrisalz einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau) (a), Kaliumferricyanid mit Ferrosalz einen solchen von Ferroferricyanid (Turnbulls Blau) (b).



Jodlösung erzeugt in obiger Lösung eine braune Fällung von Jodchinin.

**Prüfung.**

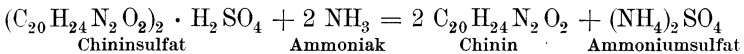
1. Man löse 1 g des Präparats in 4 ccm Wasser und versetze die Lösung mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion, wobei sich Ferrihydroxyd,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , und Chininhydrat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ausscheiden. Man füge nun 7 ccm Äther hinzu, vermische die Flüssigkeit mittels schwachem Schütteln, lasse die wässrige Flüssigkeit absetzen, hebe die Ätherschicht mit einer Pipette ab und wiederhole diese Operation noch zweimal mit je 7 ccm Äther. Die vereinigten Ätherauszüge, welche das Chininhydrat gelöst enthalten, verdampfe man in einem tarierten Schälchen und trockne den Rückstand bei  $100^\circ$ , wobei das Chininhydrat das Wasser verliert. Das zurückbleibende Chinin muß mindestens 0,09 g betragen.

2. Zur Prüfung auf fremde Nebenalkaloide, wie Cinchonin, Cinchonidin, Chinidin, Hydrochinin, scheidet man aus 20 g Eisenchinincitrat das Chinin in obiger Weise (Nr. 1) ab, löse dasselbe in der zwanzigfachen Menge Weingeist auf, neutralisiere die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und verdampfe zur Kristallisation. Die gesammelten Kristalle trockne man bei niedriger Temperatur und lasse sie bei  $40^\circ$  bis  $50^\circ$  völlig verwittern.

2 g dieses Salzes übergieße man in einer Probierröhre mit 20 ccm Wasser und stelle das Ganze eine halbe Stunde lang unter häufigem Umschütteln in ein auf  $60^\circ$  bis  $65^\circ$  erwärmtes Wasserbad. Hierauf bringe man die Röhre in Wasser von  $15^\circ$  und lasse sie unter häufigem Umschütteln 2 Stunden lang stehen. Sodann presse man die Masse durch ein trocknes Stück Leinwand von 100 qcm Flächeninhalt und filtriere die ausgepreßte Flüssigkeit durch ein aus bestem Filtrierpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser. 5 ccm des  $15^\circ$  zeigenden Filtrats bringe man in ein trocknes Probierröhrchen und mische allmählich so viel Ammoniakflüssigkeit von  $15^\circ$  hinzu, bis der entstehende Niederschlag wieder klar gelöst ist. Die hierzu erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit darf nicht mehr als 4 ccm betragen, widrigenfalls verunreinigende Sulfate der Nebenalkaloide, wie Cinchonin, Cinchonidin, Chinidin, Hydrochinin zugegen sind.

Die Prüfung auf diese Verunreinigungen beruht darauf, daß die Sulfate der Nebenalkaloide in kaltem Wasser viel löslicher sind, als das Chininsulfat, und daß die freien Nebenalkaloide in Ammoniakflüssigkeit weniger löslich sind als das Chinin. Eine kalt gesättigte Lösung von reinem Chininsulfat wird daher eine geringere Menge

Alkaloid enthalten, als eine solche, welche mit Nebenalkaloiden verunreinigt ist. Auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit fallen die freien Alkaloide aus der gesättigten Lösung heraus, werden aber vom überschüssigen Ammoniak wieder gelöst. Je mehr Alkaloidsulfate die Lösung enthält, desto mehr wird man Ammoniakflüssigkeit zu deren Fällung und Wiederauflösung gebrauchen. Ein mit Nebenalkaloiden verunreinigtes Chininsulfat wird also mehr Ammoniakflüssigkeit zum Auflösen der gefällten Alkaloide bedürfen als reines Chininsulfat.



**3.** 1 g Eisenchinincitrat durchfeuchte man in einem Porzellan-tiegel mit Salpetersäure, verdunste bei gelinder Wärme und glühe den Rückstand, bis alle Kohle verbrannt ist. Es soll nicht mehr als 0,30 g Eisenoxyd zurückbleiben. Beim Behandeln des Präparats mit Salpetersäure wird das Ferrocitrat oxydiert und beim Glühen verbrennt das Chinin und die Zitronensäure, Salpetersäure entweicht und Eisenoxyd bleibt zurück. Enthält das Präparat Alkalisalze, so bleiben auch diese beim Glühen zurück und lösen sich beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser auf; beim Verdunsten des letzteren bleiben sie im Rückstand. Ist Natriumcitrat zugegen, so verwandelt sich dieses beim Glühen in Natriumkarbonat; wird der Glührückstand mit Wasser behandelt, so bläut letzteres rotes Lackmuspapier.

### Stöchiometrische Berechnungen.

Atomgewicht des Eisen = 56.

Molekulargewicht der Zitronensäure = 210,1.

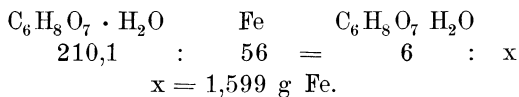
Molekulargewicht des Chinins = 324,32.

Molekulargewicht des Chininsulfats = 890,88.

Molekulargewicht des Ferricitrats = 490,1.

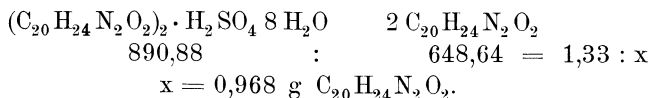
**1.** Wieviel Eisen vermögen 6 g Zitronensäure zu Ferricitrat aufzulösen?

1 Molekül Zitronensäure löst 1 Atom Eisen.

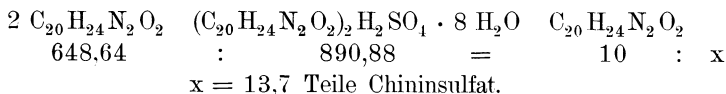


**2.** Wieviel Chinin erhält man von 1,33 g Chininsulfat?

1 Molekül Chininsulfat entspricht 2 Molekülen Chinin.

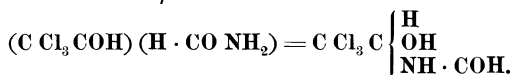


**3.** Wenn 100 Teile des Präparats 10 Teile Chinin enthalten, wieviel Teile Chininsulfat braucht man zur Darstellung des letzteren? 2 Moleküle Chinin brauchen 1 Molekül Chininsulfat.



### Chloralum formamidatum.

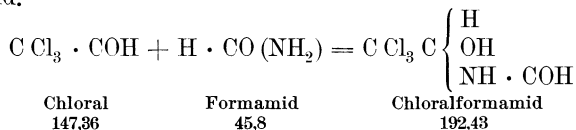
*Chloralformamid. Chloralamid.*



Molekulargewicht = 192,43.

**Darstellung.** 44 g wasserfreies Chloral mische man in einem flachen Porzellanschälchen mit 13,5 g Formamid bei gewöhnlicher Temperatur zusammen und rühre so lange um, bis die Flüssigkeit unter Selbsterwärmung klar wird, worauf man das Schälchen zugedeckt stehen läßt. Nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit bei mittlerer Temperatur kristallinisch erstarren. Sollte dies nicht der Fall sein, so reibe man die Wände des Schälchens mit dem Glasstab oder bringe ein kleines Kriställchen von Chloralformamid in die Flüssigkeit. Die erstarrte Masse löse man in etwa 20 Teilen Wasser und bringe sie durch Verdampfen des Wassers, das aber nicht über 60° stattfinden darf, zur Kristallisation.

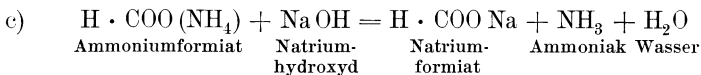
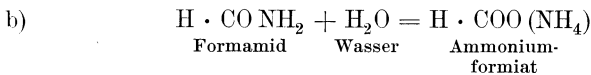
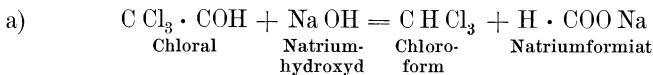
**Vorgang.** Formamid kann aufgefaßt werden als Ameisensäure, H · COOH, in welcher die Hydroxylgruppe durch eine Amidogruppe, NH<sub>2</sub>, ersetzt ist. Bringt man Chloral (Trichloracetaldehyd) mit Formamid zusammen, so verbinden sich beide zu Chloralformamid.



**Eigenschaften.** Das Chloralformamid bildet farblose, glänzende, geruchlose, schwach bitter schmeckende Kristalle, welche sich lang-

sam in 20 Teilen kaltem Wasser, sowie in 1,5 Teilen Weingeist lösen. Schmelzpunkt: 114° bis 115°.

Beim Erwärmen mit Natronlauge gibt es eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung, deren Dämpfe rotes Lackmuspapier bläuen. Das Chloral wird nämlich in Chloroform und Natriumformiat zersetzt (a), das Formamid in Ammoniumformiat verwandelt (b) und letzteres in Natriumformiat und freies Ammoniak gespalten (c); das Ammoniak bläut rotes Lackmuspapier.

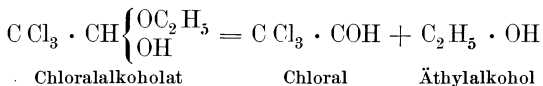


### Prüfung.

1. 1 g Chloralformamid in 10 g Weingeist gelöst, soll blaues Lackmuspapier nicht röten, was der Fall wäre, wenn Ameisensäure oder Salzsäure, welche sich bei der Zersetzung des Präparats bilden, vorhanden wären. Obige Lösung darf durch Silbernitratlösung nicht sofort verändert werden. Salzsäure bewirkt eine weiße Fällung von Silberchlorid.

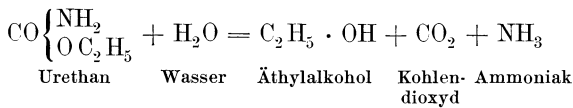
2. 0,2 g des Präparats sollen beim vorsichtigen Erhitzen in offener Schale brennbare Dämpfe nicht entwickeln; es würde dieses Chloralalkoholat oder Urethan anzeigen.

Chloralalkoholat ist eine Verbindung des Chlorals mit Äthylalkohol,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ , und besitzt die Formel  $\text{C Cl}_3 \cdot \text{CH} \begin{Bmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$ . Beim Erhitzen zerfällt dasselbe in Äthylalkohol und Chloral.



Urethan ist der Äthyläther der Karbaminsäure. Letzere ist ein Abkömmling von Kohlensäure, ist im freien Zustande nicht bekannt, und besitzt die Formel:  $\text{CO} \begin{Bmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$ , das Urethan:  $\text{CO} \begin{Bmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{O C}_2\text{H}_5 \end{Bmatrix}$ .

Beim Erhitzen zerfällt es unter Beihilfe von Wasser in Äthylalkohol, Kohlendioxyd und Ammoniak.



3. Beim Erhitzen verbrennt das Chloralformamid ohne wägbaren Rückstand; anorganische Beimengungen bleiben im Rückstand.

### Stöchiometrische Berechnung.

Molekulargewicht des Chlorals = 147,36.

Molekulargewicht des Formamids = 45,08.

Molekulargewicht des Chloralformamids = 192,43.

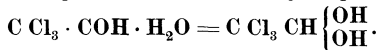
Wieviel Chloral und Formamid enthalten 100 Teile Chloralformamid?

$$\begin{array}{l} 192,43 \quad : \quad 147,36 \quad = \quad 100 \quad : \quad x \\ x = 76,58 \text{ Teile } \text{C Cl}_3 \cdot \text{COH} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 192,43 \quad : \quad 45,08 \quad = \quad 100 \quad : \quad x \\ x = 23,42 \text{ Teile } \text{H} \cdot \text{CO} (\text{NH}_2). \end{array}$$

## Chloralum hydratum.

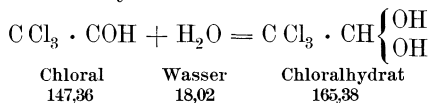
*Chloralhydrat. Trichloraldehyd-Hydrat.*



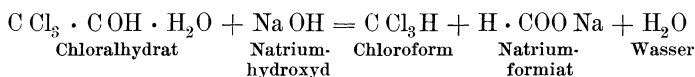
Molekulargewicht = 165,38.

**Darstellung.** Zu 60 g wasserfreiem Chloral füge man unter Umrühren rasch portionenweise 7,33 g Wasser hinzu, wobei Selbsterwärmung stattfindet. Die noch warme Flüssigkeit gieße man in eine flache Porzellanschale, bedecke diese mit einer Glasplatte und lasse sie so lange stehen, bis die Masse erstarrt ist. Um trockne Kristalle zu erhalten, löse man die Masse in Benzin und lasse kristallisieren.

**Vorgang.** Kommt wasserfreies Chloral mit der entsprechenden Menge Wasser zusammen, so wird letzteres chemisch gebunden und es entsteht Chloralhydrat.

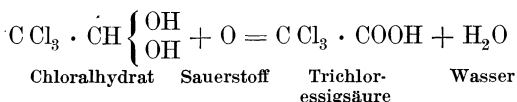


**Eigenschaften.** Das Chloralhydrat stellt trockne, luftbeständige, durchsichtige Kristalle von stechendem Geruche und schwach bitterem, ätzendem Geschmacke dar. Es löst sich leicht in Wasser, Weingeist und in Äther, weniger leicht in fetten Ölen und Schwefelkohlenstoff, langsam in 5 Teilen Chloroform. Schmelzpunkt: 58°. Beim Erwärmen mit Natronlauge gibt Chloralhydrat eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung von Natriumformiat.



### Prüfung.

1. Die Lösung von 1 g Chloralhydrat in 10 ccm Weingeist darf blaues Lackmuspapier erst beim Trocknen schwach röten. Es wäre letzteres der Fall, wenn das Präparat Salzsäure oder Trichlor-essigsäure enthielte, welche sich bei der Zersetzung desselben bilden.



2. Obige Lösung darf sich auf Zusatz von Silbernitratlösung nicht sofort verändern. Salzsäure erzeugt eine weiße Fällung von Silberchlorid.

3. 0,5 g Chloralhydrat sollen beim häufigen Schütteln mit 5 ccm Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben. Bei der Darstellung des Chlorals bilden sich auch eine große Anzahl gechlorter Produkte, wie Äthylidenchlorid,  $\text{C H}_3 - \text{CH Cl}_2$ , Äthylenchlorid,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , Chlorkohlenoxyd,  $\text{CO Cl}_2$  u. s. w., welche die Schwefelsäure bräunen.

4. 0,2 g Chloralhydrat sollen beim vorsichtigen Erhitzen in offener Schale brennbare Dämpfe nicht entwickeln und sich ohne wägbaren Rückstand verflüchtigen. Chloralalkoholat und Urethan geben beim Erhitzen leicht entzündliche Alkoholdämpfe.

Formeln siehe bei Prüfung von Chloralum formamidatum.

### Stöchiometrische Berechnung.

Molekulargewicht des Chlorals = 147,36.

Molekulargewicht des Wassers = 18,02.



Wieviel Wasser brauchen 60 g wasserfreies Chloral zur Bildung von Chloralhydrat?

1 Molekül Chloral braucht 1 Molekül Wasser.

$$147,36 \quad : \quad 18,02 \quad = \quad 60 : x$$

$$x = 7,33 \text{ g } \text{H}_2\text{O}.$$

### **Chloroformium.**

*Formylchlorid. Trichlormethan.*

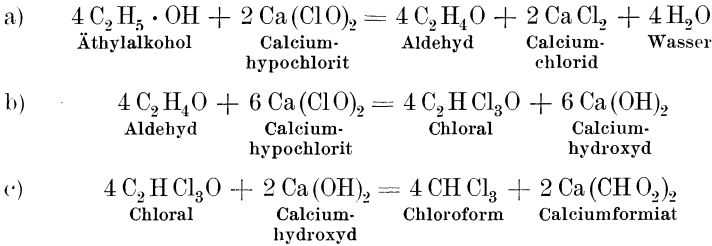


Molekulargewicht = 119,36.

**Darstellung.** 1200 g Chlorkalk von 30 Prozent wirksamen Chlors reibe man mit 9600 g warmem Wasser von 70° zu einem gleichmäßigen Brei an und bringe denselben sofort in eine geräumige Destillierblase, die mit einer Kühlvorrichtung in Verbindung gesetzt werden kann. Die flüssige Masse soll etwa 60° bis 65° Temperatur besitzen. Sodann füge man 240 g reinen 86prozentigen Alkohol zu, verbinde die Destillierblase sofort mit der Kühlvorrichtung und verstreiche alle Fugen luftdicht mit Kitt. Durch die Einwirkung des Chlorkalks auf den Alkohol erhöht sich die Temperatur ohne direkte Feuerung derart, daß das gebildete Chloroform überdestilliert. Destilliert nichts mehr über, so verdünne man das aus zwei Schichten bestehende Destillat mit der doppelten Menge Wasser, lasse gut absetzen, gieße die obere, wässrige Schicht zum größten Teile ab, bringe die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und lasse die untere Schicht, das Rohchloroform, in ein Kölbchen abfließen. Man schüttele nun die Flüssigkeit einige Male mit Wasser aus, bringe sie dann mit konzentrierter Schwefelsäure zusammen und lasse sie damit mehrere Tage unter häufigem Umschütteln stehen. Die Behandlung mit Schwefelsäure wiederhole man so oft, bis letztere nicht mehr gebräunt wird, worauf man das Chloroform mittels eines Scheidetrichters von der Schwefelsäure trennt, sodann mit einer Lösung von Natriumkarbonat und hierauf mit Wasser ausschüttelt. Vom Wasser getrennt, lasse man das Chloroform mit geschmolzenem Calciumchlorid einige Zeit stehen und rektifiziere es aus dem Wasserbade, indem man das bei 59° bis 60° Übergehende auffängt. Durch Zusatz von reinem Alkohol bringe man das Chloroform auf das verlangte spezifische Gewicht. Die Ausbeute beträgt etwa 90 g.

**Vorgang.** Die Bildung des Chloroforms aus Chlorkalk und Alkohol läßt sich auf folgende Weise erklären: Das Calciumhypochlorit

des Chlorkalks verwandelt den Äthylalkohol in Aldehyd unter Bildung von Calciumchlorid (a). Das Aldehyd wird durch weitere Einwirkung des Calciumhypochlorits in Chloral (Trichloraldehyd) verwandelt (b), und das Chloral wird durch das Calciumhydroxyd in Chloroform und Calciumformiat übergeführt (c).



Um die bei diesen Prozessen sich bildenden chlorhaltigen Nebenprodukte, wie gechlorte Äther, Äthylidenchlorid u. s. w. zu entfernen, wird das Rohchloroform mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt und letztere durch Waschen mit Natriumkarbonatlösung und Wasser beseitigt. Durch Behandlung mit geschmolzenem Calciumchlorid wird das Chloroform entwässert. Da reines Chloroform sich sehr leicht zersetzt, so läßt das Arzneibuch ein solches mit etwa 1 Prozent Weingeist verwenden, welches weit haltbarer ist.

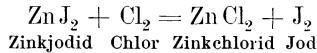
**Eigenschaften.** Das Chloroform stellt eine farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche und süßlichem Geschmacke dar. Es ist sehr wenig im Wasser löslich und mischt sich mit Weingeist, Äther, fetten und ätherischen Ölen. Siedepunkt: 60° bis 62°. Spezifisches Gewicht: 1,485 bis 1,489.

### Prüfung.

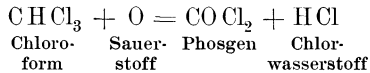
**1.** Mit 2 Raumteilen Chloroform geschütteltes Wasser soll blaues Lackmuspapier nicht röten, oder wenn es vorsichtig über eine mit gleichviel Wasser verdünnte Silbernitratlösung geschichtet wird, eine Trübung nicht hervorrufen. Ist freie Salzsäure, ein Zersetzungsprodukt des Chloroforms zugegen, so wird blaues Lackmuspapier gerötet und es entsteht eine weiße Zone von Silberchlorid zwischen beiden aufeinander geschichteten Flüssigkeiten.

**2.** Beim Schütteln von Chloroform mit Jodzinkstärkelösung soll weder die Stärkelösung gebläut, noch das Chloroform gefärbt werden. Ist freies Chlor zugegen, ebenfalls ein Zersetzungsprodukt des Chloroforms, so macht dieses aus dem Zinkjodid Jod frei und dieses ver-

bindet sich mit dem Stärkemehl zur blauen Jodstärke, während sich ein anderer Teil Jod in Chloroform mit violett-rötlicher Farbe löst.



**3.** Chloroform soll nicht erstickend riechen. Es würde dieses Phosgengas (Kohlenstoffoxychlorid) anzeigen, das sich durch Oxydation des Chloroforms neben Chlorwasserstoff bildet.



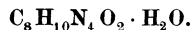
**4.** Bestes Filtrierpapier soll, mit Chloroform getränkt, nach dem Verdunsten desselben einen Geruch nicht mehr geben. Wurde zur Darstellung von Chloroform fuselhaltiger Alkohol verwendet oder enthält das Chloroform andere Stoffe aufgelöst, so entwickelt sich beim Verdunsten ein unangenehmer Geruch.

**5.** 20 ccm Chloroform sollen beim häufigen Schütteln mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben. Es würde dieses fremde Chlorprodukte, wie Äthylidenchlorid und gechlorte Amylverbindungen anzeigen.

**Aufbewahrung.** Das Chloroform ist unter Lichtabschluß aufzubewahren, weil die Zersetzung desselben durch das Tageslicht sehr begünstigt wird.

### Coffeinum.

*Kaffein, Thein, Guarantin.*



Molekulargewicht = 212,28.

**Darstellung.** 200 g Teeblätter ziehe man viermal mit kochendem Wasser aus, koliere die Auszüge und versetze sie mit einer zur Fällung hinreichenden Menge Bleiessig. Den Niederschlag filtriere man ab und leite in das Filtrat Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung. Das Filtrat verdampfe man auf ein kleines Volumen und stelle zur Kristallisation beiseite. Die ausgeschiedenen, gefärbten Kristalle sammle man auf Leinwand, presse sie aus, löse sie in kochendem Wasser, behandle die Lösung mit frischgeglühter Tier-

kohle, filtriere und bringe die Lösung durch Verdampfen zur Kristallisation. — Die Mutterlaugen verdampfe man zur Sirupkonsistenz, ziehe den Rückstand mit siedendem Benzol aus und bringe die Lösung durch Verdampfen des Benzols zur Kristallisation.

**Vorgang.** Das Kaffein findet sich im Kaffee, im Tee, in der Pasta guarana, im Paraguaytee und in der Kolanuß, an Kaffeegerbsäure und anderen, den Gerbsäuren verwandten Säuren gebunden. Die Darstellung des Kaffeins aus den Teeblättern beruht darauf, die Gerbsäure mittels Bleiessig zu fällen, wobei Bleitannat sich ausscheidet. Das überschüssig zugesetzte Blei wird durch Schwefelwasserstoff als Bleisulfid gefällt. Beim Eindampfen des Filtrats kristallisiert das Kaffein heraus.

**Eigenschaften.** Das Kaffein stellt weiße, glänzende, biegsame Nadeln dar, welche mit 80 Teilen Wasser eine farblose, neutrale, schwach bitter schmeckende Lösung geben. 1 Teil Kaffein wird von 2 Teilen siedendem Wasser zu einer Flüssigkeit gelöst, welche beim Erkalten zu einem Kristallbrei erstarrt. Kaffein löst sich in nahezu 50 Teilen Weingeist und in 9 Teilen Chloroform, in Äther ist es wenig löslich. An der Luft verliert es einen Teil seines Kristallwassers, bei 100° wird es wasserfrei. Es schmilzt bei 230,5°, beginnt jedoch schon bei wenig über 100° sich in geringer Menge zu verflüchtigen und bereits bei 180° ohne Rückstand zu sublimieren.

Gerbsäurelösung ruft in der wässerigen Kaffeinlösung einen starken Niederschlag von Kaffeintannat hervor, welcher sich jedoch in einem Überschusse des Fällungsmittels wieder auflöst.

Wird eine Lösung von 1 Teil Kaffein in 10 Teilen Chlorwasser im Wasserbade eingedampft, so verbleibt ein gelbroter Rückstand. Derselbe ist Amalinsäure,  $C_{12}H_{14}N_4O_8$ . Bei sofortiger Einwirkung von wenig Ammoniakflüssigkeit entsteht eine schön purpurrote Färbung, indem sich Murexoin bildet.

**Prüfung.** Eine kalt gesättigte Lösung von Kaffein soll durch Chlorwasser oder Jodlösung nicht getrübt werden (Abwesenheit von fremden Alkaloiden) und durch Ammoniakflüssigkeit nicht gefärbt werden (färbende Beimengungen).

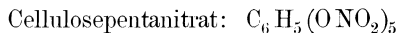
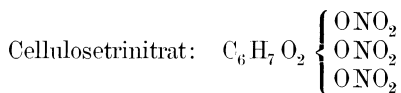
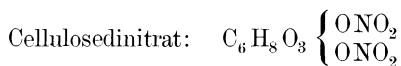
In 1 ccm Schwefelsäure und in 1 ccm Salpetersäure soll sich je 0,1 g Kaffein ohne Färbung auflösen. Mit Salicin gibt Schwefelsäure eine rote Färbung, mit Kohlehydraten, wie Zucker, eine braune. Brucin und Morphin erzeugen mit Salpetersäure eine Rotfärbung.

**Colloidium.**

**Darstellung.** In ein Zuckerglas oder in einen Topf bringe man 160 g rohe Salpetersäure von mindestens 1,38 spezifischem Gewichte und gieße in dünnem Strahle unter Umrühren mit einem Glasstabe 400 g rohe Schwefelsäure von 1,836 bis 1,840 spezifischem Gewichte hinzu. Nachdem die Mischung auf 20° abgekühlt ist, bringe man in dieselbe allmählich 22 g entfettete Baumwolle, die man zuvor aufgezipft hat, und drücke sie mittels eines Glasstabes oder eines Porzellanspatels in das Säuregemisch, indem man darauf Rücksicht nimmt, daß alle Teile der Baumwolle gut von der Säure durchtränkt werden. Weiße oder opale Stücke der Baumwolle sind nicht völlig durchtränkt. Ist alle Baumwolle eingetragen, so decke man das Gefäß mit einem Deckel zu, und lasse an einem kühlen und schattigen Orte 10 bis 12 Stunden stehen, worauf man eine Probe der mit Säure durchtränkten Baumwolle mittels zweier Glasstäbe aus dem Gefäße entnimmt, dieselbe in viel Wasser bringt und unter wiederholtem Wechsel des Wassers so lange auswäscht, bis das abgepreßte Wasser nicht mehr sauer reagiert. Man preßt die Probe sodann mit den Fingern aus, zerzipft sie, trocknet sie auf Fließpapier ausgebreitet bei gelinder Wärme, wägt sie und prüft, ob sie sich in 25 Teilen eines Gemisches von 6 Teilen Weingeist und 42 Teilen Äther auflöst. Es empfiehlt sich, die Baumwolle abends in das Säuregemisch zu bringen, um früh morgens die Probe vornehmen zu können. Diese Probe wiederholt man von Stunde zu Stunde so lange, bis sie sich in obigem Äther-Weingeistgemische klar auflöst. Ist letzteres der Fall, so lasse man die Baumwolle noch eine Stunde in der Säure liegen, nehme sie sodann mittels zweier Glasstäbe heraus und trage sie portionenweise in ein Gefäß ein, in welchem sich eine große Menge Wasser befindet. Nachdem man gut umgerührt, gieße man das Wasser weg, gieße frisches Wasser auf, rühre wieder gut um und wiederhole diese Operation dreimal. Sodann zerzipfe man die Baumwolle mit den Fingern, zerreiße namentlich die harten Knoten und wasche nun so oft mit Wasser aus, bis ein an die Baumwolle gedrücktes Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird. Schließlich wasche man die Baumwolle mit destilliertem Wasser, presse sie mit den Händen aus, zerzipfe sie möglichst sorgfältig und trockne sie, auf Fließpapier ausgebreitet, an einem lauwarmen Orte bei 25°.

20 g dieser getrockneten Kollodiumwatte bringe man in eine Flasche, durchfeuchte sie mit 60 g Weingeist und füge 420 g Äther hinzu. Man lasse die Mischung so lange unter öfterem Umschütteln stehen, bis eine vollständige Lösung der Kollodiumwatte stattgefunden hat, worauf man absetzen läßt und nach vollständiger Klärung die Flüssigkeit klar abgießt.

**Vorgang.** Die Baumwolle ist nahezu reine Cellulose,  $C_6H_{10}O_5$ . Wird dieselbe mit starker Salpetersäure behandelt, so werden in derselben ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die Gruppe  $NO_2$  ersetzt. Je nach der Stärke der Salpetersäure, nach der Temperatur, welche bei der Einwirkung stattfindet, je nach der Länge der Einwirkung entstehen verschiedene Cellulosenitrate. Es sind dieses Salpetersäureäther der Cellulose und unterscheiden sich von den Nitroverbindungen, bei denen ebenfalls Wasserstoffatome durch  $NO_2$ -Gruppen ersetzt werden, dadurch, daß erstere mit ätzenden Alkalien oder mit Ferrochlorid behandelt die Salpetersäurereste unter Rückbildung von Cellulose wieder abgeben, was Nitroverbindungen nicht tun. Auch ist die Struktur der Salpetersäureäther von der der Nitroverbindungen verschieden. Bei ersteren ist nämlich die Gruppe  $NO_2$  durch ein Sauerstoffatom an Kohlenstoff gebunden, —  $O \cdot NO_2$ , während bei den Nitroverbindungen das Stickstoffatom von dem Kohlenstoffatom direkt gebunden wird. Die wichtigsten Cellulosenitrate sind:



Die Mischung von Salpetersäure mit Schwefelsäure bezweckt, der Salpetersäure eine stärkere Konzentration zu geben, indem die Schwefelsäure wasserentziehend wirkt. Wird die Baumwolle, wie oben vorgeschrieben, mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt, so bildet sich ein Gemenge von Cellulosedinitrat mit wenig Cellulosetrinitrat. Dieses ist in einem Gemisch von Weingeist und Äther löslich und die Lösung stellt das Kollodium dar. Läßt man eine stärkere konzentrierte Salpetersäure auf die Baumwolle einwirken, oder findet die Einwirkung der Salpetersäure

auf die Baumwolle längere Zeit als nötig statt oder bei höherer Temperatur, so bilden sich höher nitrierte Cellulosen, wie Cellulosepentanitrat. Letztere Verbindung wird Pyroxylin oder Schießbaumwolle genannt und diese ist in einem Gemenge von Äther und Weingeist nicht löslich.

Besitzt die Salpetersäure ein geringeres spezifisches Gewicht als 1,38, so wird die Baumwolle von derselben gelöst. Es sind daher die spezifischen Gewichte der Säuren genau zu beobachten.

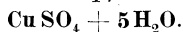
**Eigenschaften.** Das Kollodium bildet eine farblose oder nur schwach gelblich gefärbte, neutrale Flüssigkeit von Sirupsdicke, in dünnen Schichten, nach dem Verdunsten des Ätherweingeistes ein farbloses, fest zusammenhängendes Häutchen hinterlassend.

**Aufbewahrung.** Das Kollodium bewahre man in mit Korkstopfen gut verschlossenen Flaschen an einem kühlen Orte auf.

### **Cuprum sulfuricum.**

*Cuprum sulfuricum purum. Kupfersulfat. Cuprisulfat.*

*Reiner Kupfervitriol.*

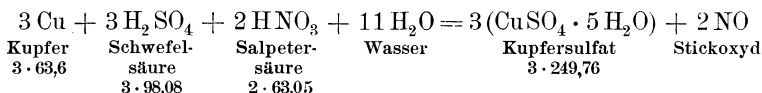


Molekulargewicht = 249,76.

**Darstellung.** 60 g Kupferblech, welches man durch Abreiben mit Sand gut gereinigt und in kleine Stückchen zerschnitten hat, übergieße man in einem Kolben mit 200 g Wasser und füge ein erkaltetes, durch Glaswolle filtriertes Gemisch von 100 g englischer Schwefelsäure und 200 g Wasser hinzu. Man erwärme den Kolben auf dem Sandbade und setze in kleinen Portionen 160 g Salpetersäure hinzu. Findet keine Einwirkung mehr statt, so erwärme man die Flüssigkeit zum Sieden und filtriere noch heiß in eine Porzellanschale. Zur Vertreibung der Salpetersäure verdampfe man auf dem Sandbade zur Trockne und erhitze, bis sich schwere, weiße Dämpfe von Schwefelsäure entwickeln. Man läßt sodann erkalten, löse den Rückstand in 360 g siedendem Wasser und lasse kristallisieren. Die nach einem Tage abgeschiedenen Kristalle sammle man auf einem Trichter, wasche sie mit etwas kaltem Wasser ab, verdampfe die Mutterlauge bis zur Salzhautbildung und lasse kristallisieren. Die letzte Mutterlauge, welche die Verunreinigungen des Kupfers, wie Eisen, Zink, Nickel u. s. w. und freie Schwefelsäure enthält, liefert keine reinen Kristalle mehr und wird entfernt. Die vereinigten Kristalle

trockne man zwischen Fließpapier bei gewöhnlicher Temperatur. Die Ausbeute beträgt gegen 200 g.

**Vorgang.** Wird Kupfer mit verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure erwärmt, so löst sich Kupfersulfat auf unter Freiwerden von Stickoxyd, das aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und als Stickstoffdioxyd entweicht.

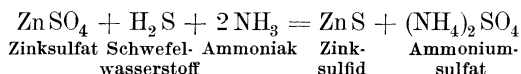


**Aufbewahrung.** Das Kupfersulfat muß vorsichtig in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt werden, da die Kristalle an der Luft allmählich oberflächlich verwittern.

**Eigenschaften.** Das Kupfersulfat stellt blaue, durchsichtige Kristalle dar, welche 5 Moleküle Kristallwasser besitzen. An trockner Luft verwittern sie wenig, beim Erhitzen auf 100° verlieren sie 4 Moleküle Kristallwasser; bei 200° geht alles Wasser weg und es hinterbleibt ein weißes Pulver, welches an der Luft wieder Wasser anzieht und dann wieder blau wird. Die Kristalle lösen sich in 3,5 Teilen kaltem und 1 Teil siedendem Wasser, nicht in Weingeist.

Die wässrige Lösung reagiert sauer. Sie gibt mit Baryumnitratlösung einen weißen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat. Mit Ammoniakflüssigkeit im Überschusse versetzt, entsteht eine klare, tiefblaue Flüssigkeit, indem sich Kupfersulfat-Ammoniak,  $\text{CuSO}_4 + 4 \text{ NH}_3$ , bildet. Wird die Ammoniakflüssigkeit tropfenweise zugefügt, so scheidet sich zuerst basisches Kupfersulfat aus, welches sich im Überschusse von Ammoniak als Kupfersulfat-Ammoniak löst.

**Prüfung.** Versetzt man eine Lösung von 0,5 g Kupfersulfat mit Schwefelwasserstoffwasser im Überschusse, so scheidet sich alles Kupfer als Kupfersulfid,  $\text{CuS}$ , aus. Filtriert man letzteres ab, so soll das farblose Filtrat nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit nicht gefärbt werden. Enthält das Präparat Eisen oder Zink, so werden diese aus der sauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Wird aber das Filtrat mit Ammoniak versetzt, so wird, da Schwefelwasserstoff im Filtrate enthalten ist, das Eisen als schwarzes Eisensulfid, das Zink als weißes Zinksulfid gefällt.





Wird ein anderer Teil des Filtrats verdampft und der aus Schwefelsäure bestehende Rückstand schwach geglüht, so darf kein wägbarer Rückstand bleiben. Enthält das Präparat Eisen-, Zink-, Calcium-, Magnesium- oder Natriumsulfat, so bleiben diese im Rückstand, da sie durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden und daher im Filtrate enthalten sind.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Kupfers = 63,6.

Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,08.

Molekulargewicht der Salpetersäure = 63,05.

Molekulargewicht des Kupfersulfats = 249,76.

Molekulargewicht des Wassers = 18,02.

**1.** Wieviel 95prozentige Schwefelsäure und 25prozentige Salpetersäure sind zur Lösung von 60 g Kupfer nötig?

1 Atom Kupfer braucht 1 Molekül Schwefelsäure und 3 Atome Kupfer brauchen 2 Moleküle Salpetersäure.

$$\begin{array}{rcc} \text{Cu} & \text{H}_2\text{SO}_4 & \text{Cu} \\ 63,6 & : 98,08 & = 60 : x \\ & x = 92,5 \text{ g H}_2\text{SO}_4. \end{array}$$

Diese Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entspricht 95prozentiger Schwefelsäure:

$$\begin{array}{r} 95 : 100 = 92,5 : x \\ x = 97,3 \text{ g.} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcc} 3 \text{ Cu} & 2 \text{ HNO}_3 & \text{Cu} \\ 190,8 & : 126,1 & = 60 : x \\ x = 39,6 \text{ g HNO}_3. \end{array}$$

Diese Menge  $\text{HNO}_3$  entspricht  $4 \times 39,6 = 158,4$  g 25prozentiger Salpetersäure.

**2.** Wieviel kristallisiertes Kupfersulfat lieferte 60 g Kupfer?

1 Atom Kupfer entspricht 1 Molekül Kupfersulfat.

$$\begin{array}{rcc} \text{Cu} & \text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} & \text{Cu} \\ 63,6 & : 249,76 & = 60 : x \\ x = 235,6 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}. \end{array}$$

**3.** Wieviel Kristallwasser enthalten 100 Teile kristallisiertes Kupfersulfat?

1 Molekül Kupfersulfat enthält 5 Moleküle Wasser.

$$\begin{array}{rcc} \text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} & 5 \text{ H}_2\text{O} & \text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} \\ 249,76 & : 90,4 & = 100 : x \\ x = 36,2 \text{ Teile H}_2\text{O}. \end{array}$$

**Emplastrum Lithargyri.**

*Emplastrum Plumbi simplex. Emplastrum diachylon simplex.*  
*Bleipflaster.*

**Darstellung.** 1 kg gemeines Olivenöl und 1 kg Schweineschmalz bringe man in einen blanken, geräumigen, kupfernen Kessel, so daß ungefähr der fünfte Teil desselben angefüllt ist, erhitze gelinde über Kohlenfeuer, bis hineingespritztes Wasser in der geschmolzenen Masse ein Prasseln erzeugt, nehme sodann den Kessel vom Feuer und füge 1 kg Bleiglätte hinzu, welche man zuvor durch ein Sieb geschlagen und mit ca. 200 ccm Wasser angerührt hat. Nachdem alles gut durcheinander gerührt ist, setze man den Kessel wieder auf das Feuer und bringe die Mischung, unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel, zum Kochen. Man setze nun von 5 zu 5 Minuten ca. 30 ccm warmes destilliertes Wasser hinzu und trage Sorge, daß die Bleiglätte sich nicht an dem Boden des Kessels ansetzt, weshalb man fortwährend umrühren muß und zwar mit der breiten Seite des Spatels auf dem Boden des Kessels. Wird beim Zufügen von Wasser ein starkes Poltern wahrgenommen, so ist dieses ein Beweis, daß die Masse zu heiß geworden, weil es an Wasser gemangelt hat. Man nimmt in diesem Falle den Kessel vom Feuer, rührt vorsichtig um, füge eine neue Quantität Wasser hinzu und setzt dann das Erhitzen fort. Solange die Masse hoch aufschäumt und die Dämpfe keinen stechenden Geruch besitzen, fehlt es nicht an Wasser. Sobald aber das Schäumen nachläßt, muß Wasser hinzugesetzt werden, weil bei Wassermangel die Temperatur schnell steigt und dadurch ein Braunwerden des Pflasters veranlaßt wird. Auch der unangenehme, stechende Geruch der Dämpfe zeigt an, daß eine zu starke Erhitzung stattfindet. Die Mischung ist anfänglich rötlich, wird dann weißlichgrau und zuletzt weißlich. Das Kochen muß so lange fortgesetzt werden, bis die Pflasterbildung beendet ist und das Pflaster die nötige Härte erlangt hat, was man daran erkennt, daß man einige Tropfen des Pflasters in kaltes Wasser gießt, in welchem es erkaltet eine plastische Masse bildet, welche sich zwischen den Fingern kneten läßt, ohne denselben anzuhängen.

Das noch warme Pflaster gieße man in warmes Wasser und befreie es durch wiederholtes Durchkneten von Glycerin. Will man das Pflaster möglichst vom Wasser befreien, so erwärme man es längere Zeit im Dampfbade mit gespannten Wasserdämpfen.

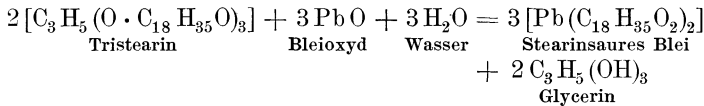
**Vorgang.** Fette sind Gemenge zusammengesetzter Äther des Glycerins mit Fettsäuren, namentlich der Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure. Diese Verbindungen heißen Glyceride. Da das Glycerin ein dreiatomiger Alkohol ist,  $C_3H_5(OH)_3$ , so heißt das Glycerid der Palmitinsäure auch Tripalmitin, das der Stearinsäure Tristearin und das der Ölsäure Triolein.

Die Formel des Tripalmitins ist  $C_3H_5(O \cdot C_{16}H_{31}O)_3$ ,

die des Tristearins  $C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{35}O)_3$ ,

die des Trioleins  $C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O)_3$ .

Das Schweinefett besteht aus ungefähr 40 Prozent Tristearin und Tripalmitin und gegen 60 Prozent Triolein, das Olivenöl aus 75 Prozent Triolein und etwa 25 Prozent Tripalmitin und Triarachin, einem Glyceride der Arachinsäure. Werden Fette mit ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden bei Gegenwart von Wasser gekocht, so verbinden sich die Fettsäuren mit den Metallen der Alkalien oder der alkalischen Erden zu Seifen und Glycerin wird frei. Werden Fette mit Bleioxyd und Wasser gekocht, so verbinden sich die Fettsäuren mit dem Blei zu einem Pflaster und Glycerin wird in Freiheit gesetzt. Das Bleipflaster stellt also Gemenge von Bleisalzen der Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure und Arachinsäure dar. So zerlegt sich das Tristearin bei der Pflasterbildung nach der Formel:



Auf analoge Weise werden die Glyceride der Palmitinsäure, Ölsäure und Arachinsäure beim Kochen mit Bleioxyd und Wasser zerlegt.

**Eigenschaften und Prüfung.** Das Bleipflaster soll gelblichweiß sein. Ein rötliches Aussehen würde einen Gehalt an ungelöstem Bleioxyd oder Mennige anzeigen. Letztere würden sich ebenso wie metallisches Blei beim Auflösen einer Probe des Pflasters in heißem Terpentin zeigen, indem sie ungelöst zurückbleiben. Auch bei längerem Schmelzen des Pflasters bilden sie einen Bodensatz.

## **Ferrum carbonicum saccharatum.**

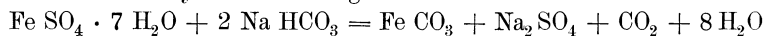
*Zuckerhaltiges Ferrokarbonat.*

**Darstellung.** 50 g Ferrosulfat löse man in 200 g siedenden Wassers, filtriere in eine etwa 1½ Liter fassende Glasflasche, in welcher sich eine klare Lösung von 35 g Natriumbikarbonat in

500 g ausgekochtem und auf 50° abgekühltem Wasser befindet, schließe sodann die Flasche, bewege sie langsam hin und her, um den Inhalt zu mischen, fülle die Flasche mit heißem Wasser bis zum Halse, verschließe sie lose und lasse den Niederschlag absetzen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ziehe man mittels eines Hebers ab, fülle die Flasche wiederum mit abgekochtem und bis 50° abgekühltem Wasser bis zum Halse, lasse den Niederschlag wieder absetzen, ziehe die überstehende Flüssigkeit abermals ab und wiederhole dieses so oft, bis die abgezogene Flüssigkeit durch Baryumnitratlösung kaum noch getrübt wird. Das Auswaschen soll möglichst beschleunigt werden, damit nicht eine größere Menge Ferrokarbonat in Ferrihydroxyd verwandelt wird.

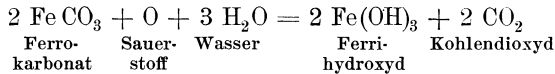
Den von der Flüssigkeit möglichst befreiten Niederschlag bringe man in eine Porzellanschale, in welcher sich 10 g fein gepulverter Milchzucker und 30 g mittelfein gepulverter Zucker befindet, spüle die Flasche mit 25 g Weingeist nach, verdampfe die Mischung im Dampfbade zur Trockne, zerreibe sie zu Pulver und mische noch so viel ausgetrocknetes Zuckerpulver hinzu, bis das Gesamtgewicht 100 g beträgt.

**Vorgang.** Kommt eine wässrige Lösung von Ferrosulfat mit einer wässrigen Lösung von Natriumbikarbonat zusammen, so entsteht ein weißer Niederschlag von Ferrokarbonat unter Entweichen von Kohlendioxyd und Bildung von Natriumsulfat und Wasser.



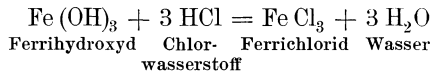
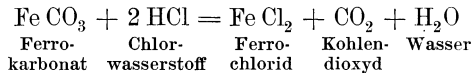
Ferrosulfat 278,2	Natrium- bikarbonat 2 · 84,06	Ferro- karbonat	Natrium- sulfat	Kohlen- dioxyd	Wasser
----------------------	-------------------------------------	--------------------	--------------------	-------------------	--------

Das weiße Ferrokarbonat wird alsbald grauweiß und dann graugrün, da es sehr große Neigung besitzt, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und sich unter Entweichen an Kohlendioxyd zum Teil in Ferrihydroxyd zu verwandeln. Um diese Oxydation möglichst hintanzuhalten, verwendet man zur Fällung des Ferrosulfats Natriumbikarbonat, weil das dabei freiwerdende Kohlendioxyd die Luft aus dem Gefäße treibt, sowie zum Auflösen des Ferrosulfats und Natriumbikarbonats und zum Auswaschen des Niederschlags ausgekochtes und dadurch von Luft befreites Wasser. Auch füllt man beim Auswaschen des Niederschlags das Gefäß stets ganz voll mit heißem Wasser, um die Luft daraus zu verdrängen. Die Oxydation des Ferrokarbonats durch den Sauerstoff der Luft erfolgt nach folgender Formel:



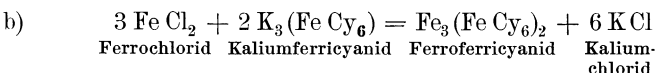
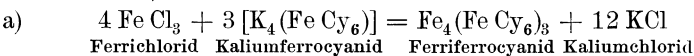
Auch das Eindampfen des Niederschlags mit Zucker bezweckt, den Einfluß des Sauerstoffs der Luft zu verringern und das Ferrokarbonat haltbarer zu machen. Ebenso verhindert der Weingeist, welcher zum Nachspülen der Flasche verwendet wird, beim Eindampfen die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft. Das Auswaschen des Niederschlags wird so lange fortgesetzt, bis nur mehr eine geringe Spur von Natriumsulfat zugegen ist, und daher das Waschwasser durch Baryumnitratlösung nur mehr eine geringe Trübung von Baryumsulfat erleidet.

**Eigenschaften.** Das Präparat stellt ein grünlichgraues, mittelfeines, süßes Pulver dar, schwach nach Eisen schmeckend, in 100 Teilen 9,5 bis 10 Teile Eisen enthaltend. In Salzsäure ist es unter reichlicher Kohlensäureentwicklung zu einer grünlichgelben Flüssigkeit, welche Zucker, Ferrochlorid und auch etwas Ferrichlorid enthält, löslich, da es neben Ferrokarbonat auch etwas Ferrihydroxyd enthält. Findet kein starkes Aufbrausen statt, so ist das Präparat zersetzt, indem es sich zum größeren Teile durch den Sauerstoff der Luft zu Ferrihydroxyd oxydiert hat. (Formel siehe oben!)



Die mit Wasser verdünnte salzsaure Lösung gibt sowohl mit Kaliumferrocyanid-, als mit Kaliumferricyanidlösung einen blauen Niederschlag.

Ferrichlorid erzeugt nämlich mit Kaliumferrocyanid einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau) (a), Ferrochlorid mit Kaliumferricyanid einen solchen von Ferroferricyanid (Turnbulls Blau) (b).

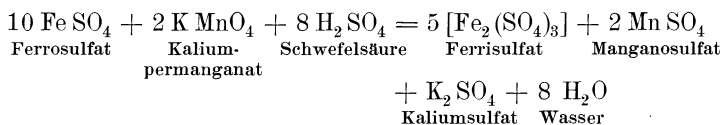


**Prüfung.**

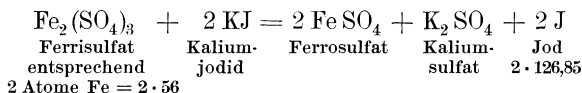
1. Man löse 0,2 g des Präparats in ca. 2 ccm Wasser mit Hilfe einiger Tropfen Salzsäure, wobei sich Ferrochlorid und Ferri-chlorid bildet (siehe oben), verdünne diese Lösung auf 10 ccm und versetze mit Baryumnitratlösung. Es darf nur eine schwache Trübung entstehen. Entsteht dadurch eine stärkere Trübung oder eine Fällung von Baryumsulfat, so wurde der Niederschlag zu wenig durch Auswaschen von Natriumsulfat befreit.

2. Man löse 1 g des Präparats in 10 ccm verdünnter Schwefel-säure ohne Anwendung von Wärme, wobei unter Kohlensäure-entwicklung Ferrosulfat, und da das Präparat mehr oder weniger Ferrihydroxyd enthält, etwas Ferrisulfat gebildet wird.

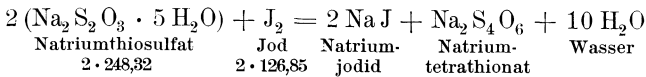
Diese Lösung versetze man mit Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zur schwachen, vorübergehend bleibenden Rötung. Es wird dadurch das Ferrosulfat unter Mithilfe von Schwefelsäure in Ferrisulfat verwandelt unter gleichzeitiger Bildung von Manganosulfat und Kaliumsulfat.



Man bringe die Flüssigkeit in ein 100 ccm fassendes Glas, füge 2 g Kaliumjodid hinzu und lasse die Mischung eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Gefäße stehen. Das Kaliumjodid reduziert das Ferrisulfat zu Ferrosulfat unter Bildung von Kaliumsulfat und Freiwerden von Jod.



Hierauf bestimme man das freigemachte Jod mittels Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung, indem man von letzterer Lösung so viel hinzufügt, daß die Flüssigkeit hellgelb erscheint, etwa 10 Tropfen Stärkelösung zusetzt und die blaue Flüssigkeit dann mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung bis zur Entfärbung titriert. Es sollen bis zu diesem Punkte 17 bis 17,8 ccm von letzter Flüssigkeit verbraucht werden. Es bildet sich hierbei Natriumjodid und Natrium-tetrathionat. Gegen das Ende der Reaktion färbt sich die Flüssigkeit durch Einwirkung des Jods auf das Stärkemehl blau.



2 Moleküle Natriumthiosulfat entsprechen 2 Atome Jod und diese wurden von 1 Molekül Ferrisulfat, entsprechend 2 Atome Eisen, in Freiheit gesetzt. Es entspricht also 1 Atom Jod 1 Atom Eisen.

Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung		Natriumthiosulfat
1000 ccm	enthalten	24,832 g
1 ccm	enthält	0,024832 g
		Jod
1000 ccm	binden	12,685 g
1 ccm	bindet	0,012685 g
1 Atom Jod	entspricht	1 Atom Eisen
126,85		56
0,012685	entsprechen	0,0056 g
		Eisen
1 ccm entspricht		0,0056 g
17 ccm entsprechen	17 × 0,0056 =	0,0952 g
17,8 ccm entsprechen	17,8 × 0,0056 =	0,09968 g.

Diese Menge Eisen soll in 1 g des Präparats enthalten sein; 100 g des letzteren sollen daher 9,52 bis 9,968 g Eisen enthalten.

**Aufbewahrung.** Da das zuckerhaltige Ferrokarbonat durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft sich teilweise in Ferrihydroxyd verwandelt, so muß es in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt werden. Direktes Sonnenlicht wirkt der Oxydation des Eisens entgegen, und es ist daher gut, das Präparat in farblosen Gläsern aufzubewahren.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

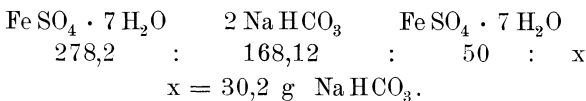
Molekulargewicht des Ferrosulfats = 278,2.

Molekulargewicht des Natriumbikarbonats = 84,06.

Atomgewicht des Eisens = 56.

**1.** Wieviel Natriumbikarbonat brauchen 50 g Ferrosulfat zur Fällung?

1 Molekül Ferrosulfat braucht 2 Moleküle Natriumbikarbonat zur Fällung.



2. Wieviel Eisen enthalten 100 g des Präparats, zu dessen Darstellung 50 g Ferrosulfat verwendet wurden?

1 Molekül Ferrosulfat entspricht 1 Atom Eisen.

$$\begin{array}{rccccccc} \text{Fe SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} & & \text{Fe} & & \text{Fe SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} & & \\ 278,2 & : & 56 & = & 50 & : & x \\ & & & & & & x = 10,06 \text{ g Fe.} \end{array}$$

3. Wieviel ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung braucht 1 g des Präparats zum Titrieren, wenn dasselbe 10 Prozent Eisen enthält?

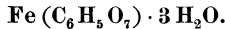
1 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung entspricht 0,0056 g Eisen. (Siehe oben bei Prüfung!)

1 g des Präparats enthält 0,1 g Eisen.

$$\begin{array}{rccccccc} \text{Fe} & \text{ccm} & \text{Fe} & & & & \\ 0,0056 & : & 1 & = & 0,1 & : & x \\ & & & & & & x = 17,85 \text{ ccm.} \end{array}$$

### **Ferrum citricum oxydatum.**

*Zitronensaures Eisenoxyd. Ferricitrat.*



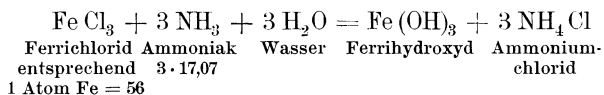
Molekulargewicht = 299,11.

**Darstellung.** 25 g Ferrichloridlösung vermische man mit 100 g Wasser und gieße das Gemisch in 25 g Ammoniakflüssigkeit, welche zuvor mit 75 g Wasser verdünnt wurde. Die Flüssigkeit muß nach der Fällung noch deutlich nach Ammoniak riechen. Ist dieses nicht mehr der Fall, so setze man noch etwas verdünnte Ammoniakflüssigkeit zu. Den Niederschlag lasse man an einem, vor direktem Lichte geschützten Orte absetzen, gieße die überstehende Flüssigkeit ab, rühre ihn wiederum mit kaltem Wasser an, lasse wieder absetzen und wiederhole diese Operation einige Male, worauf man den Niederschlag auf einem leinenen Seihetuch sammelt und so lange mit Wasser auswäscht, bis eine Probe (einige ccm) des Waschwassers mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt wird. Ist dieses der Fall, so lasse man gut abtropfen, presse den Niederschlag gelinde aus und bringe ihn in ein Glas, in welchem sich eine Lösung von 9 g Zitronensäure in 10 g Wasser befindet, worauf man bei gewöhnlicher Temperatur oder bei einer 50° nicht übersteigenden Wärme, vor Licht geschützt, bis zur nahezu vollständigen Lösung stehen läßt. Hierauf filtriere man und dampfe das Filtrat



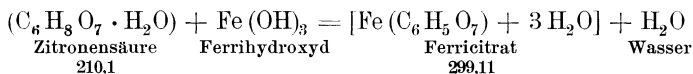
bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur zur Sirupkonsistenz ein. Diesen Sirup streiche man mittels eines Pinsels auf horizontal-liegende Glasplatten und trockne bei 30° bis 45°, bis das Salz in Blättchen vom Glase abspringt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 12 g.

**Vorgang.** Wird eine verdünnte Ferrichloridlösung in verdünnte Ammoniakflüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur eingegossen, so scheidet sich Ferrihydroxyd von der Zusammensetzung  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  aus, wenn alle Erwärmung vermieden wird und die Flüssigkeiten gehörig verdünnt sind. Im anderen Falle entstehen wasserärmere Hydroxyde, welche in schwachen Säuren, wie Zitronensäure, unlöslich sind. Auch muß die Flüssigkeit nach der Fällung noch nach Ammoniak riechen, um die Bildung von basischem Ferrichlorid zu vermeiden. Aus demselben Grunde muß auch die Ferrichloridlösung in die verdünnte Ammoniakflüssigkeit eingegossen werden, nicht umgekehrt.



Solange in der Waschflüssigkeit Ammoniumchlorid vorhanden, wird durch Silbernitratlösung eine weiße Fällung von Silberchlorid entstehen.

Wird Ferrihydroxyd einige Zeit mit einer Lösung von Zitronensäure stehen gelassen, so löst sich ersteres unter Bildung von Ferricitrat auf.



Das Eindampfen der Lösung muß bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur geschehen, um ein in Wasser leicht lösliches Salz zu erhalten.

**Aufbewahrung.** Das Ferricitrat muß vor Licht geschützt aufbewahrt werden; indem direktes Sonnenlicht reduzierend auf das Ferricitrat wirkt und es zum Teil in Ferrocitrat verwandelt.

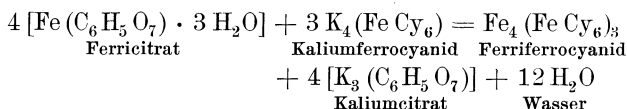
**Eigenschaften.** Das Ferricitrat stellt dünne, durchscheinende Blättchen von rubinroter Farbe dar, von schwachem Eisengeschmack, beim Erhitzen unter Entwicklung eines eigenartigen Geruches und Hinterlassung von Eisenoxyd verkohlend. 100 Teile enthalten 19 bis 20 Teile Eisen. Es ist in siedendem Wasser leicht, in

kaltem Wasser nur langsam, aber vollständig löslich. Die Lösungen röten blaues Lackmuspapier.

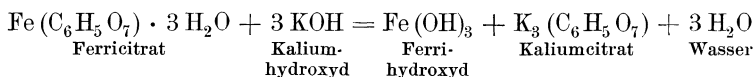
Man löse 2 g Ferricitrat in 98 g Wasser und versetze je 10 ccm dieser Lösung

a) mit Ammoniakflüssigkeit; es entstehe keine Fällung, indem sich eine leicht lösliche Doppelverbindung von Ferricitrat mit Ammoniumcitrat bildet;

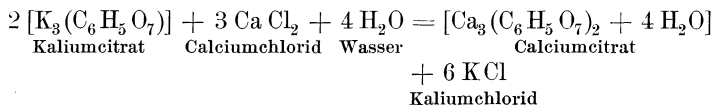
b) mit Kaliumferrocyanidlösung; es entsteht zunächst eine tiefblaue Färbung, welche sich nach Zusatz von Salzsäure in einen tiefblauen Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau) verwandelt.



c) mit überschüssiger Kalilauge; es entsteht ein gelbroter Niederschlag von Ferrihydroxyd und Kaliumcitrat ist in Lösung.



Wird das Ferrihydroxyd abfiltriert, das Filtrat mit Essigsäure schwach angesäuert, mit Calciumchloridlösung versetzt und zum Sieden erhitzt, so scheidet sich allmählich ein weißer, kristallinischer Niederschlag von Calciumcitrat aus, weil dieses in heißem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem.



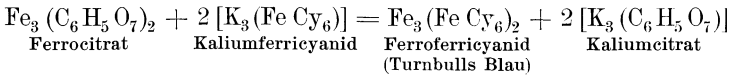
### Prüfung.

1. Je 10 ccm obiger wässriger Lösung versetze man

a) mit Silbernitratlösung nach Ansäuern mit Salpetersäure; es darf höchstens eine opalisierende Trübung von Silberchlorid entstehen. Eine stärkere Trübung oder Fällung würde anzeigen, daß der Niederschlag zu wenig durch Auswaschen von Ammoniumchlorid befreit wurde;

b) mit Kaliumferricyanidlösung; die Lösung darf nicht verändert oder höchstens blaugrün gefärbt werden. Ist ein größerer Gehalt von Ferricitrat, entstanden durch die Einwirkung des

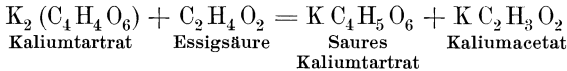
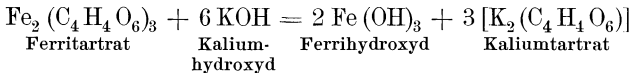
direkten Lichtes, vorhanden, so entsteht dadurch ein blauer Niederschlag von Ferroferricyanid (Turnbells Blau);



c) mit überschüssiger Kalilauge; es scheidet sich Ferrihydroxyd aus und Kaliumcitrat ist Lösung.

Formel siehe oben bei den Eigenschaften.

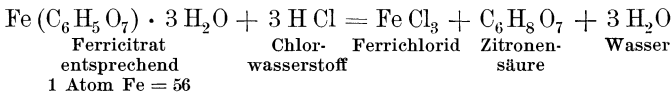
Filtriert man das Ferrihydroxyd ab, und säuert man das Filtrat schwach mit Essigsäure an, so darf sich beim längeren Stehen keine kristallinische Ausscheidung bilden. Enthält das Präparat Ferritartrat, so geht Kaliumtartrat in Lösung und beim Ansäuern mit Essigsäure scheidet sich saures Kaliumtartrat (Weinstein) aus.



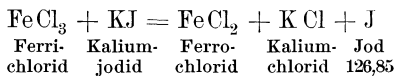
**2.** Man glühe 0,5 g Ferricitrat bis zum Verbrennen der Kohle, befeuchte den Rückstand mit Wasser und bringe rotes Lackmuspapier damit in Berührung, welches nicht gebläut werden darf.

Beim Glühen bleibt Ferroferrioxyd,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , in Rückstand. Enthält das Präparat ein Alkalisalz, so bildet sich beim Glühen Alkalikarbonat und der Rückstand reagiert alkalisch.

**3.** 0,5 g Ferricitrat löse man in 2 ccm Salzsäure und 15 ccm Wasser in der Wärme; es bildet sich Ferrichlorid.



Die Lösung lasse man erkalten, bringe sie in ein Glas mit Glasstopfen, setze 2 g Kaliumjodid hinzu und lasse die Mischung bei gewöhnlicher Wärme im verschlossenen Glase eine Stunde lang stehen. Das Kaliumjodid reduziert das Ferrichlorid zur Ferrochlorid unter Bildung von Kaliumchlorid und Freiwerden von Jod.



Das freie Jod wird mittels Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat bestimmt, wie bei Ferrum carbonicum saccharatum angegeben. Es

sollen hierzu 17 bis 18 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung gebraucht werden.

Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung		Fe
1 ccm	entspricht	0,0056 g
17 ccm	entsprechen	$17 \times 0,0056 = 0,0952$ g
18 ccm	entsprechen	$18 \times 0,0056 = 0,1008$ g.

Diese Menge Eisen soll in 0,5 g des Präparats enthalten sein; 100 g des letzteren sollen daher

$200 \times 0,0952$  bis  $0,1008 = 19,04$  bis  $20,16$  g Eisen enthalten.

### Stöchiometrische Berechnungen.

Atomgewicht von Eisen = 56.

Molekulargewicht von Ammoniak = 17,07.

Molekulargewicht der Zitronensäure = 210,1.

Molekulargewicht des Ferricitrats = 299,11.

**1.** Wieviel 10prozentige Ammoniakflüssigkeit brauchen 25 g Ferrichloridlösung zur Fällung?

Die officinelle Ferrichloridlösung enthält 10 Prozent Eisen, in 25 g sind daher 2,5 g Eisen enthalten.

1 Molekül Ferrichlorid, entsprechend 1 Atom Eisen, braucht 3 Moleküle Ammoniak zur Fällung.

$$\begin{array}{rcl} \text{Fe} & 3 \text{NH}_3 & \text{Fe} \\ 56 & : \quad 51,21 & = \quad 2,5 : x \\ & & x = 2,28 \text{ g NH}_3. \end{array}$$

Diese Menge Ammoniak entspricht 22,8 g 10prozentige Ammoniakflüssigkeit.

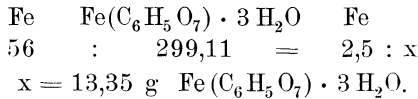
**2.** Wieviel Zitronensäure braucht man zur Lösung des Ferrihydroxyds, welches man von 25 g Ferrichloridlösung erhält?

25 g Ferrichloridlösung enthalten 2,5 g Eisen.

1 Molekül Ferrichlorid, entsprechend 1 Atom Eisen, gibt 1 Molekül Ferrihydroxyd, und letzteres braucht 1 Molekül Zitronensäure zur Lösung.

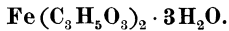
$$\begin{array}{rcl} \text{Fe} & \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} & \text{Fe} \\ 56 & : \quad 210,1 & = \quad 2,5 : x \\ & & x = 9,38 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}. \end{array}$$

3. Wieviel Ferricitrat erhält man von 25 g Ferrichloridlösung? 25 g Ferrichloridlösung enthalten 2,5 g Eisen. 1 Molekül Ferrichlorid, entsprechend 1 Atom Eisen, gibt 1 Molekül Ferrihydroxyd und dieses liefert 1 Molekül Ferricitrat.



### Ferrum lacticum.

*Milchsaures Eisenoxydul. Ferrolaktat.*

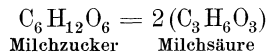


Molekulargewicht = 288,16.

**Darstellung.** 1 Liter abgerahmte Milch lasse man bei mittlerer Temperatur in einem offenen Gefäße so lange stehen, bis dieselbe geronnen ist, worauf man den Käsestoff abkolliert. 600 g dieser sauren Molke bringe man in ein zylindrisches Gefäß, füge 50 g abgerahmte Milch und 25 g speckigen, alten Kuhkäs, den man mit 100 g lauwarmen Wassers zu einer emulsionsartigen Flüssigkeit angerührt hat und hierauf noch 200 g lauwarmen Wassers, sowie 50 g Rohrzucker hinzu und lasse das Gemisch bei 25° bis 35° stehen. Andererseits zerreibe man etwa 200 g kristallisiertes Natriumkarbonat und bringe dieses in ein zu verschließendes Glas. Nach 1½ Tagen wird obiges Gemisch sauer reagieren und man neutralisiert die Säure mit Natriumkarbonat. Die Abstumpfung der Säure wiederholt man alle 1 bis 2 Tage und setze jeden dritten Tag 50 g zerriebenen Rohrzucker hinzu, bis im ganzen 200 g Rohrzucker zugesetzt sind. Die verdampfende Flüssigkeit wird von Zeit zu Zeit durch lauwarmes Wasser ergänzt. Reagiert die Flüssigkeit selbst nach dreitägigem Stehen nicht mehr sauer, so bringe man sie in einen Kolben, der nur ⅔ davon angefüllt sein darf, erhitze zum Sieden und koliere nach dem Erkalten durch Flanell. Die Kolatur verdampfe man auf ¼ seines Volumens und versetze sie sogleich mit einer heißen Lösung von Ferrosulfat in der doppelten Menge Wasser. Man verwende hierzu so viel Ferrosulfat, als man Natriumkarbonat zur Sättigung der Flüssigkeit gebraucht hat. Die beim Vermischen der beiden Lösungen sich ausscheidenden schmutzigen braunen Flocken entferne man, indem man die noch heiße Flüssigkeit sogleich durch Flanell kolliert und stelle dann die Kolatur einen Tag an einen kühlen Ort. Den

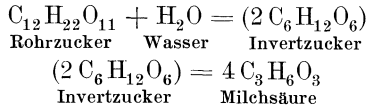
sich ausscheidenden Kristallbrei bringe man auf ein leinenes Koloratorium, lasse die Mutterlauge abtropfen, wasche mit wenig kaltem Wasser und zuletzt mit Weingeist nach und presse die Kristalle stark aus. Den ganzen, nicht zerstückelten Preßkuchen trockne man zwischen Fließpapier bei gelinder Wärme im Trockenschranke. Ist die Außenseite des getrockneten Preßkuchens mit braunem Ferrilaktat überzogen, so schabe man dieses ab und zerreibe dann die Masse zu einem Pulver. Die Ausbeute beträgt etwa 150 g.

**Vorgang.** Die Milch besteht im wesentlichen aus Wasser, Fett, Kasein, Eiweiß, Milchzucker und anorganischen Salzen. Das Fett ist in Gestalt mikroskopisch kleiner Tröpfchen in der Milch emulsionsartig suspendiert. Läßt man die Milch ruhig stehen, so sammelt sich auf der Oberfläche der größte Teil des Fettes als Rahm ab und kann abgenommen werden. Läßt man die abgerahmte Milch einige Zeit an der Luft stehen, so nimmt sie eine saure Reaktion an und gerinnt, indem das Kasein sich ausscheidet. Das Kasein ist in der Milch an neutrales Alkaliphosphat gebunden und dadurch gelöst. Indem sich ein Teil Kasein beim Stehen der Milch an der Luft zersetzt, wird ein Teil Milchzucker veranlaßt, sich in Milchsäure zu verwandeln und diese verbindet sich mit einem Teil der Base des neutralen Alkaliphosphats und verwandelt letzteres in ein saures Salz, welches das Kasein nicht mehr in Lösung halten kann.

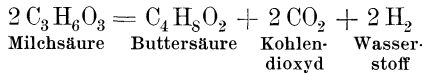


Die vom Kasein befreite Milch wird Molke genannt. Diese enthält Milchzucker, eine geringe Menge Kasein und Fett und die anorganischen Salze gelöst. Läßt man diese saure Molke bei 25° bis 35° an der Luft stehen, so beginnt die Milchsäuregärung, indem sich durch die Einwirkung von Mikroorganismen, namentlich des Milchsäure-Bazillus, der Milchzucker in Milchsäure verwandelt. Dieser Bazillus findet sich auch in saurer Milch und faulem Käse. Nebenbei treten aber auch noch andere Zersetzungsprodukte, wie Alkohol, Buttersäure, Mannit, Gummi auf und es findet stets eine Entwicklung von Kohlensäure statt. Die sich bildende Milchsäure muß alsbald nach ihrer Entstehung durch Neutralisation mit Natriumkarbonat abgestumpft werden, wenn sich eine neue Menge Milchsäure bilden soll. Eine niedrigere Temperatur als 25° veranlaßt die Bildung von Alkohol, Essigsäure und Propionsäure, eine höhere Temperatur als 35° verwandelt die Milchsäure in Buttersäure (Buttersäuregärung). Auch

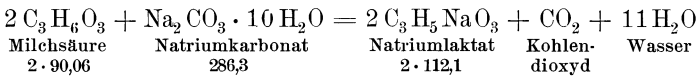
Rohrzucker wird unter den gegebenen Bedingungen in Milchsäuregärung versetzt, indem er sich zuerst in Invertzucker verwandelt, der dann in Milchsäure übergeht.



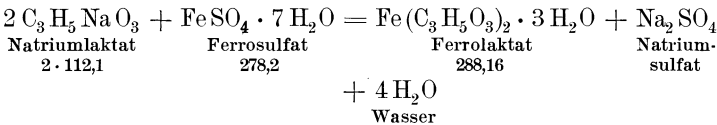
Wird die gebildete Milchsäure nicht alsbald mit Natriumkarbonat abgestumpft, so geht die Milchsäure in Buttersäure über unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Wasserstoff.



Wird die Milchsäure mit Natriumkarbonat neutralisiert, so bildet sich Natriumlaktat und Kohlendioxyd entweicht.

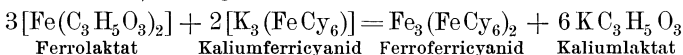


Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Natriumlaktat mit einer konzentrierten Lösung von Ferrosulfat, so scheidet sich beim Erkalten Ferrolaktat kristallinisch aus.

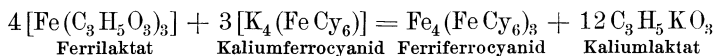


**Aufbewahrung.** Da feuchte Luft die Bildung von braunem, basischen Ferrilaktat veranlaßt, so ist das Ferrolaktat in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Direktes Sonnenlicht verhindert wie bei allen Ferrosalzen die Oxydation desselben.

**Eigenschaften.** Das Ferrolaktat stellt grünlichweiße, aus kleinen, nadelförmigen Kristallen bestehende Krusten oder ein kristallinisches Pulver von eigentümlichem, aber nicht scharf ausgeprägtem Geruche dar. Es löst sich bei fortgesetztem Schütteln in einer verschlossenen Flasche mit grünlichgelber Farbe langsam in etwa 40 Teilen kaltem Wasser, in 12 Teilen siedendem Wasser, kaum in Weingeist. In der sauer reagierenden, wässrigen Lösung wird durch Kaliumferri-cyanidlösung sofort eine dunkelblaue Fällung von Ferroferri-cyanid (Turnbulls Blau) erzeugt.



Mit Kaliumferrocyanidlösung entsteht in obiger Lösung ein hellblauer Niederschlag von Ferroferricyanid,  $\text{Fe}_2(\text{FeCy}_6)$ . Ist eine größere Menge von Ferrilaktat zugegen, so entsteht ein dunkelblauer Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

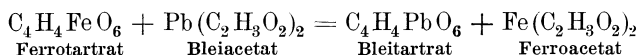


Wird eine kleine Menge Ferrolaktat auf dem Platinbleche ge-  
glüht, so entwickelt sich ein karamelähnlicher Geruch.

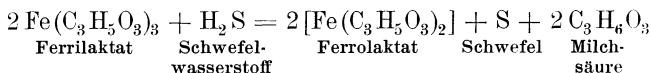
### Prüfung.

1. Man löse 2 g Ferrolaktat in 98 g ausgekochtem Wasser.

a) 10 ccm dieser Lösung versetze man mit Bleiacetatlösung; es darf nur eine weißliche, opalisierende Trübung entstehen. Eine stärkere weißliche Trübung würde Salze fremder Säuren, wie Ferrosulfat, Ferrotartrat, Ferrocitrat, Ferromalat anzeigen.



b) Man säure 10 ccm der Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure an und versetze mit Schwefelwasserstoffwasser. Es darf höchstens eine weißlich opalisierende Trübung entstehen. Eine stärkere, weiße Trübung (Schwefel) würde einen zu hohen Gehalt von Ferrilaktat, eine dunkle Fällung fremde Metalle, wie Kupfer, Blei, anzeigen.



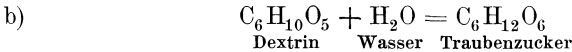
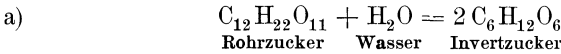
c) 20 ccm der wässrigen Lösung säure man mit einigen Tropfen Salpetersäure an. Die eine Hälfte versetze man mit Baryumnitratlösung, die andere Hälfte mit Silbernitratlösung. Es darf in beiden Fällen nur eine weißlich opalisierende Trübung entstehen. Eine stärkere Trübung würde im ersten Falle einen zu großen Gehalt an Sulfaten, im letzteren an Chloriden anzeigen.

d) 30 ccm der wässrigen Lösung versetze man mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure, koche einige Minuten lang, füge Natronlauge im Überschusse zu, filtriere und erhitze das Filtrat mit alkalischer Kupfertartratlösung. Es darf sich kein roter Niederschlag abscheiden. Es würde dieses die Anwesenheit von Kohlenhydraten, wie Rohrzucker, Milchzucker, Traubenzucker, Dextrin u. s. w. anzeigen.

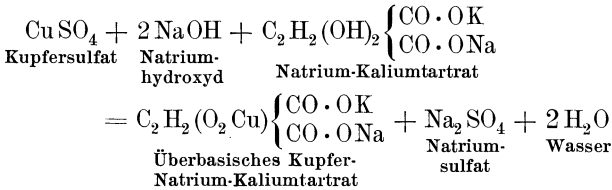
Milchzucker und Traubenzucker vermögen beim Erhitzen alkalische Kupfertartratlösung unter Abscheidung von Kupferoxydul zu reduzieren, während Rohrzucker und Dextrin dieses nicht vermögen.



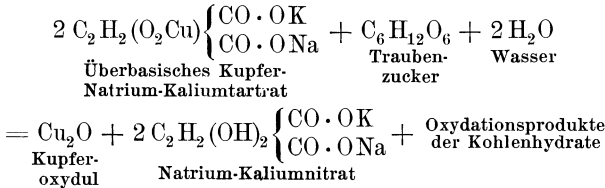
Diese müssen erst durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in reduzierende Kohlenhydrate umgewandelt werden. Aus dem Rohrzucker entsteht dadurch unter Aufnahme von Wasser Invertzucker, ein Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker (a), aus dem Dextrin Traubenzucker (b).



Die alkalische Kupfertartratlösung wird in der Weise bereitet, daß man vor dem Gebrauche eine Kupfersulfatlösung mit einer alkalischen Natrium-Kaliumtartratlösung vermischt. Es bildet sich hierbei überbasisches Kupfer-Natrium-Kaliumtartrat.



Auf diese Lösung wirken Traubenzucker und Milchzucker reduzierend, indem sich rotes Kupferoxydul ausscheidet und unbekannte Oxydationsprodukte dieser Kohlenhydrate entstehen.



**2.** Beim Zerreiben von Ferrolaktat mit Schwefelsäure soll sich weder eine Gasentwicklung, noch bei halbstündigem Stehen der Mischung eine Braunfärbung bemerkbar machen. Eine Gasentwicklung würde die Anwesenheit von Karbonaten, eine Bräunung der Schwefelsäure organische Stoffe, wie Zucker, Gummi, Weinsäure u. s. w. anzeigen.

**3.** Man befeuchte 1 g Ferrolaktat mit etwa 10 Tropfen Salpetersäure, verdunste diese bei gelinder Wärme und glühe den Rückstand, bis alle Kohle verbrannt ist. Durch die Salpetersäure wird

das Eisen oxydiert und nach dem Glühen hinterbleibe nicht weniger als 0,27 g Eisenoxyd.

2 Moleküle Ferrolaktat = 2 · 288,16 entspricht 1 Molekül Eisenoxyd = 160. 1 g Ferrolaktat hinterläßt daher beim Glühen  $\frac{160}{576,32}$  = 0,279 g Eisenoxyd.

4. Bringt man den Glührückstand mit befeuchtetem roten Lackmuspapier zusammen, so darf dieses nicht gebläut werden (Alkalikarbonat).

5. Zieht man den Glührückstand mit Wasser aus, filtriert und verdunstet das Filtrat, so darf kein Rückstand bleiben (Alkalisalze).

### Stöchiometrische Berechnungen.

Molekulargewicht des Natriumkarbonats = 286,3.

Molekulargewicht der Milchsäure = 90,06.

Molekulargewicht des Ferrosulfats = 278,2.

Molekulargewicht des Natriumlaktats = 112,1.

Molekulargewicht des Ferrolaktats = 288,16.

1. Wieviel Milchsäure hat sich bei der Milchsäuregärung gebildet, wenn man zur Sättigung derselben 150 g kristallisiertes Natriumkarbonat braucht?

1 Molekül Natriumkarbonat sättigt 2 Moleküle Milchsäure.

$$\begin{array}{rcccl} \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} & 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 & \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} & & \\ 286,3 & : & 180,12 & = & 150 : x \\ & & x = 94,3 \text{ g C}_2\text{H}_6\text{O}_3. & & \end{array}$$

2. Wieviel Natriumlaktat liefern 94 g Milchsäure?

1 Molekül Milchsäure liefert 1 Molekül Natriumlaktat.

$$\begin{array}{rcccl} \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 & \text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_3 & \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 & & \\ 90,06 & : & 112,1 & = & 94 : x \\ & & x = 117 \text{ g C}_3\text{H}_5\text{NaO}_3. & & \end{array}$$

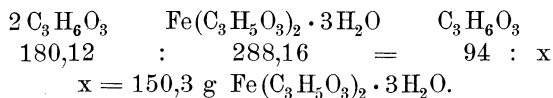
3. Wieviel kristallisiertes Ferrosulfat braucht man zur Zersetzung von 117 g Natriumlaktat?

2 Moleküle Natriumlaktat brauchen 1 Molekül Ferrosulfat.

$$\begin{array}{rcccl} 2\text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_3 & \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} & \text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_3 & & \\ 224,2 & : & 278,2 & = & 117 : x \\ & & x = 145,1 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}. & & \end{array}$$

4. Wieviel Ferrolaktat liefern 94 g Milchsäure?

2 Moleküle Milchsäure entsprechen 1 Molekül Ferrolaktat.



In der Praxis erhält man bedeutend weniger Ferrolaktat, da ein Teil in der Mutterlauge gelöst bleibt.

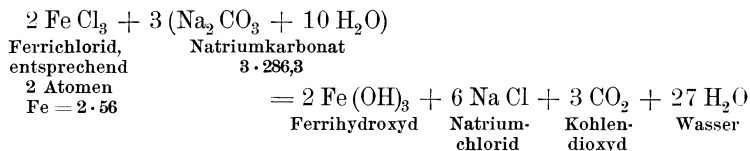
### **Ferrum oxydatum saccharatum.**

*Ferrum oxydatum saccharatum solubile. Ferrisaccharat. Eisenzucker.*

Die chemische Formel dieser Verbindung ist nicht festgestellt. Sie stellt eine Verbindung von Ferrihydroxyd, Natriumhydroxyd und Zucker dar von unbestimmter Zusammensetzung.

**Darstellung.** 26 g Natriumkarbonat löse man in 150 g heißen Wassers, lasse vollständig erkalten und filtriere die Lösung. Andererseits verdünne man 30 g Ferrichloridlösung mit 150 g Wasser in einem etwa 1½ Liter fassenden Gefäße und setze obige Natriumkarbonatlösung portionenweise unter Umrühren hinzu mit der Vorsicht, daß bis gegen Ende der Fällung der entstehende Niederschlag beim Umrühren jedesmal wieder verschwinde. Gegen das Ende der Fällung verschwindet der entstehende Niederschlag nicht mehr und es wird zuletzt alles Eisen ausgefällt. Nachdem die Fällung vollendet, füge man etwa 1 Liter kaltes Wasser hinzu, lasse den Niederschlag absetzen, hebe die überstehende Flüssigkeit mittels eines Hebers ab, rühre den Niederschlag wiederum mit kaltem Wasser an, hebe die Flüssigkeit wiederum ab und wiederhole diese Operation so oft, bis eine Probe des Waschwassers mit 5 Raumteilen Wasser verdünnt und mit Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung nicht mehr als opalisierend getrübt wird. Sodann wird der Niederschlag auf ein angefeuchtetes, leinenes Koliertuch gesammelt, abtropfen gelassen und gelinde ausgedrückt, indem man ihn unter eine Presse bringt, welche man sehr langsam und vorsichtig anzieht. Den noch feuchten Niederschlag mische man in einer Porzellanschale mit 50 g mittelfein gepulverten Zucker durch Verreiben, so daß keine Klümpchen mehr vorhanden sind, setze 5 g Natronlauge hinzu und erhitze auf dem Wasserbade bis zur vollständigen, klaren Lösung. Man verdampfe nun unter Umrühren zur Trockne, zerreibe den Rückstand zu einem mittelfeinen Pulver und vermische dieses mit noch so viel trockenem Zuckerpulver, daß das Gewicht der Gesamtmenge 100 g beträgt.

**Vorgang.** Wird eine Lösung von Ferrichlorid mit einer Lösung von Natriumkarbonat in kleinen Portionen versetzt, so entweicht beim Umrühren Kohlendioxyd und es entsteht ein Niederschlag von Ferrihydroxyd, der sich aber, solange eine hinreichende Menge Ferrichlorid zugegen ist, als basisches Ferrichlorid (Ferrioxychlorid) wieder löst. Ist aber die größere Menge Natriumkarbonatlösung zugesetzt, so löst sich das Ferrihydroxyd nicht mehr auf, und alles Eisen scheidet sich auf weiteren Zusatz von Natriumkarbonatlösung als Ferrihydroxyd aus.



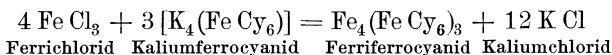
Das Auswaschen des Niederschlags muß so lange fortgesetzt werden, bis eine verdünnte Probe durch Silbernitratlösung nur mehr ganz wenig getrübt wird, bis also nur mehr ganz schwache Spuren von Natriumchlorid zugegen sind.

Wird der abgepreßte, noch feuchte Niederschlag mit Zucker zusammengebracht, so löst er sich nicht, wohl aber, wenn er mit etwas Natronlauge erwärmt wird, indem sich diese Stoffe zu Natriumferrisaccharat chemisch verbinden. Die chemische Formel dieser Verbindung ist nicht festgestellt.

**Aufbewahrung.** Da das Licht reduzierend auf den Eisenzucker einwirkt, so soll derselbe vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Das Arzneibuch schreibt dieses jedoch nicht vor.

**Eigenschaften.** Der Eisenzucker stellt ein rotbraunes, süßes Pulver dar, das schwach nach Eisen schmeckt, in 100 Teilen mindestens 2,8 Teile Eisen enthaltend. 1 Teil Eisenzucker soll mit 20 Teilen heißem Wasser eine völlig klare, rotbraune, kaum alkalisch reagierende Lösung geben, welche durch Kaliumferrocyanidlösung allein nicht verändert, auf Zusatz von Salzsäure aber zuerst schmutzig grün, dann rein blau gefärbt wird. Das Eisen kann nämlich in dem Eisenzucker durch die meisten Reagentien nicht nachgewiesen werden. Wird aber die Verbindung durch Salzsäure aufgehoben, wobei Ferrichlorid und Natriumchlorid gebildet wird, so erzeugt Kaliumferrocyanidlösung zuerst eine schmutzig grüne Färbung, bis nämlich die Umwandlung in Ferrichlorid völlig statt-

gefunden hat, dann aber eine blaue Fällung von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

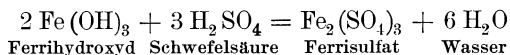


**Prüfung.**

**1.** Man löse 0,5 g des Präparats in 9,5 g Wasser, erhitze die Lösung mit 2 g verdünnter Salpetersäure, welche die Verbindung in Ferrinitrat und Natriumnitrat zerlegt, lasse erkalten und versetze die Flüssigkeit mit Silbernitratlösung, es darf nur eine opalisierende Trübung von Silberchlorid entstehen. Eine stärkere Trübung oder Fällung würde anzeigen, daß das Ferrihydroxyd nicht hinreichend durch Auswaschen vom Natriumchlorid getrennt wurde.

**2.** 1 g des Präparats löse man in 10 ccm verdünnte Schwefelsäure, versetze die Lösung nach dem vollständigen Verschwinden der rotbraunen Farbe mit Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zur schwachen vorübergehend bleibenden Rötung und nach eingetretener Entfärbung mit 2 g Kaliumjodid. Diese Mischung läßt man eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenem Gefäße stehen und titriert sie mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods. Es sollen hierzu 5 bis 5,3 ccm dieser Lösung verbraucht werden.

Die Schwefelsäure löst das Ferrihydroxyd des Eisenzuckers als Ferrisulfat auf.



Hat durch die Einwirkung des Lichtes auf das Präparat teilweise Reduktion des Ferrihydroxyds zu Ferrohydroxyd stattgefunden, so löst sich dieses als Ferrosulfat und dieses wird durch die Kaliumpermanganatlösung in Ferrisulfat verwandelt.

Formel siehe bei Ferrum carbonicum saccharatum.

Die Einwirkung des Kaliumjodids auf das Ferrisulfat und die Bindung des Jod durch die Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung siehe bei Ferrum carbonicum saccharatum.

Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung	Eisen
1 ccm entspricht	0,0056 g
5 ccm entsprechen	$5 \times 0,0056 = 0,028 \text{ g}$
5,3 ccm entsprechen	$5,3 \times 0,0056 = 0,02968 \text{ g}$

Diese Menge Eisen soll in 1 g Eisenzucker enthalten sein; 100 g des letzteren sollen mindestens 2,8 bis 2,968 g Eisen enthalten.

Zur Darstellung von 100 g Eisenzucker sollen 30 g Ferrichloridlösung verwendet werden und diese enthalten 3 g Eisen. Da aber eine geringe Menge Eisen bei der Darstellung des Eisenzuckers stets verloren geht, so begnügt sich das Arzneibuch mit obiger Menge.

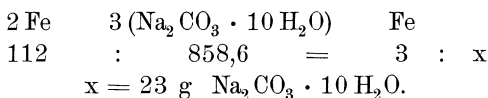
#### Stöchiometrische Berechnung.

Molekulargewicht des Natriumkarbonats = 286,3.

Atomgewicht des Eisens = 56.

Wieviel Natriumkarbonat braucht man zur Fällung von 30 g Ferrichloridlösung, welche 3 g Eisen enthält?

2 Moleküle Ferrichlorid, entsprechend 2 Atomen Eisen, brauchen 3 Moleküle Natriumkarbonat.



### Ferrum sulfuricum.

*Ferrosulfat. Reiner Eisenvitriol.*



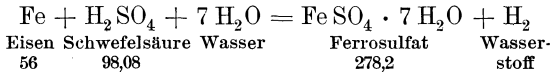
Molekulargewicht = 278,2.

**Darstellung.** In einem etwa 1 Liter fassenden Glaskolben mische man 90 g konzentrierte Schwefelsäure mit 240 g Wasser, indem man erstere in dünnem Strahle unter Bewegung des Kolbens in das Wasser eingießt. In die noch warme Mischung bringe man 60 g Eisendraht, welchen man zuvor mit Bimsstein abgerieben und in kleine Stückchen zerschnitten hatte. Man lasse nun so lange stehen, bis sich nur mehr wenig Gasbläschen in der Flüssigkeit zeigen und trage Sorge, daß die Temperatur nicht unter 25° herabgeht. Die Operation nehme man wegen der Spuren von Arsen- und Schwefelwasserstoff, welche sich neben Wasserstoff entwickeln, im Freien vor.

Findet nur mehr schwache Gasentwicklung statt, so filtriere man in ein Gefäß, in welchem sich 120 g Weingeist befindet, welchen man während der Filtration in kreisende Bewegung versetzt. Das ausgeschiedene Kristallmehl sammle man auf einem

leinenen Kolatorium, wasche es mit verdünntem Weingeist aus, um die freie Schwefelsäure zu entfernen, presse sodann aus und trockne es auf Filtrierpapier ausgebreitet, am besten im direkten Sonnenlichte, an der Luft. Das trockne Salz ist sofort in trockne, nicht zu große Gläser zu bringen, die dicht zu verschließen sind.

**Vorgang.** Wird Eisen mit verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, so löst sich Ferrosulfat und Wasserstoffgas entweicht.



Besitzt die Lösung des Ferrosulfats, welche in Weingeist filtriert wird, eine Temperatur von 15° bis 30°, so scheidet sich das Ferrosulfat mit 7 Molekülen Kristallwasser aus, weil das Salz in Weingeist unlöslich ist. Besitzt sie eine höhere Temperatur als 30°, so besitzt das sich ausscheidende Salz nur 5 bis 6 Moleküle Kristallwasser.

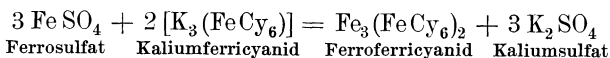
Die vorgeschriebene Menge Schwefelsäure reicht nicht aus, um alles Eisen aufzulösen. Trotzdem wird bei dieser Darstellungsweise nicht alle Schwefelsäure an das Eisen gebunden, so daß die Ferrosulfatlösung noch etwas freie Schwefelsäure enthält. Wäre letzteres nicht der Fall, und wäre alles Eisen aufgelöst, so würde die Oxydation des Ferrosulfats zu Ferrisulfat sofort erfolgen.

Da direktes Sonnenlicht reduzierend auf das Ferrisulfat einwirkt, so kann beim Trocknen des Salzes im Sonnenlichte keine Oxydation des Ferrosulfats stattfinden. Um aber eine teilweise Verwitterung des Salzes zu verhindern, darf das Salz nicht zu lange an der Sonne liegen bleiben, und muß dasselbe sofort nach dem Trocknen in ein trocknes, gut zu verschließendes Gefäß gebracht werden.

**Aufbewahrung.** Das Ferrosulfat besitzt, besonders im feuchten Zustande, große Neigung, sich zu oxydieren. Es muß daher das trockne Salz vor Feuchtigkeit geschützt in gut verschlossenen, nicht zu großen Gläsern aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Das Ferrosulfat stellt ein kristallinisches, an trockner Luft verwitterndes Pulver dar, welches sich in 1,8 Teilen Wasser mit bläulichgrüner Farbe löst.

Versetzt man 10 ccm einer sehr verdünnten Lösung (z. B. 0,1 des Salzes in 50 ccm Wasser) mit Kaliumferricyanidlösung, so entsteht ein tiefblauer Niederschlag von Ferroferricyanid (Turnbulls Blau).

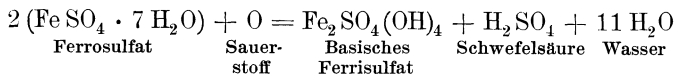


10 ccm obiger verdünnter Lösung geben mit Baryumnitratlösung einen weißen Niederschlag von Baryumsulfat, der in Salzsäure unlöslich ist.

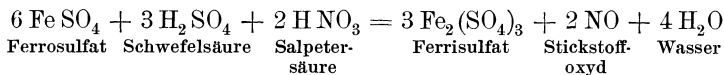
### Prüfung.

**1.** Wird 1 g des Präparats in 19 ccm ausgekochtem und abgekühltem Wasser gelöst, so sei die Lösung klar, von bläulichgrüner Farbe und fast ohne Wirkung auf blaues Lackmuspapier.

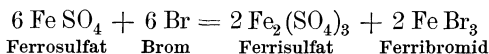
Ist die Lösung braungelb oder scheidet sich ein gelber Absatz aus, und wird blaues Lackmuspapier stark gerötet, so hat teilweise Oxydation stattgefunden, indem sich unlösliches basisches Ferrisulfat gebildet und Schwefelsäure frei geworden ist.



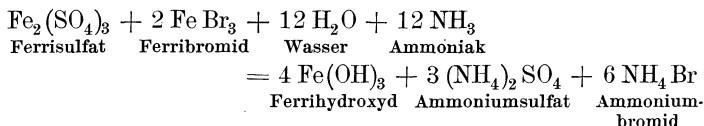
**2.** Man löse 2 g des Salzes in etwa 30 ccm Wasser, füge verdünnte Schwefelsäure zu und erwärme mit einigen Tropfen Salpetersäure, wodurch das Ferrosulfat in Ferrisulfat übergeführt und Stickstoffoxyd frei wird, welches aber aus der Luft Sauerstoff anzieht und als Stickstoffdioxyd in gelben Dämpfen entweicht.



Oder man behandle obige wässrige Lösung mit Bromwasser, wobei Ferrisulfat und Ferribromid gebildet werden.



Man versetze die Lösung des Ferrisulfats und in letzterem Falle auch des Ferribromids mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit; es scheidet sich Ferrihydroxyd aus und Ammoniumsulfat, bezw. auch Ammoniumbromid, geht in Lösung.

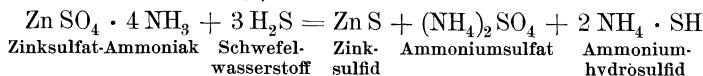


Den Niederschlag von Ferrihydroxyd filtriere man ab.



a) Das Filtrat muß farblos erscheinen. Enthält das Präparat Kupfersulfat, so löst sich dieses auf Zusatz von Ammoniak als Kupfersulfat-Ammoniak,  $\text{CuSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ , und das Filtrat erscheint blau.

b) 10 ccm obigen Filtrats versetze man mit Schwefelwasserstoffwasser, wodurch keine Veränderung entstehen darf. Enthält das Präparat Zinksulfat, so bildet sich ein lösliches Additionsprodukt von Zinksulfat und Ammoniak,  $\text{ZnSO}_4 + 4 \text{NH}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ , und im Filtrate entsteht durch Schwefelwasserstoff ein weißer Niederschlag von Zinksulfid (b).



c) Einige ccm obigen Filtrats verdampfe man in einem Porzellantiegel zur Trockne und glühe den Rückstand; es darf kein wägbarer Rückstand bleiben (Salze der Alkalien und des Magnesiums).

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Eisens = 56.

Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,08.

Molekulargewicht des Ferrosulfats = 278,2.

Molekulargewicht des wasserfreien Ferrosulfats = 152,06.

Molekulargewicht des Wassers = 18,02.

1. Wieviel Eisen vermögen 90 g 98prozentige Schwefelsäure als Ferrosulfat aufzulösen?

90 g 98prozentige Schwefelsäure enthalten  $\frac{90 \cdot 98}{100} = 88,2$  g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

1 Molekül Schwefelsäure vermag 1 Atom Eisen zu lösen.

$$\begin{array}{rcccl} \text{H}_2\text{SO}_4 & \text{Fe} & \text{H}_2\text{SO}_4 & & \\ 98,08 & : & 56 & = & 88,2 : x \\ & & x = 50,4 & \text{g Fe.} & \end{array}$$

Da nach obiger Vorschrift die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Eisen nicht durch längeres Erwärmen unterstützt wird, so wird die Schwefelsäure nicht vollständig an das Eisen gebunden; es bleibt ein Teil Schwefelsäure ungebunden und es wird sich weniger Eisen auflösen, als obiger Berechnung entspricht.

2. Wieviel Ferrosulfat geben 50 g Eisen?

1 Atom Eisen entspricht 1 Molekül Ferrosulfat.

$$\begin{array}{rcccl} \text{Fe} & \text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} & \text{Fe} & & \\ 56 & : & 278,2 & = & 50 : x \\ & & x = 248,2 & \text{g FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O.} & \end{array}$$

Da aber nach obiger Vorschrift nicht alles Eisen von der Schwefelsäure gelöst wird, so wird man in der Praxis weit weniger Ferrosulfat erhalten.

**3.** Wieviel wasserfreies Ferrosulfat und Kristallwasser enthalten 100 g kristallisiertes Ferrosulfat?

1 Molekül kristallisiertes Ferrosulfat besteht aus 1 Molekül wasserfreiem Ferrosulfat und 7 Molekülen Kristallwasser.

$$\begin{array}{rcccl} \text{Fe SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} & \text{Fe SO}_4 & \text{Fe SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} & & \\ 278,2 & : & 152,06 & = & 100 : x \\ & & x = 54,66 \text{ g} & \text{Fe SO}_4. & \\ & & 7 \text{H}_2\text{O} & & \\ 278,2 & : & 126,14 & = & 100 : x \\ & & x = 45,34 \text{ g} & \text{H}_2\text{O}. & \end{array}$$

### **Ferrum sulfuricum siccum.**

*Getrocknetes Ferrosulfat.*

**Annähernd: 2 Fe SO<sub>4</sub> · 3 H<sub>2</sub>O.**

**Darstellung.** 100 g Ferrosulfat breite man auf Filtrierpapier etwa  $\frac{1}{2}$  cm hoch locker aus, decke ein Filtrierpapier darüber und lasse einige Zeit bei einer Temperatur von 20° bis 30° liegen. Es findet dabei eine oberflächliche Verwitterung statt. Hierauf bringe man das Salz in eine tarierte Porzellanschale, erwärme unter bisweiligem Umrühren auf dem Wasserbade und zuletzt auf dem Sandbade bei ca. 120°, bis der Rückstand 65 bis 64 g beträgt, worauf man das Salz zu einem mittelfeinen Pulver zerreibt und in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt.

**Vorgang.** Wird kristallisiertes Ferrosulfat im Wasserbade erwärmt, so schmilzt dasselbe in seinem Kristallwasser. Um dieses zu vermeiden, läßt man das Salz zuerst oberflächlich verwittern. Es schmilzt dann im Wasserbade erwärmt nicht mehr. Hat dasselbe einen Gewichtsverlust von 35 bis 36 g erlitten, so besitzt es noch ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Molekül Kristallwasser.

**Aufbewahrung.** Da das Salz begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so muß es in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Das getrocknete Ferrosulfat stellt ein weißes Pulver dar, das sich in Wasser langsam, aber ohne Rückstand löst.

Ist die Lösung nicht klar, so enthält das Präparat basisches Ferrisulfat.

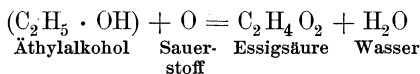
### Prüfung.

1. Das Präparat entspreche den Anforderungen, welche in betreff der Reinheit an das Ferrosulfat gestellt werden. Es sei also frei von basischem Ferrisulfat, Kupfersulfat, Zinksulfat, von Salzen der Alkalien und Erden. Siehe beim vorhergehenden Präparat.

2. Man löse 0,2 g des Präparats in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und versetze die Lösung mit Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zur schwachen Rötung, wodurch das Ferrosulfat unter Mithilfe von Schwefelsäure in Ferrisulfat verwandelt wird unter gleichzeitiger Bildung von Mangansulfat und Kaliumsulfat.

Formel siehe bei Ferrum carbonicum saccharatum.

Ist die Lösung nach einigen Minuten nicht wieder entfärbt, so setze man, um das überschüssige Kaliumpermanganat zu entfernen, einige Tropfen Weingeist hinzu, welcher durch den Sauerstoff des Kaliumpermanganats zu Essigsäure oxydiert wird, wobei Entfärbung der Flüssigkeit stattfindet.



Die entfärbte Flüssigkeit bringe man in ein mit Glasstopfen versehenes Glas, setze 2 g Kaliumjodid hinzu und lasse die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenem Gefäße eine Stunde lang stehen.

Das Ferrisulfat macht aus dem Kaliumjodid das Jod frei unter Bildung von Ferrosulfat und Kaliumsulfat.

Formel siehe bei Ferrum carbonicum saccharatum.

Das freie Jod wird mittels Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung titriert. Es sollen hierzu mindestens 10,8 ccm der Lösung erforderlich sein.

Chemischer Vorgang und Formeln siehe bei Ferrum carbonicum saccharatum.

Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung		Fe
1 ccm	entspricht	0,0056 g
10,8 ccm	entsprechen	$10,8 \times 0,0056 = 0,06048$ g.

Diese Menge Eisen soll in 0,2 g des Präparats enthalten sein.  
In 100 g sollen daher mindestens  $500 \times 0,06048 = 30,24$  g  
enthalten sein.

### Stöchiometrische Berechnungen.

1. Wieviel wasserfreies Ferrosulfat und Wasser enthalten  
100 g getrocknetes Ferrosulfat?

Das kristallisierte Ferrosulfat besteht aus

54,66 Prozent wasserfreies Ferrosulfat und

45,34 Prozent Kristallwasser,

100,0

siehe voriges Präparat.

Von letzterem sind beim Trocknen 35 bis 36 g entwichen  
und es bleiben somit

45,34 — 35 bis 36 = 10,34 bis 9,34 g Wasser,

welche in 65 bis 64 g des getrockneten Ferrosulfats enthalten sind.

Die prozentische Zusammensetzung berechnet sich für Wasser:

$$65 : 10,34 = 100 : x \quad x = 15,9 \text{ bis}$$

$$64 : 9,34 = 100 : x \quad x = 14,59 \text{ Prozent;}$$

für wasserfreies Ferrosulfat:

$$100 - 15,9 = 84,1 \text{ bis}$$

$$100 - 14,59 = 85,41 \text{ Prozent.}$$

2. Welche chemische Formel entspricht dem getrockneten  
Ferrosulfat nach seiner prozentischen Zusammensetzung?

Die prozentische Zusammensetzung des getrockneten Ferro-  
sulfats beträgt:

84,1 bis 85,41 Prozent wasserfreies Ferrosulfat

15,9 bis 14,59 Prozent Wasser,

siehe Nr. 1.

Dividiert man die prozentische Zusammensetzung mit den ent-  
sprechenden Molekulargewichten, so erhält man folgende Quotienten:

$$\text{Wasserfreies Salz: } \frac{84,1}{152,06} = 0,55 \text{ bis}$$

$$\frac{85,41}{152,06} = 0,56.$$

$$\text{Wasser: } \frac{15,9}{18,02} = 0,88 \text{ bis}$$

$$\frac{14,59}{18,02} = 0,81.$$

Die Quotienten verhalten sich:

$$0,55 : 0,88 = 1 : x \quad x = 1,6 \text{ bis}$$

$$0,56 : 0,81 = 1 : x \quad x = 1,4.$$

Das getrocknete Ferrosulfat enthält daher im Mittel  $1\frac{1}{2}$  Molekül Wasser und es kommt ihm annähernd die Formel  $2 \text{ FeSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  zu.

**3.** Wieviel Eisen enthalten 100 g getrocknetes Ferrosulfat von der Formel  $2 \text{ FeSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ ?

1 Molekül getrocknetes Ferrosulfat von obiger Zusammensetzung = 358,18 enthält 2 Atome Eisen = 112.

$$\begin{array}{ccccccc} 2 \text{ FeSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} & 2 \text{ Fe} & 2 \text{ FeSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} & & & & \\ 358,18 & : & 112 & = & 100 & : & x \\ & & & & x = 31,2 & \text{ g Fe.} & \end{array}$$

Das Arzneibuch begnügt sich mit 30,24 g Eisen.

### Hydrargyrum bijodatum.

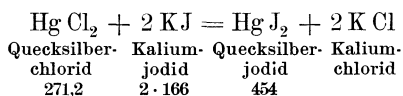
*Hydrargyrum jodatum rubrum. Deuteriodüretum Hydrargyri. Mercurius jodatus ruber. Quecksilberjodid. Rotes Jodquecksilber.*

**Hg J<sub>2</sub>.**

Molekulargewicht = 454.

**Darstellung.** 10 g Quecksilberchlorid löse man in 200 g warmem Wasser, filtriere, wenn nötig und lasse erkalten. In diese Lösung schütte man unter Umrühren eine Lösung von 12,5 g Kaliumjodid in 40 g Wasser. Nachdem sich der Niederschlag an einem dunkeln Orte abgesetzt hat, gieße man die überstehende Flüssigkeit ab, sammle den Niederschlag auf ein Filter, wasche denselben so lange mit Wasser aus, bis das Filtrat durch Silbernitratlösung nur mehr schwach opalisierend getrübt wird, und trockne ihn vor Licht geschützt bei einer Temperatur von 25 bis 30°. Die Ausbeute beträgt ungefähr 16 g.

**Vorgang.** Kommt Quecksilberchloridlösung mit Kaliumjodidlösung zusammen, so scheidet sich rotes Quecksilberjodid aus und Kaliumchlorid geht in Lösung.



Da überschüssiges Kaliumjodid lösend auf das Quecksilberjodid unter Bildung eines Doppelsalzes einwirkt und ein Überschuß von Quecksilberchlorid die Bildung von schwer löslichem chloridhaltigen

Jodid,  $\text{Hg J}_2 \cdot 2 \text{Hg Cl}_2$ , veranlaßt, so sind die Gewichtsverhältnisse bei der Fällung genau einzuhalten.

Das Auswaschen des Niederschlags muß so lange fortgesetzt werden, bis Silbernitratlösung in dem Waschwasser nur noch eine opalisierende Trübung von Silberchlorid erzeugt, bis also nahezu alles Kaliumchlorid entfernt ist.

**Aufbewahrung.** Da das Quecksilberjodid durch die Einwirkung des Sonnenlichts eine Zersetzung erleidet und ein helleres Aussehen bekommt, so muß dasselbe vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Das Quecksilberjodid stellt ein scharlachrotes Pulver dar, das beim Erhitzen im Probierröhre zunächst gelb wird, indem es in die gelbe Modifikation übergeht, dann schmilzt, beim fortgesetzten Erhitzen sich vollständig verflüchtigt und ein gelbes Sublimat bildet, welches beim Erkalten allmählich wieder rot wird, indem es wieder in die rote Modifikation übergeht. Es ist in 130 Teilen kaltem und in 20 Teilen siedendem Weingeist, kaum in Wasser löslich.

**Prüfung.**

**1.** Verflüchtigt sich das Quecksilberjodid beim Erhitzen in einem trocknen Probierröhre nicht vollständig, so kann der Rückstand aus Mennige, Ocker, Kaliumchlorid u. s. w. bestehen.

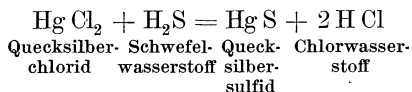
**2.** Man löse 0,5 g des Präparats in 10 g siedendem Weingeist und lasse erkalten. Die Lösung muß farblos sein und darf blaues Lackmuspapier nicht röten. Letzteres würde einen Gehalt von Quecksilberchlorid anzeigen.

Ein in siedendem Weingeist unlöslicher Rückstand könnte von Quecksilberjodür, Mennige, Ocker u. s. w. herrühren.

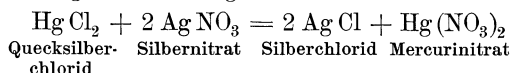
**3.** Man schüttele 1 g des Präparats mit 20 ccm kaltem Wasser und filtriere.

a) 10 ccm des Filtrats versetze man mit der doppelten Menge Schwefelwasserstoffwasser. Es darf nur eine schwache Färbung von Quecksilbersulfid entstehen, weil Spuren von Quecksilberjodid im Wasser löslich sind.

Entsteht eine dunkle Fällung von Quecksilbersulfid, so enthält das Präparat Quecksilberchlorid.



b) 10 ccm des Filtrats versetze man mit Silbernitratlösung, wodurch nur eine schwach opalisierende, gelbliche Trübung von Silberjodid entstehen darf, weil Quecksilberjodid spurenweise in Wasser löslich ist. Ist aber Quecksilberchlorid oder ein anderes Chlorid oder Jodid in der Lösung enthalten, so entsteht eine stärkere Trübung oder Fällung von Silberchlorid bezw. Jodid.



### Stöchiometrische Berechnungen.

Molekulargewicht des Quecksilberchlorids = 271,2.

Molekulargewicht des Kaliumjodids = 166.

Molekulargewicht des Quecksilberjodids = 454.

1. Wieviel Kaliumjodid brauchen 10 g Quecksilberchlorid zur Fällung?

1 Molekül Quecksilberchlorid braucht 2 Moleküle Kaliumjodid.

$$\begin{array}{ccccc} \text{Hg Cl}_2 & & 2 \text{ KJ} & & \text{Hg Cl}_2 \\ 271,2 & : & 332 & = & 10 : x \\ & & x = 12,25 \text{ g KJ.} & & \end{array}$$

Man verwendet etwas mehr Kaliumjodid, nämlich 12,5 g, weil das Kaliumjodid stets etwas Feuchtigkeit enthält.

2. Wieviel Quecksilberjodid erhält man von 10 g Quecksilberchlorid?

1 Molekül Quecksilberchlorid entspricht 1 Molekül Quecksilberjodid.

$$\begin{array}{ccccc} \text{Hg Cl}_2 & & \text{Hg J}_2 & & \text{Hg Cl}_2 \\ 271,2 & : & 454 & = & 10 : x \\ & & x = 16,74 \text{ g Hg J}_2. & & \end{array}$$

### Hydrargyrum chloratum.

*Hydrargyrum chloratum mite laevigatum. Hydrargyrum muriaticum mite. Mercurius dulcis. Kalomel. Quecksilberchlorür. Mercuriochlorid.*



Molekulargewicht = 271,2.

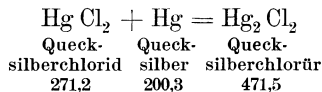
**Darstellung.** 40 g Quecksilberchlorid zerreibe man in einer Porzellanschale unter Befeuchten mit etwas Weingeist ganz fein, füge 30 g metallisches Quecksilber hinzu und setze das Verreiben so lange fort, bis man mit freiem Auge keine Quecksilberkügelchen mehr wahrnimmt. Man bringe sodann das feuchte, graue Gemenge

in eine Porzellanschale und erhitzte unter bisweiligem Umrühren in einem Sandbade, bis die Mischung hellgelb geworden und alle Feuchtigkeit verjagt ist, was man daran erkennt, daß ein darübergehaltener Kolben sich am Boden weiß beschlägt. Die Operation muß an einem zugigen Orte vorgenommen werden, da außer Feuchtigkeit auch überschüssiges Quecksilber und etwas Quecksilberchlorid sich verflüchtigt.

Nachdem man erkalten gelassen, zerreibe man die Masse zu einem Pulver und bringe dieses in Arzneigläser, die etwa  $\frac{1}{4}$  damit angefüllt sein dürfen, stelle diese in ein Sandbad so ein, daß der Sand etwas höher steht, als das zu sublimierende Pulver im Glase, verschließe die Öffnungen der Gläser lose mit Kreidestopfen und erhitzte das Sandbad allmählich stärker, bis der Boden der Arzneigläser, wenn man von oben hineinsieht, vollkommen leer erscheint. Man ziehe sodann die Gläser aus dem Sandbade heraus, überfahre den unteren Teil derselben mit einem nassen Tuche, so daß der Boden abspringt, lasse den oberen Teil, in welchem sich der sublimierte Kalomel in Krusten abgelagert hat, einen Tag liegen, worauf die Krusten sich leicht vom Glase abstoßen lassen.

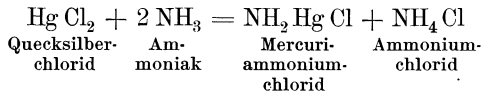
Diese Krusten bringe man in einen rauhen Porzellanmörser, zerreibe sie mit etwas destilliertem Wasser ganz fein, fülle den Mörser zu  $\frac{2}{3}$  mit kaltem Wasser, rühre um, lasse einen Augenblick stehen und gieße dann die Flüssigkeit samt dem aufgeschlammten Pulver in ein Becherglas. Den zerriebenen Bodensatz reibe man wiederum eine Zeit lang, rühre ihn wieder mit Wasser an, gieße in das Becherglas ab und wiederhole diese Operation so oft, bis kein gröberer Rückstand mehr bleibt. Man gieße sodann die Flüssigkeit durch ein doppeltes Filter, bringe auch das abgeschlammte Pulver darauf und wasche letzteres so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat durch Ätzammoniak keine Trübung mehr erleidet. Das Filter samt Inhalt trockne man zwischen Fließpapier bei gelinder Wärme und zerreibe den Kalomel zu einem feinen Pulver. Die Ausbeute beträgt ungefähr 60 g.

**Vorgang.** Wird Quecksilberchlorid mit Quecksilber zusammengerieben und das Gemisch erwärmt, so bildet sich Quecksilberchlorür (Mercurchlorid).

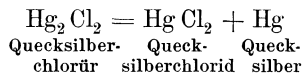




Die Sublimation hat den Zweck, den Kalomel von weniger flüchtigen Stoffen, welche am Boden der Sublimationsgefäße zurückbleiben, zu trennen. Durch das Schlämmen und Auswaschen wird noch beigemengtes Quecksilberchlorid entfernt. Solange noch letzteres vorhanden, erzeugt Ammoniak eine weiße Trübung von Mercuri-Ammoniumchlorid.



**Aufbewahrung.** Der Kalomel muß vorsichtig, vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Am Lichte wird derselbe grau, indem ein Teil in Quecksilberchlorid und Quecksilber zerfällt. Dieselbe Zersetzung erleidet der Kalomel bei Gegenwart von organischen Stoffen und Feuchtigkeit.



**Eigenschaften.** Der sublimierte Kalomel stellt ein gelblich-weißes, bei hundertfacher Vergrößerung deutlich kristallinisches, feinstes geschlammtes Pulver dar. In Wasser und Weingeist ist es unlöslich, beim Erhitzen im Probierrohre, ohne zu schmelzen, flüchtig.

#### **Prüfung.**

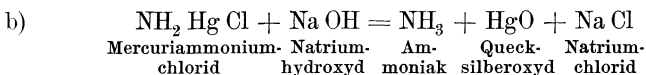
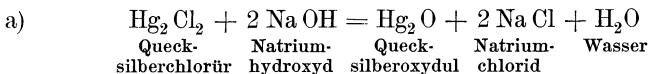
**1.** Man bringe eine minimale Probe des Kalomels mit Wasser befeuchtet unter das Mikroskop und betrachte dieselbe bei hundertfacher Vergrößerung. Besteht das Präparat aus sublimiertem Kalomel, so zeigen sich größere und kleinere, fast undurchsichtige oder nur an den Kanten durchscheinende Partikelchen, die mit einigen durchscheinenden Kristallen oder Kristallbruchstücken vermengt sind. Der als Dampf niedergeschlagene Kalomel zeigt kleinere, undeutlich ausgebildete, durchscheinende, prismatische Kriställchen, und der auf nassem Wege niedergeschlagene ganz kleine, undurchsichtige, amorphe oder kristallische Partikelchen.

**2.** Man erhitze eine Probe im Probierrohre. Sie muß sich, ohne zu schmelzen, vollständig verflüchtigen und im kälteren Teile der Röhre als gelbliches, beim Erkalten weißes Sublimat anlegen. Ein Rückstand würde fremde Beimengungen, wie Natriumchlorid, Bleichlorid, Kieselsäure u. s. w. anzeigen.

3. Man übergießt eine Probe mit Natronlauge, es tritt Schwärzung ein; erwärmt man die Mischung, so darf kein Geruch nach Ammoniak auftreten.

Wird Quecksilberchlorür mit Natronlauge übergossen, so entsteht schwarzes Quecksilberoxydul und Natriumchlorid (a).

Enthält das Präparat eine Ammoniumverbindung, wie weißen Präcipitat (Mercuriammoniumchlorid), so würde sich beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak entwickeln, unter Bildung von Quecksilberoxyd und Natriumchlorid (b).



4. Man schüttele 1 g Kalomel mit 10 ccm verdünntem Weingeist und filtriere durch ein doppeltes Filter.

a) Die eine Hälfte des Filtrats werde mit Silbernitratlösung versetzt, wodurch keine Veränderung entstehe. Eine weiße Trübung würde Quecksilberchlorid anzeigen, indem sich Silberchlorid ausscheidet.

Formel siehe bei Hydrargyrum bijodatum.

b) Die andere Hälfte des Filtrats versetze man mit Schwefelwasserstoffwasser. Bei Gegenwart von Quecksilberchlorid würde eine dunkle Färbung oder Fällung von Quecksilbersulfid entstehen.

Formel siehe bei Hydrargyrum bijodatum.

### Stöchiometrische Berechnungen.

Atomgewicht des Quecksilbers = 200,3.

Molekulargewicht des Quecksilberchlorids = 271,2.

Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs = 471,5.

1. Wieviel metallisches Quecksilber brauchen 40 g Quecksilberchlorid zur Bildung von Quecksilberchlorür.

1 Molekül Quecksilberchlorid braucht 1 Atom Quecksilber.

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Hg Cl}_2 & & \text{Hg} & & \text{Hg Cl}_2 & & \\ 271,2 & : & 200,3 & = & 40 & : & x \\ & & & & x = 29,54 \text{ g Hg.} & & \end{array}$$

2. Wieviel Quecksilberchlorür erhält man beim Zusammenreiben und Sublimieren von 40 g Quecksilberchlorid und 30 g Quecksilber?

1 Molekül Quecksilberchlorid entspricht 1 Molekül Quecksilberchlorür.

$$\begin{array}{rcccl} \text{Hg Cl}_2 & & \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 & & \text{Hg Cl}_2 \\ 271,2 & : & 471,5 & = & 40 : x \\ & & x = 69,54 \text{ g} & & \text{Hg}_2 \text{Cl}_2. \end{array}$$

### Hydrargyrum chloratum via humida paratum.

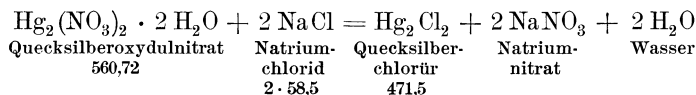
*Hydrargyrum chloratum mite v. h. p. Auf nassem Wege dargestelltes Quecksilberchlorür.*



Molekulargewicht = 471,5.

**Darstellung.** 50 g Quecksilberoxydulnitrat (siehe Hydrargyrum oxydulatum nigrum) löse man ohne Anwendung von Wärme in 600 g Wasser, das mit 15 g 25prozentiger Salpetersäure versetzt ist, und gieße diese Lösung unter Umrühren in eine filtrierte Lösung von 15 g Natriumchlorid in 70 g Wasser. Den Niederschlag lasse man absetzen, gieße die überstehende Flüssigkeit ab, rühre ihn mit kaltem Wasser an, lasse absetzen, gieße die Flüssigkeit wieder ab, und wiederhole diese Operation so lange, bis die abgegossene Flüssigkeit durch Silbernitratlösung nur mehr opalisierend getrübt wird, worauf man den Niederschlag auf ein Filter bringt und ihn völlig auswäscht. Man trockne ihn sodann zwischen Fließpapier unter Abhaltung des Lichtes bei geringer Wärme. Die Ausbeute beträgt gegen 40 g.

**Vorgang.** Das Quecksilberoxydulnitrat läßt sich in einer größeren Menge Wasser nicht ohne Zersetzung auflösen, indem sich gelbes basisches Quecksilberoxydulnitrat ausscheidet. Um dieses zu vermeiden, versetzt man das Wasser mit Salpetersäure. Wird Quecksilberoxydulnitratlösung zur Natriumchloridlösung gebracht, so scheidet sich weißes Quecksilberchlorür aus.



Man muß die Quecksilberoxydulnitratlösung in die Natriumchloridlösung gießen, nicht umgekehrt, und muß einen Überschuß

von Natriumchlorid anwenden, damit sich nicht basisches Quecksilberoxydulnitrat ausscheidet. Das Auswaschen des Niederschlags muß so lange fortgesetzt werden, bis die Flüssigkeit durch Silbernitratlösung keine Trübung von Silberchlorid mehr erzeugt, bis also alles überschüssige Natriumchlorid entfernt ist.

**Eigenschaften.** Das auf nassem Wege hergestellte Quecksilberchlorür stellt ein weißes, schweres, flüchtiges, sehr fein verteiltes Pulver dar, das unter dem Mikroskope sehr kleine, undurchsichtige, amorphe oder kristallinische Partikelchen zeigt.

Aufbewahrung und Prüfung siehe bei Hydrargyrum chloratum.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

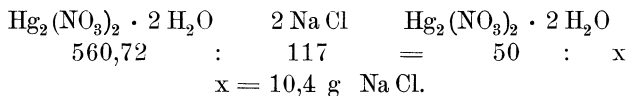
Molekulargewicht des Quecksilberoxydulnitrats = 560,72.

Molekulargewicht des Natriumchlorids = 58,5.

Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs = 471,5.

**1.** Wieviel Natriumchlorid braucht man zur Fällung von 50 g Quecksilberoxydulnitrat?

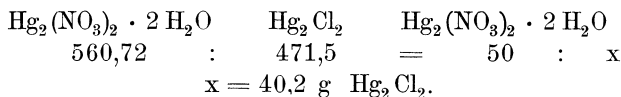
1 Molekül Quecksilberoxydulnitrat braucht 2 Moleküle Natriumchlorid.



Man wendet aber weit mehr Natriumchlorid zur Fällung an, damit sich kein basisches Quecksilberoxydulnitrat abscheidet.

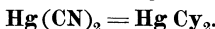
**2.** Wieviel Quecksilberchlorür liefern 50 g Quecksilberoxydulnitrat?

1 Molekül Quecksilberoxydulnitrat entspricht 1 Molekül Quecksilberchlorür.



**Hydrargyrum cyanatum.**

*Cyanquecksilber. Quecksilbereyanid. Mercuricyanid.*



Molekulargewicht = 252,38.

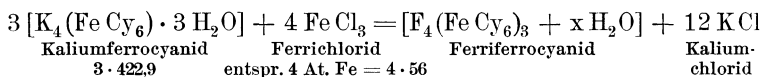
**Darstellung.** 30 g Kaliumferrocyanid löse man in 300 g heißen Wassers und filtriere die Lösung. Das Filtrat gieße man unter Umrühren in ein Gemisch von 54 g Ferrichloridlösung und

360 g Wasser. Den dadurch entstehenden blauen Niederschlag, welcher den Namen Berlinerblau führt, lasse man absetzen, gieße die überstehende Flüssigkeit ab und rühre den Niederschlag mit heißem Wasser, dem man etwas Salzsäure zugefügt hat, an. Nachdem sich derselbe wiederum gesetzt hat, gieße man die Flüssigkeit wieder ab, und wiederhole dieses Auswaschen mit heißem salzsäurehaltigen Wasser noch ein paarmal, worauf man den Niederschlag ein paarmal mit reinem heißen Wasser auswäscht. Man bringe den Niederschlag auf ein leinenes Kolatorium und setze das Auswaschen mit reinem Wasser so lange fort, bis eine Probe des Waschwassers durch Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird. Ist dieses der Fall, so lasse man gut abtropfen, bringe den Niederschlag noch feucht in eine Porzellanschale, streiche ihn in derselben auseinander und trockne ihn bei gelinder Wärme aus.

4 Teile Berlinerblau reibe man mit 3 Teilen gelbem Quecksilberoxyd innig zusammen, bringe das Gemisch in eine Porzellanschale, übergieße es mit 20 Teilen Wasser und erhitze auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers etwa 1 Stunde, worauf man die Mischung über freiem Feuer kocht, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Sollte dieses nach 10 Minuten noch nicht eingetreten sein, so füge man noch etwas gelbes Quecksilberoxyd hinzu. Man filtriere sodann von dem schwarzen Niederschlag ab, koche letzteren noch einmal mit Wasser aus und filtriere. Die vereinigten Filtrate übersättige man mit Blausäure, wobei sich noch etwas Eisen abscheidet, welches man abfiltriert und verdampfe zur Kristallisation. Die Kristalle sammle man auf einem Trichter und trockne sie, auf Fließpapier ausgebreitet, bei niedriger Temperatur. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Eindampfen weitere Kristalle erhalten.

Die kleine, zum Ansäuern des Filtrats nötige Menge Blausäure bereite man sich ex tempore in der Weise, daß man 5 g Kaliumcyanid in 98 g verdünntem Weingeist löst und 11,5 g Weinsäure zusetzt. Man lasse eine Stunde lang in einem verschlossenen Gefäße unter öfterem Umschütteln stehen und filtriere.

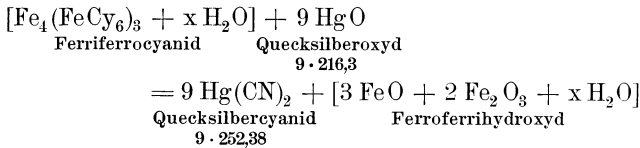
**Vorgang.** Wird eine Lösung von Kaliumferrocyanid in eine verdünnte Ferrichloridlösung eingetragen, so scheidet sich ein blauer Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau) aus.



Der Niederschlag ist stets kalihaltig und muß deshalb zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden. Das Auswaschen auf dem Kolatorium muß so lange fortgesetzt werden, bis in der Waschflüssigkeit kein Chlor mehr durch Silbernitrat nachgewiesen werden kann.

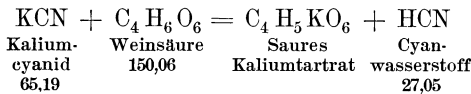
Das Berlinerblau enthält im trocknen Zustande immer noch mehr oder weniger Wasser gebunden. Man kann dasselbe nicht vollkommen durch Erhitzen entfernen, ohne daß nicht eine teilweise Zersetzung der Verbindung erfolgt.

Wird ein Gemenge von Kaliumferrocyanid und Quecksilberoxyd mit Wasser gekocht, so scheidet sich schwarzes Ferroferrihydroxyd aus und Quecksilbercyanid geht in Lösung.



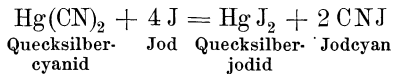
Man erhält auf diese Weise eine Lösung von basischem Quecksilbercyanid, welche beim Verdunsten einen rötlichen Niederschlag, bestehend aus Quecksilberoxyd und etwas Quecksilbercyanid, ausscheidet. Um neutrales Quecksilbercyanid zu erhalten, muß das Filtrat mit Blausäure (Cyanwasserstoffsäure) übersättigt und dann erst zur Kristallisation eingedampft werden.

Die Bildung der Cyanwasserstoffsäure aus Kaliumcyanid und Weinsäure erfolgt unter Abscheidung von saurem Kaliumtartrat.



**Aufbewahrung.** Das Quecksilbercyanid ist sehr giftig und muß deshalb sehr vorsichtig aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Das Quecksilbercyanid stellt farblose, durchscheinende, säulenförmige Kristalle dar, welche sich in 12,8 Teilen kaltem, 3 Teilen siedendem Wasser und in 12 Teilen Weingeist lösen, in Äther aber schwer löslich sind. Vermischt man 0,2 g Quecksilbercyanid mit 0,2 g Jod und erhitzt das Gemenge schwach in einem Probierrohre, so erhält man zuerst ein gelbes, später rot werdendes Sublimat von Quecksilberjodid, und darüber lagern sich weiße, nadelförmige Kristalle von Jodeyan.

**Prüfung.**

1. Man löse 0,2 g Quecksilbercyanid in 3,8 g Wasser. Die Lösung muß neutral reagieren. Versetzt man die Lösung mit 4 bis 5 Tropfen Silbernitratlösung, so darf keine weiße Fällung von Silberchlorid entstehen, was der Fall wäre, wenn Quecksilberchlorid zugegen.

Formel siehe bei Hydrargyrum bijodatium.

2. Man erhitze eine sehr kleine Menge, etwa 0,1 g, zerriebenes Quecksilbercyanid auf dem Platinbleche; es darf kein Rückstand bleiben, von fremden Metallen herrührend.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Eisens = 56.

Molekulargewicht des Kaliumferrocyanids = 422,9.

Molekulargewicht des Quecksilberoxyds = 216,3.

Molekulargewicht des Quecksilbercyanids = 252,38.

Molekulargewicht des Kaliumcyanids = 65,19.

Molekulargewicht der Weinsäure = 150,06.

Molekulargewicht des Cyanwasserstoff = 27,05.

1. Wieviel Ferrichloridlösung, welche 10 Prozent Eisen enthält, vermögen 30 g Kaliumferrocyanid zu fällen?

3 Moleküle Kaliumferrocyanid fällen 4 Moleküle Ferrichlorid, entsprechend 4 Atomen Eisen.

$$\begin{array}{ccc} 3 [\text{K}_4(\text{FeCy}_6) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}] & 4 \text{Fe} & \text{K}_4(\text{FeCy}_6) \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \\ 1268,7 & : & 224 = 30 : x \\ & & x = 5,29 \text{ g Fe.} \end{array}$$

Diese Menge Eisen entspricht 52,9 g 10prozentiger Ferrichloridlösung.

2. Wieviel Quecksilbercyanid liefern 40 g Quecksilberoxyd?

1 Molekül Quecksilberoxyd entspricht 1 Molekül Quecksilbercyanid.

$$\begin{array}{ccc} \text{HgO} & \text{Hg}(\text{CN})_2 & \text{HgO} \\ 216,3 & : & 252,38 = 40 : x \\ & & x = 46,7 \text{ g Hg}(\text{CN})_2. \end{array}$$

3. Wieviel Weinsäure brauchen 5 g Kaliumcyanid zur Zersetzung?

1 Molekül Kaliumcyanid braucht 1 Molekül Weinsäure.

## Hydrargyrum oxydatum.

$$\begin{array}{rcccl} \text{KCN} & \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 & \text{KCN} & & \\ 65,19 & : 150,06 & = & 5 : x & \\ & & & & x = 11,5 \text{ g C}_4\text{H}_6\text{O}_6. \end{array}$$

4. Wieviel Cyanwasserstoff geben 5 g Kaliumcyanid, in 98 g verdünntem Weingeist gelöst und mit Weinsäure versetzt?

1 Molekül Kaliumcyanid gilt 1 Molekül Cyanwasserstoff.

$$\begin{array}{rcccl} \text{KCN} & \text{HCN} & \text{KCN} & & \\ 65,19 & : 27,05 & = & 5 : x & \\ & & & & x = 2 \text{ g HCN}. \end{array}$$

**Hydrargyrum oxydatum.**

*Hydrargyrum oxydatum rubrum. Mercurius praecipitatus ruber.*  
*Quecksilberoxyd. Mercurioxyd. Roter Präcipitat.*

**Hg O.**

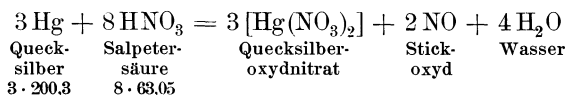
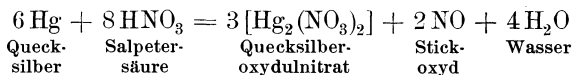
Molekulargewicht = 216,3.

**Darstellung.** 30 g reines Quecksilber erwärme man mit 100 g Salpetersäure in einem Kolben im Wasserbade, bis alles Quecksilber aufgelöst ist, bringe die Lösung in eine Porzellanschale und verdampfe sie auf dem Sandbade unter Umrühren mit einem Porzellanspatel zur Trockne. Den trocknen Rückstand zerreibe man in einem Porzellanmörser zu einem Pulver, füge 30 g Quecksilber hinzu und mische unter Besprengung mit ein paar Tropfen Wasser, bis sich keine Quecksilberkügelchen mehr wahrnehmen lassen. Ist dieses der Fall, so bringe man das Gemisch in eine flache Porzellanschale in eine dünne Schicht und erhitze auf dem Sandbade an einem zugigen Orte unter Umrühren mit einem Porzellanspatel so lange, bis sich keine roten Dämpfe mehr zeigen und das Pulver eine bläulichschwarze Farbe angenommen hat. Das nach dem Erkalten rotgelbe Pulver reibe man portionenweise mit sehr verdünnter Ätznatronlauge recht fein ab, bringe es mit der Flüssigkeit in ein Glas und lasse unter zeitweiligem Umschütteln einen Tag lang stehen. Nach dieser Zeit gieße man die Flüssigkeit ab, wasche das Pulver einige Male durch Auf- und Abgießen von Wasser aus, bringe es sodann auf ein doppeltes, angefeuchtetes Filter und wasche so lange mit Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr auf Salpetersäure reagiert. Zur Prüfung auf letztere, vermische man 2 ccm des Filtrats mit 2 ccm Schwefelsäure und schichte auf die noch heiße Flüssigkeit 1 ccm Ferrosulfatlösung. Es darf sich keine braune Zone zwischen beiden Flüssigkeiten zeigen.

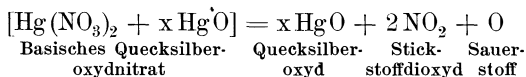


Das Filter samt Inhalt trockne bei gelinder Wärme unter Lichtabschluß. Die Ausbeute beträgt gegen 60 g.

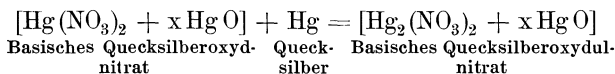
**Vorgang.** Wird Quecksilber mit Salpetersäure erwärmt, so löst sich ersteres als Quecksilberoxyd- und Quecksilberoxydulnitrat unter Freiwerden von Stickoxyd auf, welches letzteres sogleich Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und als Stickstoffdioxyd in rotgelben Dämpfen entweicht.



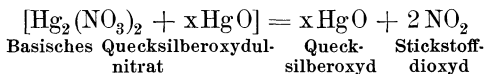
Beim Eindampfen der Lösung zur Trockne wird das Quecksilberoxydulnitrat in Quecksilberoxydnitrat verwandelt und letzteres verliert bei weiterem Erhitzen einen Teil Salpetersäure und geht zum größten Teil in basisches Quecksilberoxydnitrat,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + x \text{ HgO}$ , über. Wird dieses basische Salz einer stärkeren Hitze ausgesetzt, so entweicht Stickstoffdioxyd und Sauerstoff und Quecksilberoxyd bleibt zurück.



Um den dabei freiwerdenden Sauerstoff zu verwerten, wird das trockne basische Salz mit so viel Quecksilber vermengt, als es befreit enthält und erhitzt. Es entsteht zunächst basisches Quecksilberoxydulnitrat.

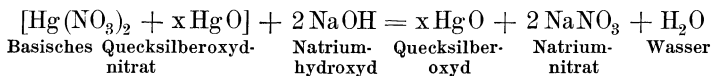


Bei stärkerem Erhitzen entweichen rote Dämpfe von Stickstoffdioxyd und Quecksilberoxyd bleibt zurück.



Da das Quecksilberoxyd noch etwas basisches Quecksilberoxydnitrat beigemengt enthält und dieses durch stärkeres und anhaltendes Erhitzen wegen der Zersetzung des Quecksilberoxyds nicht entfernt

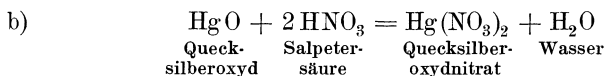
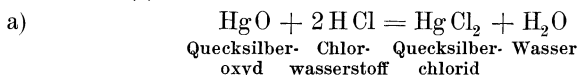
werden kann, so behandelt man das Quecksilberoxyd mit verdünnter Natronlauge, wobei Quecksilberoxyd und Natriumnitrat gebildet wird.



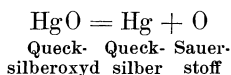
Die Prüfung des Waschwassers auf Salpetersäure siehe unten bei Prüfung Nr. 4.

**Aufbewahrung.** Das Quecksilberoxyd muß wegen seiner Giftigkeit sehr vorsichtig (im Giftschrank) und wegen seiner Zersetzbarkeit im direkten Lichte in Quecksilber und Sauerstoff, vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Das Quecksilberoxyd stellt ein gelblichrotes, kristallinisches, feinst geschlämmtes Pulver dar. In Wasser ist es fast ganz unlöslich, in verdünnter Salz- oder Salpetersäure leicht löslich unter Bildung von Quecksilberchlorid (a), bezw. Quecksilberoxydnitrat (b).



Beim Erhitzen im Probierrohre ist es unter Abscheidung von Quecksilber und Freiwerden von Sauerstoff flüchtig.

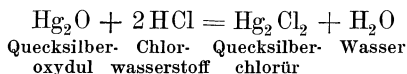


### Prüfung.

1. Man mische 3 ccm Salzsäure und 3 ccm Wasser und füge 0,5 g Quecksilberoxyd hinzu. Es muß vollständige Lösung zu Quecksilberchlorid stattfinden.

Formel siehe oben bei den Eigenschaften.

Eine weißliche Trübung würde von Quecksilberoxydul herühren, indem sich weißes Quecksilberchlorür bildet.



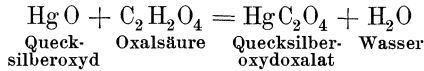
Bei Gegenwart von metallischem Quecksilber entsteht eine graue Trübung. Sonstige Beimengungen, wie Bleioxyd, Mennige, Ziegelmehl, bleiben ungelöst zurück.

2. Man mische 4 ccm Salpetersäure mit 4 ccm Wasser und füge 0,5 g Quecksilberoxyd hinzu, welches sich vollkommen zu Quecksilberoxydnitrat löse.

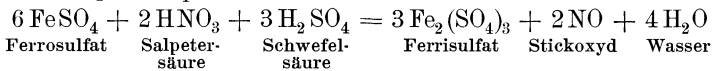
Formel siehe bei den Eigenschaften.

Fremde Metalle, wie Zinn, Antimon, bleiben ungelöst.

3. Man lasse 1 g Quecksilberoxyd mit einer Lösung von 1 g Oxalsäure in 9 g Wasser eine Viertelstunde unter wiederholtem Umschütteln in Berührung. Die rote Farbe des Quecksilberoxyds darf nicht heller werden durch Entstehung von weißem Quecksilberoxydoxalat. Letzteres bildet sich beim Schütteln von gelbem Quecksilberoxyd (auf nassem Wege dargestelltes) mit Oxalsäurelösung.



4. Man schüttele 1 g Quecksilberoxyd mit 2 ccm Wasser, vermische mit 2 ccm Schwefelsäure, lasse absetzen und schichte auf die noch heiße Flüssigkeit 1 ccm Ferrosulfatlösung; es darf sich auch nach längerem Stehen keine braune Zone zwischen beiden Flüssigkeiten zeigen. Enthält das Präparat basisches Quecksilberoxydnitrat, so macht die Schwefelsäure die Salpetersäure frei unter Bildung von Quecksilberoxydsulfat,  $\text{HgSO}_4$ . Die Salpetersäure oxydiert einen Teil Ferrosulfat zu Ferrisulfat, wird dadurch zu Stickoxyd und dieses verbindet sich mit einem anderen Teil Ferrosulfat zu der braunen Verbindung  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$ .



5. Man löse 0,2 g Quecksilberoxyd in 2 ccm verdünnter Salpetersäure, wobei sich Quecksilberoxydnitrat bildet (Formel siehe bei den Eigenschaften) und bringe die Lösung auf 10 ccm. Die Lösung sei klar und werde durch Silbernitratlösung nur opalisierend getrübt. Eine trübe Lösung würde fremde Beimengungen, eine stärkere Trübung durch Silbernitratlösung einen Gehalt an Quecksilberchlorid anzeigen.

Formel siehe bei Hydrargyrum bijodatum.

6. 0,2 g Quecksilberoxyd soll nach dem Erhitzen höchstens einen unwägbaren Rückstand hinterlassen. Fremde Metalle oder Beimengungen bleiben im Rückstand.

#### Stöchiometrische Berechnungen.

Atomgewicht des Quecksilbers = 200,3.

Molekulargewicht der Salpetersäure = 63,05.

Molekulargewicht des Quecksilberoxyds = 216,3.

1. Wieviel 25 prozentige Salpetersäure brauchen 30 g Quecksilber zur Bildung von Quecksilberoxydnitrat?

3 Atome Quecksilber brauchen 8 Moleküle Salpetersäure.

$$\begin{array}{r} 3 \text{ Hg} \quad 8 \text{ HNO}_3 \quad \text{Hg} \\ 600,9 : 504,4 = 30 : x \\ x = 25,18 \text{ g HNO}_3. \end{array}$$

Diese Menge Salpetersäure entspricht  $4 \times 25,18 = 100,72$  g 25 prozentiger Salpetersäure.

2. Wieviel Quecksilberoxyd liefern 60 g Quecksilber?

1 Atom Quecksilber entspricht 1 Molekül Quecksilberoxyd.

$$\begin{array}{r} \text{Hg} \quad \text{HgO} \quad \text{Hg} \\ 200,3 : 216,3 = 60 : x \\ x = 64,8 \text{ g HgO}. \end{array}$$

### **Hydrargyrum oxydatum via humida paratum.**

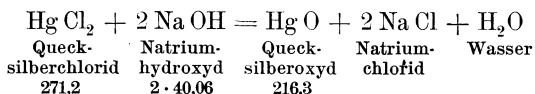
*Hydrargyrum oxydatum flavum. Gelbes Quecksilberoxyd. Präzipitiertes Quecksilberoxyd.*

#### **Hg O.**

Molekulargewicht = 216,3.

**Darstellung.** 20 g Quecksilberchlorid löse man in 400 g warmem Wasser, filtriere die Lösung und gieße das Filtrat langsam unter Umrühren in eine kalte Mischung von 60 g Natronlauge und 100 g Wasser. Die Mischung lasse man eine Stunde lang unter öfterem Umrühren bei mäßiger Wärme vor direktem Licht geschützt stehen, gieße die überstehende Flüssigkeit, nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, ab, rühre den Niederschlag wieder mit Wasser an, lasse abermals absetzen, gieße die Flüssigkeit ab und wiederhole diese Operation so oft, bis die Flüssigkeit, mit Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung nur mehr getrübt wird. Ist dieses der Fall, so sammle man den Niederschlag auf einem Filter und wasche denselben so lange mit lauwarmem Wasser aus, bis das Filtrat durch Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird. Das Filter samt Inhalt trockne man bei  $30^{\circ}$  unter Lichtabschluß. Die Ausbeute beträgt ungefähr 21 g.

**Vorgang.** Wird Quecksilberchloridlösung in verdünnte Natronlauge gegossen, so scheidet sich gelbes, amorphes Quecksilberoxyd aus und Natriumchlorid geht in Lösung.



Das Natriumchlorid wird durch Auswaschen des Niederschlags entfernt. Solange noch Natriumchlorid im Filtrate enthalten ist, entsteht durch Silbernitratlösung eine weiße Fällung von Silberchlorid.

Die Quecksilberchloridlösung muß in die Natronlauge gegossen werden, nicht umgekehrt, damit sich keine basische Verbindung, Quecksilberoxychlorid,  $\text{Hg Cl}_2 + x \text{Hg O}$ , bildet. Auch ist die Mischung vor dem Sammeln des Niederschlags eine Stunde lang, unter öfterem Umrühren, stehen zu lassen, damit das Quecksilberchlorid vollständig in Quecksilberoxyd übergeführt und eine etwa gebildete basische Verbindung zersetzt wird. Die Fällung soll bei mittlerer Temperatur stattfinden, damit der Niederschlag eine möglichst feine Verteilung besitzt.

**Aufbewahrung.** Das gelbe Quecksilberoxyd muß wegen seiner Giftigkeit sehr vorsichtig und wegen seiner Zersetzung im direkten Lichte in Quecksilber und Sauerstoff, vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Das gelbe Quecksilberoxyd stellt ein gelbes, amorphes Pulver dar, das in Wasser fast ganz unlöslich ist, in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure sich leicht löst. Im ersteren Falle bildet sich Quecksilberchlorid, im letzteren Quecksilberoxydnitrat.

Formeln siehe bei Hydrargyrum oxydatum.

Beim Erhitzen im Probierröhre ist es unter Abscheidung von Quecksilber und Entwicklung von Sauerstoff flüchtig.

Formel siehe bei Hydrargyrum oxydatum.

### Prüfung.

**1.** Man erhitze eine Probe im Probierröhre. Ein Rückstand würde fremde Beimengungen, Ocker, Mennige, Ziegelmehl u. s. w. anzeigen.

**2.** Man mische 3 ccm Salzsäure mit 3 ccm Wasser und füge 0,5 g des Präparats hinzu. Es muß eine klare Lösung stattfinden. (Siehe bei Hydrargyrum oxydatum!)

**3.** Man mische 5 ccm Salpetersäure mit 5 ccm Wasser und füge 0,5 g des Präparats hinzu. Es muß eine klare Lösung geben. (Siehe bei Hydrargyrum oxydatum!)

**4.** Man schüttele 1 g des Präparats mit einer Lösung von 1 g Oxalsäure in 9 g Wasser einige Zeit; es entstehe allmählich weißes

Quecksilberoxydoxalat. Das auf trockenem Wege bereitete Quecksilberoxyd geht diese Verbindung nicht ein.

Formel siehe bei Hydrargyrum oxydatum.

5. Man löse 0,1 g des Präparats in 2 ccm verdünnte Salpetersäure, wobei Quecksilberoxydnitrat in Lösung geht (siehe bei den Eigenschaften) und bringe die Lösung mit Wasser auf 10 ccm. Die Lösung sei klar und werde durch Silbernitratlösung nur opalisierend getrübt. Eine stärkere Trübung würde einen Gehalt an Quecksilberchlorid anzeigen, indem Silberchlorid gefällt wird.

Formel siehe bei Hydrargyrum bijodatum.

6. 0,2 g des Präparats sollen nach dem Erhitzen höchstens einen unwägbaren Rückstand hinterlassen. Fremde Metalle oder Beimengungen hinterlassen einen Rückstand.

#### Stöchiometrische Berechnungen.

Molekulargewicht des Quecksilberchlorids = 271,2.

Molekulargewicht des Natriumhydroxyds = 40,6.

Molekulargewicht des Quecksilberoxyds = 216,3.

1. Wieviel 15 prozentige Natronlauge brauchen 20 g Quecksilberchlorid zur Fällung?

1 Molekül Quecksilberchlorid bedarf 2 Moleküle Natriumhydroxyd zur Fällung.

$$\begin{array}{rcl} \text{Hg Cl}_2 & 2 \text{ Na OH} & \text{Hg Cl}_2 \\ 271,2 & : & 80,12 = 20 : x \\ & & x = 5,9 \text{ g Na OH.} \end{array}$$

Diese Menge Natriumhydroxyd entspricht 15 prozentiger Natronlauge:

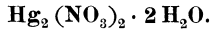
$$\begin{array}{r} 15 : 100 = 5,9 : x \\ x = 39,3 \text{ g.} \end{array}$$

Das Arzneibuch läßt einen Überschuß von Natronlauge zur Fällung verwenden, um die Bildung eines basischen Salzes zu verhindern.

2. Wieviel Quecksilberoxyd erhält man von 20 g Quecksilberchlorid?

1 Molekül Quecksilberchlorid entspricht 1 Molekül Quecksilberoxyd.

$$\begin{array}{rcl} \text{Hg Cl}_2 & \text{Hg O} & \text{Hg Cl}_2 \\ 271,2 & : & 216,3 = 20 : x \\ & & x = 15,93 \text{ g Hg O.} \end{array}$$

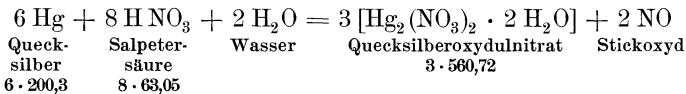
**Hydrargyrum nitricum oxydulatum.***Hydrargyronitrat. Mercuronitrat. Quecksilberoxydulnitrat.*

Molekulargewicht = 560,72.

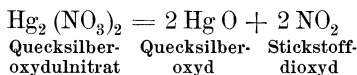
**Darstellung.** 200 g metallisches Quecksilber bringe man in eine Porzellanschale, übergieße sie mit 300 g 25prozentiger Salpetersäure und lasse das Gemenge, vor Staub geschützt, an einem kühlen Orte (im Sommer im Keller) unter häufigem Umrühren mehrere Tage stehen. Nach einiger Zeit scheidet sich ein weißes Salz aus. Sobald sich die Menge dieses Salzes nicht mehr vermehrt und sich keine roten Dämpfe mehr entwickeln, bringe man die Kristallmasse auf einen Trichter, der mit einem Glasstabe lose verschlossen ist und lasse die Säure und das unangegriffene Quecksilber abfließen. Die zerriebenen Kristalle übergieße man mit dem gleichen Gewichte warmem Wasser, füge einige Tropfen Salpetersäure zu, filtriere die Lösung in ein Becherglas und lasse die Flüssigkeit an einem kalten Orte kristallisieren. Die Kristalle sammle man auf einen Trichter, lasse die Mutterlauge gut abtropfen und trockne die Kristalle zwischen Filtrierpapier bei gewöhnlicher Temperatur.

Bringt man die Mutterlauge mit dem nicht angegriffenen Quecksilber zusammen, so scheiden sich meist nochmals Kristalle aus. Die Mutterlauge kann man zur Fällung von Quecksilberchlorür verwenden.

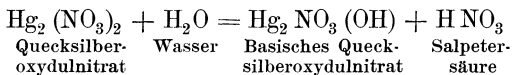
**Vorgang.** Wird Quecksilber mit Salpetersäure längere Zeit in der Kälte stehen gelassen, so scheiden sich Kristalle von Quecksilberoxydulnitrat aus unter Freiwerden von Stickoxyd, das an der Luft Sauerstoff aufnimmt und als Stickstoffdioxyd in roten Dämpfen entweicht. Ein Teil des Salzes bleibt in der Säure gelöst. Dieses Salz läßt sich durch Eindampfen der Lösung nicht in Kristallen erhalten, weil es sich leicht oxydiert.



**Eigenschaften.** Das Quecksilberoxydulnitrat stellt weiße, schwere Kristalle dar, die beim Erhitzen schmelzen und sich teilweise zersetzen. Bei höherer Temperatur zerfällt es in Quecksilberoxyd und Stickstoffdioxyd.

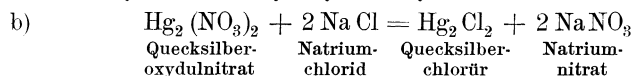
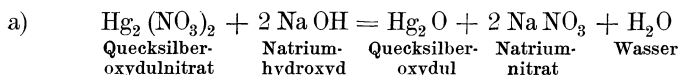


An trockner Luft verliert es sein Kristallwasser. In der gleichen Menge warmem Wasser löst es sich zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit. In einer größeren Menge Wasser läßt es sich nur mit Hilfe von Salpetersäure ohne Zersetzung auflösen. Durch viel Wasser erleidet es eine teilweise Zersetzung, indem sich hellgelbes basisches Quecksilberoxydulnitrat ausscheidet und ein Teil des Salzes in der abgespaltenen Salpetersäure als saures Salz gelöst bleibt.



Je nach der Menge und der Temperatur des Wassers besitzt das abgeschiedene Salz eine größere oder geringere Basizität.

Ätzende Alkalien geben in der Lösung des Salzes eine schwarze Fällung von Quecksilberoxydul (a), Salzsäure oder Natriumchlorid eine weiße Fällung von Quecksilberchlorür (b).



**Aufbewahrung.** Das Präparat muß in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt werden, indem es sich leicht oxydiert und dann gelblich wird.

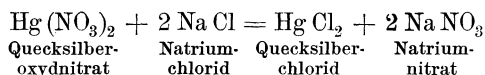
#### Prüfung.

1. Man löst 2 g des Salzes in 2 g warmem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure. Ist die Lösung nicht klar, sondern scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, so ist basisches Quecksilberoxydulnitrat zugegen.

2. 0,5 g des Präparats zerreihe man mit 0,5 g Natriumchlorid, behandle das Gemisch mit Wasser und filtriere. Auf dem Filter bleibt Quecksilberchlorür, im Filtrate ist Natriumnitrat gelöst.

Formel siehe oben bei den Eigenschaften.

Das Filtrat darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gebräunt werden. Enthält das Präparat Quecksilberoxydulnitrat, so bildet sich beim Zusammenreiben mit Natriumchlorid lösliches Quecksilberchlorid, und Schwefelwasserstoff erzeugt in dem Filtrate eine dunkle Fällung von Quecksilbersulfid.





**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Quecksilbers = 200,3.

Molekulargewicht der Salpetersäure = 63,05.

Molekulargewicht des Quecksilberoxydulnitrats = 560,72.

1. Wieviel 25 prozentige Salpetersäure brauchen 200 g Quecksilber zur Bildung von Quecksilberoxydulnitrat?

6 Atome Quecksilber brauchen 8 Moleküle Salpetersäure.

$$\begin{array}{rcccl} 6 \text{ Hg} & & 8 \text{ HNO}_3 & & \text{Hg} \\ 1201,8 & : & 504,4 & = & 200 : x \\ & & x = 83,9 & \text{g HNO}_3. & \end{array}$$

Diese Menge Salpetersäure entspricht  $4 \times 83,9 = 335,6$  g 25 prozentiger Säure.

Trotzdem auf 200 g Quecksilber nur 300 g 25 prozentige Salpetersäure in Anwendung kommt, so ist die Säure doch im Überschusse, weil nicht alles Quecksilber in der Kälte von der Säure angegriffen wird.

2. Wieviel Quecksilberoxydulnitrat erhält man theoretisch von 200 g Quecksilber?

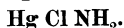
2 Atome Quecksilber entsprechen 1 Molekül Quecksilberoxydulnitrat.

$$\begin{array}{rcccl} 2 \text{ Hg} & & \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} & & \text{Hg} \\ 400,6 & : & 560,72 & = & 200 : x \\ & & x = 279,6 & \text{g Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}. & \end{array}$$

Die Ausbeute wird in der Praxis bedeutend weniger sein, weil ein Teil Quecksilber von der Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen wird und ein Teil des gebildeten Salzes in der Säure gelöst bleibt.

**Hydrargyrum praecipitatum album.**

*Hydrargyrum amidato-bichloratum. Hydrargyrum bichloratum ammoniatum. Mercurius praecipitatus albus. Weißer Quecksilberpräcipitat. Weißer Präcipitat. Mercuriammoniumchlorid.*

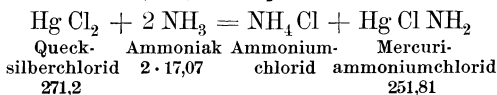


Molekulargewicht = 251,81.

**Darstellung.** 30 g Quecksilberchlorid löse man in 600 g warmem Wasser auf, filtriere die Lösung, wasche das Filter mit Wasser nach, und füge nach dem Erkalten der Lösung unter Umrühren nach und nach 45 g Ammoniakflüssigkeit hinzu oder so viel,

daß die Flüssigkeit alkalisch reagiert und schwach nach Ammoniak riecht. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, bringe man ihn auf ein Filter, welches über ein leinenes, angefeuchtetes Koliertuch ausgebreitet ist, lasse die Flüssigkeit abtropfen und wasche den Niederschlag durch allmähliches Aufgießen von 270 g Wasser aus. Man lasse gut abtropfen, bringe dann das Koliertuch samt Filter auf eine mehrfache Lage von Filtrierpapier, und trockne vor Licht geschützt bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur. Erscheint der Niederschlag trocken, so zerreihe man ihn und trockne ihn noch einige Zeit bei 30° aus.

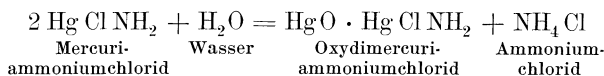
**Vorgang.** Wird Quecksilberchloridlösung mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt, so bindet 1 Atom Chlor des Quecksilberchlorids 1 Atom Wasserstoff des Ammoniaks zu Chlorwasserstoff, welcher letzteres sich mit einem anderen Teil Ammoniak zu Ammoniumchlorid vereinigt, das in Lösung geht. Das seines Wasserstoffs beraubte Ammoniak, nun Amid,  $\text{NH}_2$ , verbindet sich mit dem seines Chlors teilweise beraubten Quecksilberchlorid zu unlöslichem Mercuriammoniumchlorid,  $\text{Hg Cl NH}_2$ .



Das Mercuriammoniumchlorid kann betrachtet werden als Ammoniumchlorid, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiatomigen Quecksilbers vertreten sind oder als Quecksilberchlorid, in welchem 1 Atom Chlor durch die einwertige Atomgruppe  $\text{NH}_2$ , Amid, vertreten ist.

Da die Zusammensetzung des Präparats von der Konzentration und der Temperatur der Quecksilberchloridlösung und von der Menge Wasser, welche zum Auswaschen des Niederschlags verwendet wurde, sowie davon, ob die Quecksilberchloridlösung in die Ammoniakflüssigkeit oder umgekehrt gegossen wurde, abhängt, so muß die Vorschrift des Arzneibuches genau eingehalten werden.

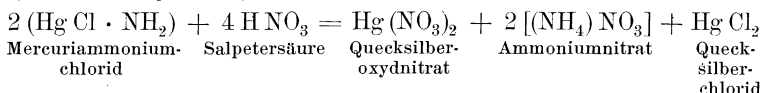
Wird der Niederschlag mit viel kaltem Wasser ausgewaschen, so geht Ammoniumchlorid in Lösung und der Niederschlag färbt sich gelb, indem sich Oxydimercuriammoniumchlorid bildet. Letztere Verbindung kann als Mercuriammoniumchlorid mit Quecksilberoxyd betrachtet werden. Schneller noch geht diese Umwandlung des weißen Präcipitats von statten, wenn man zum Auswaschen warmes Wasser benutzt.



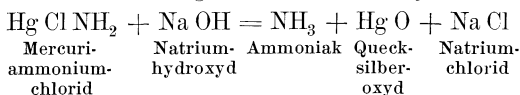
Auch darf das Präparat nur bei niedriger Temperatur getrocknet werden, um eine Zersetzung desselben zu vermeiden.

**Aufbewahrung.** Der weiße Präcipitat muß wegen seiner Giftigkeit sehr vorsichtig (im Giftschrank) und wegen seiner Zersetzung im direkten Lichte, vor Licht geschützt aufbewahrt werden; derselbe färbt sich nämlich am Lichte gelblich unter teilweiser Bildung von Mercurchlorid.

**Eigenschaften.** Das Präparat stellt eine weiße Masse oder ein amorphes Pulver dar, das in Wasser fast ganz unlöslich ist, in erwärmter Salpetersäure sich aber leicht löst unter Bildung von Quecksilberoxydnitrat, Ammoniumnitrat und Quecksilberchlorid.

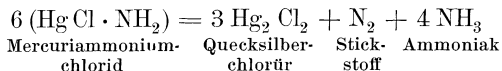


Wird der weiße Präcipitat mit Natronlauge erwärmt, so entwickelt sich Ammoniak und gelbes Quecksilberoxyd scheidet sich aus.



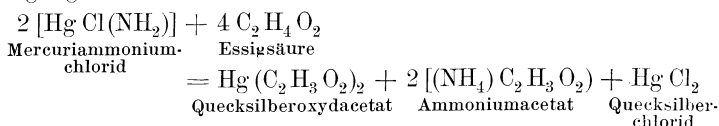
### Prüfung.

**1.** Man erhitze eine kleine Probe in einem Probierröhre; sie sei, ohne zu schmelzen, vollständig flüchtig, indem die Verbindung in Quecksilberchlorür, Stickstoff und Ammoniak zerfällt.



Ein vorhergehendes Schmelzen würde eine unrichtige Darstellungsweise, ein Rückstand fremde Beimengungen anzeigen.

**2.** Man erwärme 0,2 g des Präparats mit 5 ccm verdünnter Essigsäure. Es findet vollkommene Lösung unter Bildung von Quecksilberoxydacetat, Ammoniumacetat und Quecksilberchlorid statt. Ein Rückstand könnte von Quecksilberchlorür oder anderen Beimengungen herrühren.



**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Quecksilberchlorids = 271,2.

Molekulargewicht des Ammoniaks = 17,07.

Molekulargewicht des Mercuriammoniumchlorids = 251,81.

1. Wieviel 10prozentige Ammoniakflüssigkeit brauchen 30 g Quecksilberchlorid zur Fällung?

1 Molekül Quecksilberchlorid braucht 2 Moleküle Ammoniak zur Fällung.

$$\begin{array}{rcl} \text{Hg Cl}_2 & 2 \text{ NH}_3 & \text{Hg Cl}_2 \\ 271,2 & : 34,14 & = 30 : x \\ & & x = 3,76 \text{ g NH}_3. \end{array}$$

Diese Menge Ammoniak entspricht 37,6 g 10prozentiger Ammoniakflüssigkeit.

2. Wieviel Mercuriammoniumchlorid erhält man von 30 g Quecksilberchlorid?

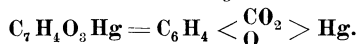
1 Molekül Quecksilberchlorid entspricht 1 Molekül Mercuriammoniumchlorid.

$$\begin{array}{rcl} \text{Hg Cl}_2 & \text{Hg Cl} \cdot \text{NH}_2 & \text{Hg Cl}_2 \\ 271,2 & : 251,81 & = 30 : x \\ & & x = 27,85 \text{ g Hg Cl} \cdot \text{NH}_2. \end{array}$$

**Hydrargyrum salicylicum.**

*Salicylsaures Quecksilberoxyd. Sekundäres Quecksilberoxydsalicylat.*

*Mercurisalicylat.*



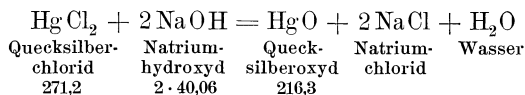
Molekulargewicht = 336,34.

**Darstellung.** 27 g Quecksilberchlorid löse man in 600 g lauwarmen Wassers, lasse auf 15° abkühlen und gieße die Lösung unter Umrühren in eine kalte Mischung von 80 g Natronlauge und 200 g Wasser. Den Niederschlag lasse man absetzen, gieße die überstehende Flüssigkeit ab, rühre den Niederschlag mit kaltem Wasser an, lasse wiederum absetzen, gieße die Flüssigkeit ab und wiederhole diese Operation so oft, bis die Flüssigkeit durch Silbernitratlösung nur mehr schwach getrübt wird, worauf man den Niederschlag auf einem Filter sammelt und ihn so lange mit kaltem Wasser auswäscht, bis Silbernitratlösung in der Flüssigkeit keine Reaktion mehr erzeugt. Den Niederschlag bringe man noch feucht in einen

Kolben, setze so viel Wasser hinzu, daß ein dünner Brei entsteht, füge dann 15 g zerriebene Salicylsäure zu, schüttle gut um und erwärme den Kolben auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln, bis der Inhalt schneeweiß geworden. Man filtriere sodann und wasche den Filterinhalt mit warmem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Ist dieses der Fall, so lasse man abtropfen, trockne das Filter samt Inhalt zuerst bei gelinder Wärme, sodann bei 100°. Die Ausbeute beträgt gegen 30 g.

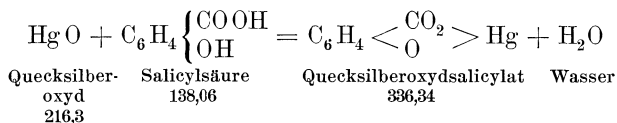
**Vorgang.** Die Salicylsäure ist eine Oxyssäure, d. h. sie enthält eine Carboxyl- und Hydroxylgruppe,  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} COOH \\ OH \end{Bmatrix}$ . Sie bildet zwei Reihen von Salzen, nämlich neutrale oder primäre Salze, bei welchen nur das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe durch Metall vertreten ist und basische oder sekundäre Salze, bei denen die Wasserstoffatome der Carboxyl- und Hydroxylgruppe durch Metall ersetzt sind. Das Quecksilberoxydsalicylat ist ein basisches Salz und besitzt die Formel  $C_6H_4 < \begin{matrix} CO_2 \\ O \end{matrix} > Hg$ .

Wird eine Lösung von Quecksilberchlorid in verdünnte Natronlauge gegossen, so scheidet sich Quecksilberoxyd aus und Natriumchlorid geht in Lösung.



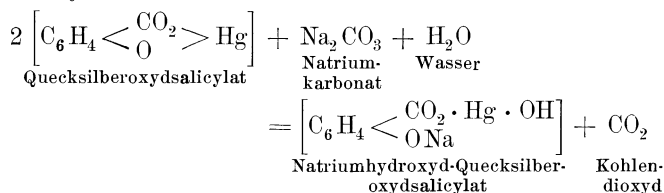
Der Niederschlag ist so lange auszuwaschen, als Silbernitratlösung in der Flüssigkeit eine Trübung von Silberchlorid erzeugt.

Wird Quecksilberoxyd mit Salicylsäure und Wasser erhitzt, so bildet sich basisches Quecksilberoxydsalicylat.



**Eigenschaften.** Das Quecksilberoxydsalicylat stellt ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, das in Wasser und Weingeist kaum löslich, in Natronlauge und Natriumkarbonatlösung bei gewöhnlicher Temperatur, in gesättigter Natriumchloridlösung beim Erwärmen löslich ist. Die Lösung in Natronlauge enthält eine Verbindung von Natriumhydroxyd und Quecksilberoxydsalicylat, ebenso

die Lösung in Natriumkarbonatlösung; in letzterem Falle entweicht Kohlendioxyd.

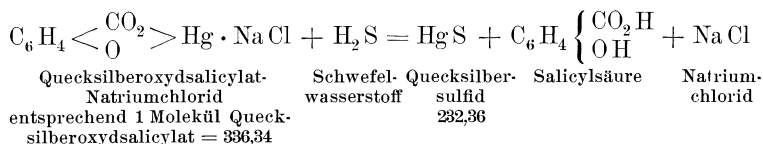


Mit Natriumchlorid bildet das Quecksilberoxydsalicylat ein lösliches Doppelsalz von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \underset{\text{O}}{\text{CO}_2} \right\rangle \text{Hg} \cdot \text{NaCl}$ .

0,1 g des Präparats gibt mit 1 Tropfen Ferrichloridlösung in einem Schälchen in Berührung gebracht, eine grünliche Färbung, welche beim Verdünnen mit Wasser tief violett wird (Reaktion der Salicylsäure).

Beim Erhitzen von etwa 0,1 g des Präparats in einem sehr engen Probierröhrchen unter Beifügung eines kleinen Körnchens Jod entsteht der charakteristische rotgelbe bis rote Beschlag von Quecksilberjodid,  $\text{HgJ}_2$ .

**Prüfung.** Zur Bestimmung des Quecksilbers werden 0,3 g des Präparats mit der zehnfachen Menge Natriumchlorid gemischt und in 100 ccm siedendem Wasser gelöst, wobei sich obige Doppelverbindung von Quecksilberoxydsalicylat-Natriumchlorid bildet. Die Lösung wird auf 400 ccm verdünnt und in dieselbe, nach Ansäuern mit Salzsäure, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Es scheidet sich schwarzes Quecksilbersulfid aus, das in einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und samt Filter gewogen wird. Das Quecksilbersulfid soll 0,2 g wiegen.



1 Molekül Quecksilberoxydsalicylat entspricht 1 Molekül Quecksilbersulfid. 0,3 g des Präparats geben Quecksilbersulfid:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \underset{\text{O}}{\text{CO}_2} \right\rangle \text{Hg} & \text{HgS} & \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \underset{\text{O}}{\text{CO}_2} \right\rangle \text{Hg} & & & & \\ 336,34 & : & 232,36 & = & 0,3 & : & x \\ & & & & & & x = 0,207 \text{ g HgS.} \end{array}$$

Das Arzneibuch verlangt 0,2 g.

0,2 g Quecksilber entsprechen Quecksilber:

1 Molekül Quecksilbersulfid entspricht 1 Atom Quecksilber  
= 200,3

$$\begin{array}{r} \text{HgS} \quad \text{Hg} \quad \text{HgS} \\ 232,36 : 200,3 = 0,2 : x \\ x = 0,1724 \text{ g Hg.} \end{array}$$

Diese Menge Quecksilber soll in 0,3 g des Präparats enthalten sein; in 100 g des letzteren sollen  $\frac{0,1724 \cdot 100}{0,3} = 57,47$  g Quecksilber enthalten sein.

### Stöchiometrische Berechnungen.

Atomgewicht des Quecksilbers = 200,3.

Molekulargewicht des Quecksilberchlorids = 271,2.

Molekulargewicht des Natriumhydroxyds = 40,6.

Molekulargewicht des Quecksilberoxyds = 216,3.

Molekulargewicht des Quecksilberoxydsalicylats = 336,34.

**1.** Wieviel 15prozentige Natronlauge brauchen 27 g Quecksilberchlorid zur Fällung?

1 Molekül Quecksilberchlorid braucht 2 Moleküle Natriumhydroxyd.

$$\begin{array}{r} \text{Hg Cl}_2 \quad 2 \text{ NaOH} \quad \text{Hg Cl}_2 \\ 271,2 \quad : \quad 80,12 = 27 : x \\ x = 7,97 \text{ g NaOH.} \end{array}$$

Diese Menge Natriumhydroxyd entspricht 15prozentiger Natronlauge:

$$\begin{array}{r} 15 : 100 = 7,97 : x \\ x = 53,1 \text{ g.} \end{array}$$

Man verwendet einen Überschuß von Natronlauge, um die Bildung eines basischen Salzes zu vermeiden.

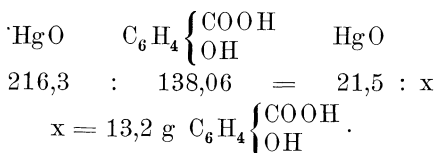
**2.** Wieviel Quecksilberoxyd geben 27 g Quecksilberchlorid?

1 Molekül Quecksilberchlorid entspricht 1 Molekül Quecksilberoxyd.

$$\begin{array}{r} \text{Hg Cl}_2 \quad \text{HgO} \quad \text{Hg Cl}_2 \\ 271,2 \quad : \quad 216,3 = 27 : x \\ x = 21,5 \text{ g HgO.} \end{array}$$

**3.** Wieviel Salicylsäure brauchen 21,5 g Quecksilberoxyd zur Bildung von basischem Quecksilberoxydsalicylat?

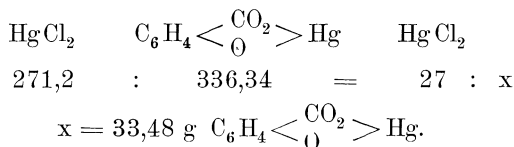
1 Molekül Quecksilberoxyd braucht 1 Molekül Salicylsäure.



Man verwendet etwas mehr Salicylsäure, nämlich 15 g, um die Bildung des Salzes zu befördern und entfernt die überschüssige Salicylsäure durch Waschen des gebildeten Salzes mit warmem Wasser.

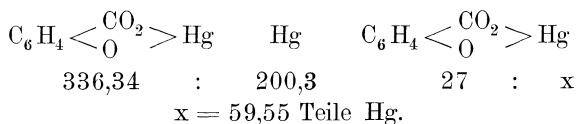
4. Wieviel Quecksilberoxydsalicylat liefern 27 g Quecksilberchlorid?

1 Molekül Quecksilberchlorid entspricht 1 Molekül Quecksilberoxyd und dieses gibt 1 Molekül Quecksilberoxydsalicylat.



5. Wieviel Quecksilber enthalten 100 Teile Quecksilberoxydsalicylat?

1 Molekül Quecksilberoxydsalicylat enthält 1 Atom Quecksilber.



Das Arzneibuch verlangt mindestens 59 Teile Quecksilber.

### Jodoformium.

*Carboneum jodatum. Jodoform. Trijodmethan.*



Molekulargewicht = 393,56.

**Darstellung.** In einem Kolben löse man 30 g kristallisiertes Natriumcarbonat in 150 g Wasser, füge 15 g Weingeist von 90 bis 91 Prozent hinzu und erwärme im Wasserbade auf 60° bis 70°. Zu dieser Flüssigkeit setze man in kleinen Portionen unter Umschwenken 15 g zerriebenes Jod hinzu, indem man die Temperatur der Flüssigkeit nahezu gleich erhält und stets erst wieder eine neue Portion Jod hinzufügt, wenn die Flüssigkeit farblos geworden. Ist alles Jod eingetragen, und ist die Flüssigkeit farblos, so lasse man

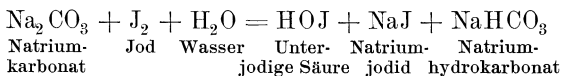


erkalten und stelle einen Tag an einen schattigen Ort beiseite. Hierauf sammle man das ausgeschiedene Jodoform auf einem Filter, und wasche dasselbe so lange mit kaltem Wasser aus, bis eine Probe des Waschwassers, mit Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird. Ist dieses der Fall, so bringe man das Filter samt Inhalt zwischen Fließpapier und trockne bei gewöhnlicher Temperatur unter Abhaltung von Licht.

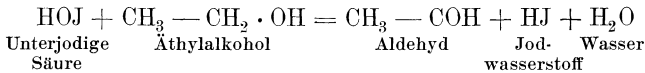
Um aus der Mutterlauge noch weiter Jodoform zu erhalten, löse man in derselben wiederum 30 g kristallisiertes Natriumkarbonat, füge 15 g Weingeist hinzu und erwärme die Flüssigkeit in einem Kolben auf 60° bis 70°, worauf man einen langsamen Strom von Chlorgas einleitet. Man setze das Einleiten des Chlors so lange fort, als an der Entwicklungsstelle des Chlors in der Flüssigkeit eine Ausscheidung von Jod stattfindet, welches aber stets wieder unter Bildung von Jodoform gebunden wird, wodurch eine Entfärbung der Flüssigkeit veranlaßt wird. Ein Überschuß von Chlor ist zu vermeiden. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet und mehrere Stunden gestanden ist, filtriere man das ausgeschiedene Jodoform ab und behandle es wie das zuerst erhaltene.

Zur Gewinnung des in der Mutterlauge noch vorhandenen Jods, kann man dieselbe auf Natriumjodid verarbeiten. Zu diesem Zwecke dampfe man die Mutterlauge zur Trockne ein, vermische den Salzurückstand mit dem zehnten Gewichte Holzkohlenpulver und trage das Gemisch in einen rotglühenden Schmelztiegel portionenweise ein. Findet kein Aufblähen der Masse mehr statt, so lasse man erkalten, zerreibe den Glührückstand möglichst fein und ziehe ihn zweimal mit erwärmtem Weingeist aus. Das Filtrat verdampfe man im Wasserbade, bis sich das Salz auszuschcheiden beginnt, worauf man es unter beständigem Rühren zur Trockne bringt.

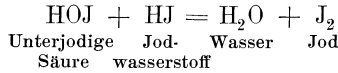
**Vorgang.** Der chemische Prozeß, welcher bei der Jodoformbildung stattfindet, läßt sich nicht durch eine einfache Gleichung veranschaulichen. Man nimmt an, daß, wenn Weingeist und Jod in alkalischer Flüssigkeit erwärmt wird, sich zuerst unterjodige Säure und Natriumjodid bildet.



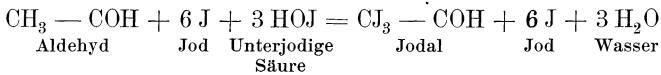
Ein Teil der unterjodigen Säure oxydiert den Weingeist zu Aldehyd, wobei Jodwasserstoff entsteht.



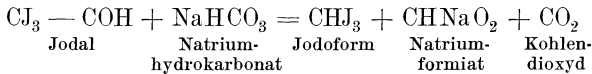
Unterjodige Säure und Jodwasserstoff zerlegen sich in Jod und Wasser.



Das sich wieder bildende Jod und die noch vorhandene unterjodige Säure verwandelt das Aldehyd in Jodal, eine dem Chloral entsprechende Verbindung.



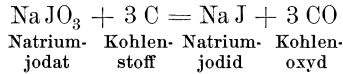
Das Jodal setzt sich mit dem Natriumhydrokarbonat um in Jodoform und Natriumformiat, und Kohlendioxyd entweicht.



Das Jodoform ist so lange auszuwaschen, bis demselben kein Natriumjodid mehr anhängt, so daß eine angesäuerte Probe des Waschwassers mit Silbernitratlösung versetzt, keine Trübung von Silberjodid mehr hervorbringt.

Es wird auf diese Weise nur gegen 20 Prozent des Jods als Jodoform erhalten und gegen 80 Prozent bleiben als Natriumjodid und Natriumjodat in der Mutterlauge. Um noch weiteres Jodoform zu erhalten, leitet man in die erwärmte, mit Natriumkarbonat und Weingeist nochmals versetzte Mutterlauge einen Strom von Chlorgas ein. Das Chlor macht aus dem Natriumjodid Jod frei unter Bildung von Natriumchlorid, und das frei gewordene Jod setzt sich mit dem Natriumkarbonat und Weingeist wieder teilweise in Jodoform um. Man erhält nochmals 20 bis 30 Prozent des angewendeten Jods Jodoform, so daß also insgesamt gegen 40 bis 50 Prozent Jodoform erhalten werden.

In der Mutterlauge ist im wesentlichen Natriumchlorid, Natriumjodid und Natriumjodat enthalten. Um letzteres ebenfalls in Natriumjodid umzuwandeln, glüht man die zur Trockne verdampfte Mutterlauge mit Kohlenpulver, wobei Kohlenoxyd entweicht.



Behandelt man den Glührückstand mit Weingeist, so löst sich das Natriumjodid auf und wird durch Eindampfen der Lösung gewonnen, während überschüssige Kohle und Natriumchlorid ungelöst bleiben.

**Aufbewahrung.** Das Jodoform muß vorsichtig aufbewahrt werden. Da direktes Sonnenlicht allmählich eine Zersetzung des Jodoforms unter Abscheidung von Jod bewirkt, so empfiehlt es sich, das Jodoform vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Eigenschaften.** Das Jodoform stellt kleine, glänzende, hexagonale, fettig anzufühlende Blättchen oder Tafeln oder auch ein mehr oder minder feines, kristallinisches Pulver von zitronengelber Farbe, von durchdringendem, etwas safranartigem Geruche dar. Es schmilzt bei nahezu 120°, ist mit den Dämpfen des siedenden Wassers flüchtig, fast unlöslich in Wasser, löslich in 50 Teilen kaltem und ungefähr 10 Teilen siedendem Weingeist und in 6 Teilen Äther.

### Prüfung.

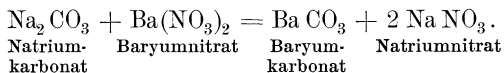
1. Man erhitze 0,1 g Jodoform in einem Porzellanschälchen und glühe zuletzt. Es darf kein wägbarer Rückstand bleiben. Ein Rückstand würde die Anwesenheit anorganischer Salze, wie Alkalichloride oder -jodide, anzeigen.

2. Man schüttele 1 g Jodoform mit 10 g Wasser 1 Minute lang und filtriere. Das Filtrat sei farblos. Ein gelb gefärbtes Filtrat würde Pikrinsäure anzeigen.

Je die Hälfte des Filtrats versetze man

a) mit Silbernitratlösung; es darf sofort nur eine opalisierende Trübung eintreten. Bei einem zu hohen Gehalt an Chloriden oder Jodiden würde eine stärkere Trübung von Silberchlorid oder Silberjodid stattfinden. Ersteres ist in Ammoniakflüssigkeit leicht, letzteres nicht löslich;

b) mit Baryumnitratlösung; es darf keine Veränderung entstehen. Bei Gegenwart eines Alkalikarbonats oder Sulfats entsteht eine weiße Trübung von Baryumkarbonat oder Baryumsulfat. Ersteres ist in Salpetersäure löslich, letzteres unlöslich.

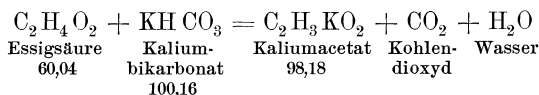


**Kalium aceticum.***Terra foliata Tartari. Kaliumacetat. Essigsäures Kalium.*

Molekulargewicht = 98,18.

**Darstellung.** 300 g verdünnte Essigsäure bringe man in eine geräumige Porzellanschale und trage allmählich 150 g zerriebenes reines Kaliumbikarbonat ein. Man erhitze sodann bis nahe zum Sieden, um alle Kohlensäure auszutreiben und bringe die Flüssigkeit durch Hinzufügen von etwas Kaliumbikarbonat oder verdünnter Essigsäure zur schwach alkalischen Reaktion oder Neutralisation. Um darauf zu prüfen, verdünne man eine Probe mit der doppelten Menge Wasser und tauche blaues und rotes Lackmuspapier ein. Wird ersteres gerötet, so muß noch etwas Kaliumbikarbonat zugefügt werden, wird letzteres stark gebläut, so ist noch etwas Essigsäure zuzusetzen. Reagiert die Flüssigkeit nicht mehr sauer oder nur mehr schwach alkalisch, so filtriere man dieselbe, säuere mit etwas Essigsäure an und verdampfe über freiem Feuer, bis eine Ausscheidung des Salzes beginnt. Dann füge man nochmals einige Tropfen Essigsäure zu und verdampfe auf dem Sandbade zur Trockne. Gegen das Ende rühre man mit einem Porzellanspatel fortwährend um. Das staubtrockne, krümelige Salz fülle man sogleich in ein trocknes, erwärmtes Glas und verschließe dasselbe gut. Die Ausbeute beträgt etwa 140 g.

**Vorgang.** Wird verdünnte Essigsäure mit Kaliumbikarbonat gesättigt, so geht Kaliumacetat in Lösung und Kohlendioxyd entweicht.



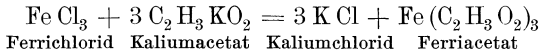
Die Erhitzung der Lösung bis nahe zum Sieden bezweckt, das Kohlendioxyd zu vertreiben, welches blaues Lackmuspapier auch rötet. Auch wird dadurch das der Essigsäure zuweilen anhängende Emphyreuma verflüchtigt. Da das Salz beim Eindampfen Essigsäure verliert, so muß dasselbe während des Eindampfens ein paarmal mit Essigsäure versetzt werden. Das Salz darf nicht zu stark erhitzt werden, indem es sonst eine Zersetzung erleidet unter Bildung von Aceton.

**Aufbewahrung.** Da das Kaliumacetat begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so muß es in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt werden.

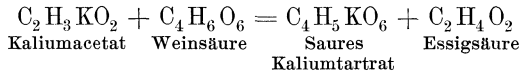
**Eigenschaften.** Das Kaliumacetat stellt ein weißes, etwas glänzendes, an der Luft zerfließendes, in 0,36 Teilen Wasser und 1,4 Teilen Weingeist lösliches Pulver dar.

Versetzt man eine wässrige Lösung

a) mit Ferrichloridlösung, so färbt sie sich dunkelrot, indem Ferriacetat in Lösung geht;



b) mit Weinsäurelösung, so entsteht ein weißer, kristallinischer Niederschlag von saurem Kaliumtartrat.



### Prüfung.

**1.** Man löse 2 g des Salzes in 4 g Wasser, tauche rotes Lackmuspapier ein und füge einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu. Das rote Lackmuspapier darf sich nur langsam bläuen, durch Phenolphthaleinlösung darf aber keine rote Färbung der Lösung entstehen. Die Lösung darf also nur schwach alkalisch reagieren. Wird Lackmuspapier sofort stark gebläut und erzeugt Phenolphthaleinlösung eine rote Färbung, so enthält das Salz zuviel Kaliumkarbonat.

**2.** Man löse 3 g des Salzes in 57 g Wasser.

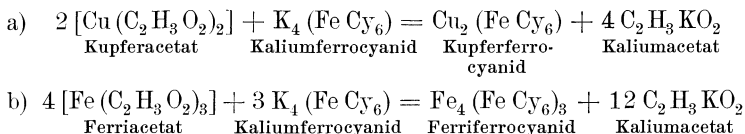
a) 10 ccm dieser Lösung versetze man mit der doppelten Menge Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung entstehen. Eine dunkle Färbung oder Fällung zeigt Metalle (Kupfer, Blei) an, indem sich Metallsulfide ausscheiden.

b) 20 ccm der Lösung säure man mit einigen Tropfen Salpetersäure an und versetze je 10 ccm

$\alpha$ ) mit Baryumnitratlösung; es darf keine Veränderung entstehen. Sulfate erzeugen eine weiße Fällung von Baryumsulfat;

$\beta$ ) mit Silbernitratlösung; es darf nur opalisierende Trübung entstehen. Chloride erzeugen eine weiße Fällung von Silberchlorid.

c) 20 ccm der Lösung versetze man mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung. Sie darf nicht verändert werden. Ist Kupfer zugegen, so entsteht eine rote Färbung von Kupferferrocyanid (a), bei Gegenwart von Eisen erfolgt Blaufärbung, indem sich Ferriferrocyanid (Berlinerblau) (b) bildet.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht der Essigsäure = 60,04.

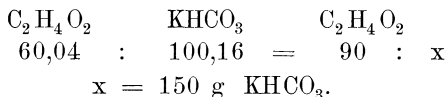
Molekulargewicht des Kaliumbikarbonats = 100,16.

Molekulargewicht des Kaliumacetats = 98,18.

**1.** Wieviel Kaliumbikarbonat brauchen 300 g 30 prozentige Essigsäure zur Sättigung?

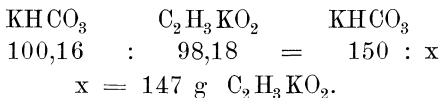
300 g 30 prozentige Essigsäure enthalten 90 g Essigsäure.

1 Molekül Essigsäure braucht zur Sättigung 1 Molekül Kaliumbikarbonat.



**2.** Wieviel Kaliumacetat erhält man von 150 g Kaliumbikarbonat?

1 Molekül Kaliumbikarbonat entspricht 1 Molekül Kaliumacetat.

**Kalium bromatum.***Kaliumbromid. Bromkalium.***K Br.**

Molekulargewicht = 119,11.

**Darstellung.** 10 g Eisenfeile bringe man mit 80 g Wasser in ein Kölbchen und füge in kleinen Portionen unter Abkühlung und fortwährendem Umschwenken 18 g Brom hinzu. Die grünliche Flüssigkeit filtriere man von dem überschüssigen Eisen ab, wasche das Filter gut aus und füge dem Filtrate allmählich unter Umschütteln 6 g Brom hinzu. Diese Lösung von Ferroferribromid bringe man in eine Porzellanschale, erhitze sie zum Sieden und setze langsam eine Auflösung von 21 g Kaliumkarbonat in 200 g Wasser hinzu. Die Flüssigkeit muß nun schwach alkalisch reagieren, indem sie rotes Lackmuspapier nur allmählich schwach bläut. Ist

dieses nicht der Fall, so setze man noch etwas Kaliumkarbonatlösung zu. Man lasse nun noch einige Zeit kochen, um den Niederschlag kompakter zu machen, lasse absetzen, filtriere die überstehende Flüssigkeit ab und koche den Niederschlag nochmals mit Wasser aus, worauf man die Flüssigkeit wiederum abfiltriert und den Niederschlag auf dem Filter mit heißem Wasser auswäscht. Die beiden vermischten Filtrate verdampfe man auf dem Wasserbade zur Kristallisation. Beim Verdampfen der Lösung wird sich meist noch etwas Eisen abscheiden und es ist daher die Lauge nochmals zu filtrieren. Die Kristalle sammle man auf einem Trichter, lasse gut abtropfen und trockne sie hierauf bei gelinder Wärme auf Papier ausgebreitet.

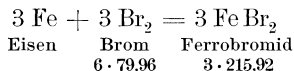
Die Mutterlauge neutralisiere man mit Bromwasserstoffsäure, verdampfe zur Kristallisation und behandle die Kristalle, wie angegeben.

Eine wässrige Bromwasserstoffsäure erhält man, indem man Schwefelwasserstoff in Bromwasser leitet, den abgeschiedenen Schwefel abfiltriert und das Filtrat zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs gelinde erwärmt.

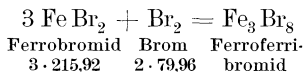
Um den Kristallen des Kaliumbromids ein glänzendes Aussehen zu geben, erhitze man sie einige Zeit auf 80° bis 100°.

Um kleine Kristalle des Salzes zu erhalten, verdampfe man die Lösung des Salzes, bis sich ein Teil desselben schon in der Wärme ausscheidet und rühre dann bis zum Erkalten um. Die Kristalle sammle man auf einem Trichter, lasse die Mutterlauge gut abtropfen und trockne sie, auf Papier ausgebreitet, bei gelinder Wärme. Die Ausbeute beträgt ungefähr 35 g.

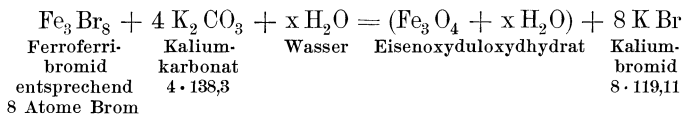
**Vorgang.** Kommt Eisen unter Wasser mit Brom zusammen, so geht Ferrobromid in Lösung.



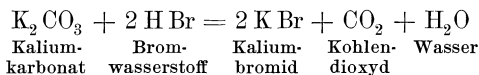
Kommt die Lösung des Ferrobromids mit einer entsprechenden Menge Brom zusammen, so bildet sich Ferroferribromid.



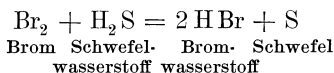
Versetzt man die kochende Lösung von Ferroferribromid mit einer Lösung von Kaliumkarbonat, so scheidet sich Eisenoxydulhydrat ab und Kaliumbromid geht in Lösung.



Wird die Kaliumkarbonat enthaltende und daher alkalisch reagierende Mutterlauge mit Bromwasserstoffsäure neutralisiert, so bildet sich Kaliumbromid und Kohlendioxyd entweicht.



Die Bildung der Bromwasserstoffsäure beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Bromwasser erfolgt unter Abscheidung von Schwefel.

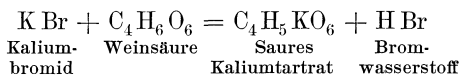


**Eigenschaften.** Das Kaliumbromid stellt weiße, würfelförmige, glänzende, luftbeständige Kristalle dar, die in 2 Teilen Wasser und in etwa 200 Teilen Weingeist löslich sind.

Wird 1 g des Salzes in 19 g Wasser gelöst, die Hälfte der Lösung mit wenig Chlorwasser versetzt und mit Äther oder Chloroform geschüttelt, so färben sich letztere rotgelb. Das Chlor macht nämlich das Brom aus dem Kaliumbromid frei und dieses löst sich in Äther oder Chloroform mit rotgelber Farbe.

Ein Überschuß von Chlor ist zu vermeiden, da sonst farbloses Chlorbrom entsteht.

Versetzt man die andere Hälfte der wässerigen Lösung mit Weinsäurelösung, so scheidet sich nach einiger Zeit ein weißer kristallinischer Niederschlag von saurem Kaliumtartrat ab.



### Prüfung.

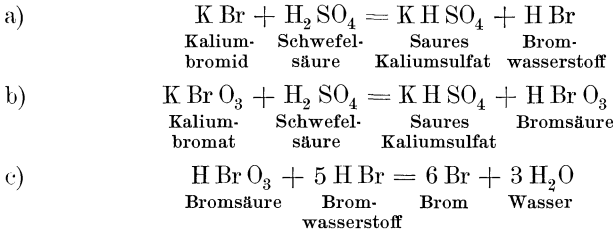
**1.** Man erhitze ein Körnchen des Salzes am Platindrahte in einer Weingeistflamme. Die Flamme muß sich vom Beginn an violett färben. Enthält das Salz Natriumbromid, so färbt sich die Flamme sogleich gelb.

**2.** Man zerreiße einige Kristalle des Salzes.

a) Einen Teil des Salzes breite man in einer Porzellanschale aus und füge einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu. Färbt



sich das Salz gelb, so enthält dasselbe Kaliumbromat. Die Schwefelsäure macht nämlich aus dem Kaliumbromid Bromwasserstoff (a), und aus dem Kaliumbromat Bromsäure frei (b). Bromwasserstoff und Bromsäure zerlegen sich in Brom und Wasser (c).



b) Die andere Hälfte des zerriebenen Salzes bringe man auf ein angefeuchtetes rotes Lackmuspapier. Enthält das Salz mehr als Spuren von Kaliumkarbonat, so wird das Papier sofort violettblau gefärbt.

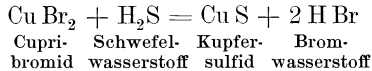
3. Man löse 4 g des Salzes in 76 g Wasser.

A) Je 10 ccm der Lösung versetze man:

- a) mit der doppelten Menge Schwefelwasserstoffwasser;
- b) mit Baryumnitratlösung;
- c) mit verdünnter Schwefelsäure;

es darf keine Veränderung entstehen.

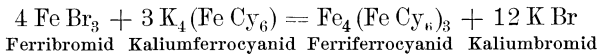
ad a) Metalle, wie Kupfer, Blei, geben eine dunkle Fällung von Metallsulfid.



ad b) Kaliumsulfat erzeugt eine weiße Fällung von Baryumsulfat.

ad c) Baryumbromid erzeugt eine weiße Fällung von Baryumsulfat.

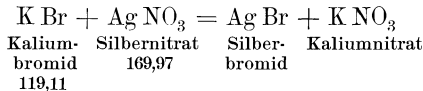
B) 20 ccm der wässrigen Lösung versetze man mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung; es darf keine Veränderung eintreten. Enthält das Salz Ferribromid, so entsteht ein blauer Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).



4. Man zerreiße ungefähr 5 g des Salzes und trockne sie einige Stunden bei 100°. 3 g dieses getrockneten Salzes bringe man in einen Meßkolben von 100 ccm Inhalt, löse sie in Wasser und bringe die Lösung mit Wasser auf 100 ccm. Von dieser gut gemischten

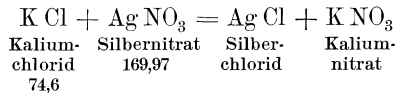
Lösung pipettiere man 10 ccm ab, versetze sie mit einigen Tropfen Kaliumchromatlösung und füge dann so viel Zehntel-Normal-Silbernitratlösung hinzu, bis die Flüssigkeit beim Umschütteln bleibend rot gefärbt ist. Es dürfen bis zu diesem Punkte nicht mehr als 25,4 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung verbraucht werden.

10 ccm der wässerigen Lösung des Kaliumbromids enthalten 0,3 g des Salzes aufgelöst. Wird diese Lösung mit Zehntel-Normal-Silbernitratlösung versetzt, so scheidet sich Silberbromid aus.



Zugleich wird aus dem Kaliumchromat rotes Silberchromat,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , gefällt. Solange aber noch Kaliumbromid zugegen, verschwindet das rote Silberchromat beim Umrühren wieder, indem sich Kaliumchromat und Silberbromid bildet. Erst wenn alles Brom an das Silber gebunden ist, bleibt das Silberchromat beim Umrühren unzersetzt und die Flüssigkeit erscheint rot.

Enthält das Präparat Kaliumchlorid, so scheidet Silbernitrat Silberchlorid aus.



1 Molekül Silbernitrat = 169,97 fällt 1 Molekül Kaliumbromid = 119,11 und ebenso 1 Molekül Kaliumchlorid = 74,6.

Zehntel-Normal-Silbernitratlösung		Silbernitrat
1000 ccm	enthalten	16,697 g
1 ccm	enthält	0,016697 g Kaliumbromid
1000 ccm	fällen	11,911 g
1 ccm	fällt	0,011911 g Kaliumchlorid
1000 ccm	fällen	7,46 g
1 ccm	fällt	0,00746 g

0,3 g Kaliumbromid brauchen zur Fällung:

$$\begin{array}{ccc} \text{K Br} & \text{ccm} & \text{K Br} \\ 0,011911 & : 1 & = 0,3 : x \\ x = 25,18 & \text{ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung.} & \end{array}$$

Das Arzneibuch gestattet einen Verbrauch von 25,4 ccm, somit um 0,22 ccm mehr, weil eine geringe Menge Kaliumchlorid im Präparate gestattet ist.

Da aber das Molekulargewicht des Kaliumchlorids = 74,6 weit niedriger ist, als das des Kaliumbromids = 119,11, so wird man, wenn das Präparat Kaliumchlorid enthält, mehr Zehntel-Normal-Silbernitratlösung zur Fällung brauchen, als zu einem reinen Präparate.

0,3 g Kaliumchlorid würden zur Fällung brauchen:

$$\begin{array}{rcccl} \text{K Br Cl} & \text{ccm} & \text{K Br Cl} & & \\ 0,00746 & : 1 & = & 0,3 : x \end{array}$$

$$x = 40,21 \text{ ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung.}$$

Es wird also zur Fällung von 0,3 g Kaliumchlorid 40,21 — 25,18 = 15,03 ccm mehr Silbernitratlösung gebraucht, als zu 0,3 g Kaliumbromid. Da dieser Mehrverbrauch 100 Prozent Kaliumchlorid anzeigt, so entspricht obiger, vom Arzneibuch gestatteter Mehrverbrauch von 0,22 ccm:

$$15,03 : 100 = 0,22 : x$$

$$x = 1,46 \text{ Prozent Kaliumchlorid,}$$

welche das Arzneibuch im Präparate gestattet.

### Stöchiometrische Berechnungen.

Atomgewicht des Broms = 79,96.

Molekulargewicht des Ferrobromids = 215,92.

Molekulargewicht des Kaliumkarbonats = 138,3.

Molekulargewicht des Kaliumbromids = 119,11.

1. Wieviel Ferrobromid geben 18 Brom?

2 Atome Brom entsprechen 1 Molekül Ferrobromid.

$$\begin{array}{rcccl} \text{Br}_2 & & \text{Fe Br}_2 & & \text{Br} \\ 159,92 & : & 215,92 & = & 18 : x \\ x = 24,3 \text{ g Fe Br}_2. \end{array}$$

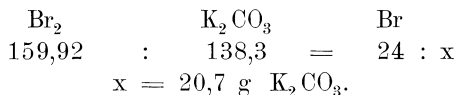
2. Wieviel Brom brauchen 24,3 Ferrobromid zur Bildung von Ferroferribromid?

3 Moleküle Ferrobromid brauchen 2 Atome Brom.

$$\begin{array}{rcccl} 3 \text{ Fe Br}_2 & & \text{Br}_2 & & \text{Fe Br}_2 \\ 637,76 & : & 159,92 & = & 24,3 : x \\ x = 6,09 \text{ g Br.} \end{array}$$

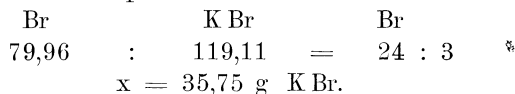
**3.** Wieviel Kaliumkarbonat braucht das aus 24 g Brom erhaltene Ferroferribromid zur Fällung?

1 Molekül Ferroferribromid, welches 8 Atome Brom enthält, braucht 4 Moleküle Kaliumkarbonat zur Fällung. 2 Atome Brom entsprechen daher 1 Molekül Kaliumkarbonat.



**4.** Wieviel Kaliumbromid erhält man von 24 g Brom?

1 Atom Brom entspricht 1 Molekül Kaliumbromid.



### Kalium carbonicum.

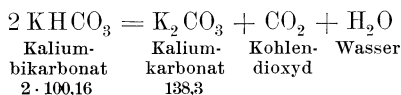
#### Kaliumkarbonat.



Molekulargewicht = 138,3.

**Darstellung.** In einen blanken, eisernen Kessel bringe man eine 1 cm hohe Schicht von gut getrockneten Kristallen von Kaliumbikarbonat und erhitze den Kessel über Kohlenfeuer zum Glühen. Man setze dieses so lange fort, als noch Wasserdämpfe entweichen, was man daran erkennt, daß eine kalte Glasplatte beim schnellen Darüberhalten sich mit Feuchtigkeit beschlägt. Ist dieses nicht mehr der Fall, so bringe man das Salz sofort in eine erwärmte Flasche, die man gut verschließt. Man bringe nun von neuem eine Portion Kaliumbikarbonat in den Kessel und verfähre auf die angegebene Weise u. s. w.

**Vorgang.** Wird Kaliumbikarbonat geglüht, so entweicht Kohlendioxyd und Wasser und Kaliumkarbonat bleibt zurück.

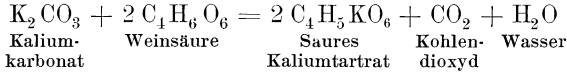


**Aufbewahrung.** Da das Kaliumkarbonat sehr begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so ist es in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

**Eigenschaften.** Das Kaliumkarbonat stellt ein weißes, körniges, alkalisch reagierendes Pulver dar, welches an der Luft feucht wird,

in 1 Teil Wasser löslich, in absolutem Alkohol unlöslich ist. 100 Teile enthalten mindestens 95 Teile reines Salz.

Die wässrige Lösung braust beim Übersättigen mit Weinsäurelösung auf, indem Kohlendioxyd entweicht, und scheidet einen weißen, kristallinischen Niederschlag von saurem Kaliumtartrat aus.



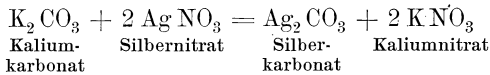
### Prüfung.

1. Kaliumkarbonat soll beim Erhitzen am Platindrahte die Flamme violett färben; eine Gelbfärbung darf höchstens vorübergehend eintreten. Eine andauernd gelbe Färbung zeigt Natriumsalze an.

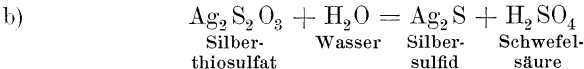
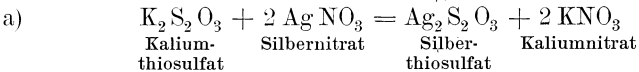
2. Man löse 1 g Kaliumkarbonat in 19 g Wasser.

a) Durch Schwefelwasserstoffwasser darf keine Veränderung entstehen. Bei Gegenwart von Eisen entsteht eine dunkle, von Zink eine weiße Fällung, indem sich Metallsulfide bilden.

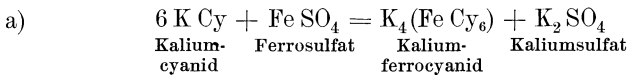
b) Man gieße 1 ccm der Lösung in 10 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung; es entsteht ein gelblichweißer Niederschlag von Silberkarbonat.



Dieser Niederschlag darf sich beim Erwärmen nicht dunkel färben. Enthält das Präparat Kaliumthiosulfat, so entsteht durch Silbernitrat ein weißer Niederschlag von Silberthiosulfat (a), welches sich beim Erhitzen schwärzt, indem sich Silbersulfid bildet (b).



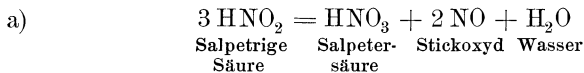
c) Man versetze die wässrige Lösung mit wenig Ferrisulfat- und Ferrichloridlösung, erwärme gelinde und übersättige mit Salzsäure. Es darf keine blaue Färbung entstehen. Ist Kaliumcyanid zugegen, so bildet sich Kaliumferrocyanid (a), und dieses gibt mit Ferrichloridlösung einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau) (b).



b) Formel siehe bei den Eigenschaften von Ferrum oxydatum saccharatum.

Dieser blaue Niederschlag wird aber erst sichtbar, wenn das aus dem überschüssig zugesetzten Eisensalz gefällte Eisenhydroxyduloxyd durch die Salzsäure als Ferro- und Ferrichlorid gelöst wird.

**3.** Man löse 0,2 g Kaliumkarbonat in 2 ccm verdünnter Schwefelsäure, setze 2 ccm Schwefelsäure hinzu und überschichte die Mischung mit 1 ccm Ferrosulfatlösung. Es darf keine gefärbte Zone entstehen. Ist Kaliumnitrat oder Kaliumnitrit zugegen, so macht die Schwefelsäure Salpetersäure oder salpetrige Säure frei. Letztere zerfällt dabei sofort in Salpetersäure, Stickoxyd und Wasser (a). Die Salpetersäure oxydiert einen Teil Ferrosulfat zu Ferrisulfat und wird dadurch zu Stickoxyd (b), welches sich mit einem anderen Teil Ferrosulfat zu der braunen Verbindung  $\text{Fe SO}_4 \cdot \text{NO}$  vereinigt.



b) Formel siehe bei Prüfung von Hydrargyrum oxydatum.

**4.** Man löse 3 g Kaliumkarbonat in 87 g Wasser.

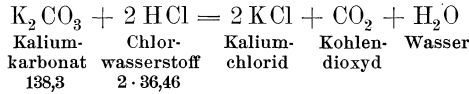
a) Man übersättige 20 ccm der Lösung mit Essigsäure, wobei sich Kaliumacetat bildet. In dieser Lösung entsteht weder durch Schwefelwasserstoffwasser noch durch Baryumnitratlösung eine Veränderung. Metalle, wie Kupfer, Blei, werden durch Schwefelwasserstoff als Metallsulfide, Sulfate durch Baryumnitrat als Baryumsulfat gefällt.

b) Man übersättige die wässrige Lösung mit verdünnter Salpetersäure. Es entsteht Kaliumnitrat, und in dieser Lösung entstehe durch Silbernitratlösung nach 2 Minuten höchstens eine opalisierende Trübung. Chloride erzeugen eine weiße Fällung von Silberchlorid.

c) Man übersättige 20 ccm der Lösung mit Salzsäure. Es entsteht Kaliumchlorid, und diese Lösung werde durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht gebläut. Ferrisalz erzeugt eine blaue Fällung von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

Formel siehe bei den Eigenschaften des Ferrum oxydatum saccharatum.

**5.** Zum Neutralisieren von 1 g Kaliumkarbonat sollen mindestens 13,7 ccm Normal-Salzsäure erforderlich sein. Es bildet sich dabei Kaliumchlorid.



1 Molekül Chlorwasserstoff sättigt  $\frac{1}{2}$  Molekül Kaliumkarbonat

$$= \frac{138,3}{2} = 69,15.$$

Normal-Salzsäure			Chlorwasserstoff
1000	ccm	enthalten	36,46 g
1	ccm	enthält	0,03646 g
			<b>Kaliumkarbonat</b>
1	ccm	sättigt	0,06915 g
13,7	ccm	sättigen	$13,7 \times 0,06915 = 0,94735$ g

Diese Menge Kaliumkarbonat soll zum mindesten in 1 g des Präparats enthalten sein, und dieses entspricht einem Gehalt von 94,73 Prozent.

#### Stöchiometrische Berechnung.

Molekulargewicht des Kaliumbikarbonats = 100,16.

Molekulargewicht des Kaliumkarbonats = 138,3.

Wieviel Kaliumkarbonat erhält man von 100 g Kaliumbikarbonat?

2 Moleküle Kaliumbikarbonat entsprechen 1 Molekül Kaliumkarbonat.

$$\begin{array}{ccccc} 2\text{KHCO}_3 & & \text{K}_2\text{CO}_3 & & \text{KHCO}_3 \\ 200,32 & : & 138,3 & = & 100 : x \\ & & x = 69 & \text{g} & \text{K}_2\text{CO}_3. \end{array}$$

#### Kalium jodatum.

*Jodkalium. Kaliumjodid.*

**K J.**

Molekulargewicht = 166.

**Darstellung.** In ein Kölbchen bringe man 10 g Eisenfeile und 80 g Wasser und setze unter Umschwenken in kleinen Portionen 30 g zerriebenes Jod hinzu mit der Vorsicht, daß sich die Flüssigkeit nicht zu stark erwärme. Ist die Flüssigkeit zuletzt gelbbraun, so erwärme man gelinde, bis sie blaßgrün geworden. Man filtriere vom ungelösten Eisen ab, wasche das Filter gut aus und füge dem Filtrate in kleinen Mengen 10 g zerriebenes Jod

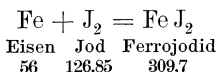
unter Umschwenken hinzu, welches sich unter Bildung von Ferroferrijodid auflöst.

In einer Porzellanschale bringe man die Ferroferrijodidlösung zum Kochen und füge derselben in dünnem Strahle unter Umrühren eine Lösung von 32 g Kaliumbikarbonat in 300 g Wasser hinzu. Die Flüssigkeit soll nun neutral oder schwach alkalisch reagieren. Wird blaues Lackmuspapier beim Eintauchen gerötet, so muß noch etwas Kaliumbikarbonatlösung hinzugefügt werden, bis rotes Lackmuspapier nur allmählich schwach gebläut wird. Sollte die Flüssigkeit rotes Lackmuspapier sofort stark bläuen, so muß dieselbe mit Jodwasserstoffsäure nahezu neutralisiert werden.

Eine verdünnte Jodwasserstoffsäure erhält man, indem man eine kleine Menge Jod in Kaliumjodidlösung auflöst und in die Lösung Schwefelwasserstoff einleitet. Nachdem man das Gas durch gelindes Erwärmen verjagt hat, filtriere man den abgeschiedenen Schwefel ab.

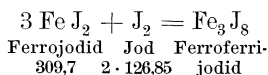
Obige neutrale oder schwach alkalisch reagierende Flüssigkeit koche man noch etwa 5 Minuten, um den Niederschlag kompakter zu machen, lasse letzteren absetzen, filtriere die Flüssigkeit ab und koche den Niederschlag mit Wasser aus, worauf man die Flüssigkeit wieder abfiltriert und den Niederschlag auf dem Filter mit warmem Wasser gut auswäscht. Die vereinigten Filtrate verdampfe man auf dem Sandbade in einer flachen Porzellanschale bis zur Salzhautbildung und stelle dann 24 Stunden beiseite. Sollte beim Verdampfen der Lösung sich noch etwas Eisenoxyd abscheiden, so muß nochmals filtriert werden. Die ausgeschiedenen Kristalle sammle man auf einen Trichter, lasse gut abtropfen und trockne sie zwischen Filterpapier. Die Mutterlauge verdampfe man wiederum zur Kristallisation und behandle die Kristalle wie oben. Sollte die Mutterlauge stark alkalisch reagieren, so neutralisiere man sie vor dem Verdampfen mit Jodwasserstoffsäure. Wenn nötig, werden die Kristalle durch Umkristallisieren gereinigt.

**Vorgang.** Kommt Jod und Eisen in Wasser zusammen, so vereinigen sich beide zu Ferrojodid, welches in Lösung geht.

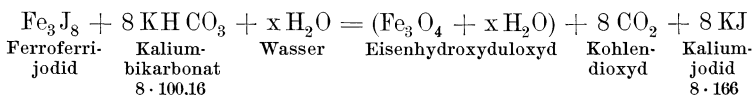


Wird in die Ferrojodidlösung Jod eingetragen, so löst sich dieses unter Bildung von Ferroferrijodid auf.

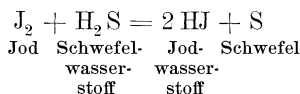




Versetzt man eine Lösung von Ferroferrijodid mit einer Lösung von Kaliumbikarbonat, so scheidet sich Eisenhydroxyduloxyd aus, Kohlendioxyd entweicht und Kaliumjodid ist in Lösung.



Leitet man in eine Jodlösung Schwefelwasserstoff ein, so wird Schwefel abgeschieden und Jodwasserstoff geht in Lösung.



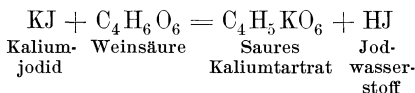
Versetzt man die Kaliumkarbonat haltende und daher alkalisch reagierende Lösung des Kaliumjodids mit Jodwasserstoffsäure, so wird selbe neutralisiert, indem sich Kaliumjodid bildet und Kohlendioxyd entweicht.

**Aufbewahrung.** In trockenem Zustande hält sich Kaliumjodid unverändert. In feuchtem Zustande und im direkten Lichte färbt es sich gelb, indem unter Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft in geringer Menge Jod in Freiheit gesetzt wird. Es ist daher vor Licht geschützt an einem trocknen Orte in einem gut verschlossenen Glase aufzubewahren.

**Eigenschaften.** Das Kaliumjodid stellt weiße, würfelförmige, an der Luft nicht feucht werdende (frei von Kaliumkarbonat) Kristalle von scharf salzigem und hinterher bitterem Geschmacke dar, die in 0,75 Teilen Wasser und 12 Teilen Weingeist löslich sind.

Wird die wässrige Lösung mit wenig Chlorwasser versetzt und mit Chloroform geschüttelt, so färbt sich dieses violett. Das Chlor macht aus dem Kaliumjodid das Jod frei und dieses löst sich in Chloroform mit violetter Farbe. Ein Überschuß von Chlor ist zu vermeiden, indem sich sonst farbloses Chlorjod,  $\text{JCl}$ , bildet.

Mit Weinsäurelösung versetzt gibt die nicht zu verdünnte Lösung allmählich einen weißen, kristallinischen Niederschlag von saurem Kaliumtartrat.



**Prüfung.**

1. Man zerreiße einige Kristalle des Kaliumjodids:

a) einige Körnchen des Salzes erhitze man am Platindrahte in einer Weingeistflamme; das Salz muß die Flamme von Anfang an violett färben. Eine sogleich auftretende gelbe Färbung würde einen Gehalt an Natriumjodid anzeigen. Ein solches Präparat zieht gern Feuchtigkeit an;

b) eine Probe bringe man auf befeuchtetes, rotes Lackmuspapier; es darf dieses nicht sofort violettblau gefärbt werden, was der Fall wäre, wenn das Präparat mehr als Spuren von Kaliumkarbonat enthielte.

2. Man löse 3 g Kaliumjodid in 57 g Wasser.

A) Je 10 ccm der Lösung versetze man:

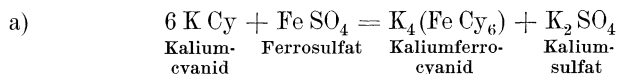
a) mit der doppelten Menge Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung eintreten. Sind Metalle, wie Kupfer, Blei, zugegen, so entsteht eine dunkle Färbung oder Fällung von Metallsulfid;

b) mit Baryumnitratlösung; Sulfate erzeugen eine weiße Fällung von Baryumsulfat;

c) mit 1 Körnchen Ferrosulfat und 1 Tropfen Ferrichloridlösung, erwärme nach Zusatz von Natronlauge gelinde und übersättige mit Salzsäure. Es darf keine blaue Färbung eintreten.

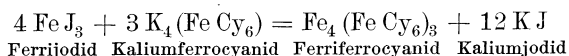
Enthält das Kaliumjodid Kaliumcyanid, so bildet letzteres beim Erwärmen mit Ferrosulfat in alkalischer Lösung Kaliumferrocyanid (a), welches mit dem Ferrichlorid Ferriferrocyanid (Berlinerblau) liefert (b).

Dieser blaue Niederschlag wird aber erst bemerkbar, wenn das aus dem überschüssig zugesetzten Eisensalz durch Natriumhydroxyd gefällte Eisenhydroxyduloxyd beim Übersättigen mit Salzsäure als Ferrochlorid und Ferrichlorid gelöst wird.



b) Formel siehe bei den Eigenschaften von Ferrum oxydatum saccharatum.

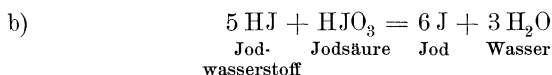
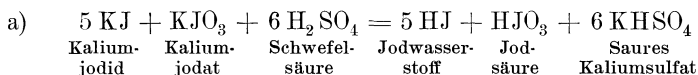
B) 20 ccm obiger wässriger Lösung versetze man mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanid; es darf keine Veränderung entstehen. Ist Eisen zugegen, so entsteht eine Blaufärbung, indem sich Ferriferrocyanid (Berlinerblau) bildet.



3. Man löse 1 g Kaliumjodid in 19 g Wasser, das man zum Kochen erhitzt hat und wieder erkaltet ist, und setze sofort einige Tropfen einer frisch bereiteten Stärkelösung und verdünnte Schwefelsäure zu. Es darf sofort keine blaue Färbung entstehen.

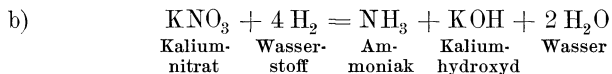
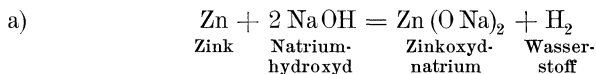
Enthält das Kaliumjodid Kaliumjodat, so setzt die Schwefelsäure aus letzterem Jodsäure in Freiheit und aus ersterem Jodwasserstoff unter Bildung von saurem Kaliumsulfat (a). Jodsäure und Jodwasserstoff zersetzen sich aber in freies Jod und Wasser (b). Das Jod verbindet sich mit der Stärke zur blauen Jodstärke.

Das Wasser muß frisch ausgekocht sein, weil Luft und Kohlensäure haltiges Wasser für sich zersetzend auf das Kaliumjodid einwirken und Jod in Freiheit setzen könnte.



4. Man erwärme 1 g Kaliumjodid mit 5 ccm Natronlauge und einer Mischung aus je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver; es darf sich kein Geruch nach Ammoniak bemerkbar machen.

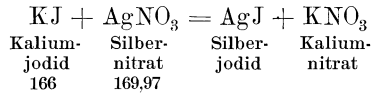
Wird Zinkfeile mit Natronlauge erwärmt, so entwickelt sich Wasserstoff unter Bildung von Zinkoxydnatrium (a). Die Gegenwart von Eisen befördert diese Reaktion. Enthält das Kaliumjodid Kaliumnitrat, so reduziert der naszierende Wasserstoff die Salpetersäure zu Ammoniak (b).



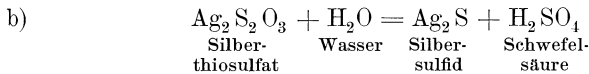
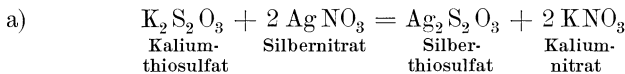
5. Man löse 0,2 g Kaliumjodid in 2 ccm Ammoniakflüssigkeit, vermische mit 13 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung unter Umschütteln, filtriere und übersättige das Filtrat mit Salpetersäure. Es darf innerhalb 10 Minuten weder bis zur Undurchsichtigkeit getrübt, noch dunkel gefärbt werden.

Wird eine Lösung von Kaliumjodid in Ammoniakflüssigkeit mit Silbernitratlösung versetzt, so scheidet sich Silberjodid aus, weil es in Ammoniakflüssigkeit unlöslich ist. Ist aber Kaliumchlorid oder

Kaliumbromid zugegen, so entsteht auf ganz analoge Weise Silberchlorid oder Silberbromid, welche aber in Ammoniak löslich sind und beim Übersättigen des Filtrats mit Salpetersäure sich ausscheiden. Entsteht innerhalb 10 Minuten eine undurchsichtige Trübung, so enthält das Kaliumjodid einen zu hohen Gehalt an Kaliumchlorid oder Kaliumbromid.



Enthält das Kaliumjodid Kaliumthiosulfat, so entsteht auf Zusatz von Silbernitrat Silberthiosulfat, welches in Ammoniak löslich ist. Wird das Filtrat mit Salpetersäure übersättigt, so zerfällt das Silberthiosulfat in Schwefelsäure und sich ausscheidendes schwarzes Silbersulfid.



### Stöchiometrische Berechnungen.

Atomgewicht des Jods = 126,85.

Molekulargewicht des Ferrojodids = 309,7.

Molekulargewicht des Kaliumbikarbonats = 100,16.

Molekulargewicht des Kaliumjodids = 166.

Molekulargewicht des Silbernitrats = 169,97.

1. Wieviel Ferrojodid geben 30 g Jod?

2 Atome Jod geben 1 Molekül Ferrojodid.

$$\begin{array}{ccc} 2\text{J} & \text{FeJ}_2 & \text{J} \\ 2 \cdot 126,85 & : & 309,7 = 30 : x \\ & & x : 33,39 \text{ g FeJ}_2. \end{array}$$

2. Wieviel Jod brauchen 33,39 g Ferrojodid zur Bildung von Ferroferrijodid?

3 Moleküle Ferrojodid brauchen 2 Atome Jod.

$$\begin{array}{ccc} 3 \text{FeJ}_2 & \text{J}_2 & \text{FeJ}_2 \\ 3 \cdot 309,7 & : & 2 \cdot 126,85 = 33,39 : x \\ & & x = 9,83 \text{ g J.} \end{array}$$

3. Wieviel Kaliumbikarbonat braucht die von 40 g Jod erhaltene Menge Ferroferrijodid zur Fällung?

1 Molekül Ferroferrijodid, entsprechend 8 Atomen Jod, braucht 8 Moleküle Kaliumbikarbonat zur Fällung. 1 Atom Jod entspricht daher 1 Molekül Kaliumbikarbonat.

$$\begin{array}{ccccc} \text{J} & & \text{KHCO}_3 & & \text{J} \\ 126,85 & : & 100,16 & = & 40 : x \\ & & x = 31,6 \text{ g} & & \text{KHCO}_3. \end{array}$$

4. Wieviel Kaliumjodid erhält man von 40 g Jod?

1 Atom Jod entspricht 1 Molekül Kaliumjodid.

$$\begin{array}{ccccc} \text{J} & & \text{KJ} & & \text{J} \\ 126,85 & : & 166 & = & 40 : x \\ & & x = 52,3 \text{ g} & & \text{KJ}. \end{array}$$

5. Wieviel Zehntel-Normal-Silbernitratlösung braucht man zur Fällung von 0,2 g Kaliumjodid?

1 Molekül Kaliumjodid braucht 1 Molekül Silbernitrat.

Zehntel-Normal-Silbernitratlösung		Silbernitrat
1000 ccm	enthalten	16,997
1 ccm	enthält	0,016997
		Kaliumjodid
1 ccm	fällt	0,0166 g

0,2 g Kaliumjodid brauchen:

$$\begin{array}{ccccc} \text{KJ} & & \text{ccm} & & \text{KJ} \\ 0,0166 & : & 1 & = & 0,2 : x \end{array}$$

$$x = 12,05 \text{ ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung.}$$

Das Arzneibuch läßt 13 ccm dieser Lösung verwenden, weil es eine geringe Menge Kaliumchlorid oder Kaliumbromid im Kaliumjodid zuläßt. Enthält nämlich das Kaliumjodid Kaliumchlorid und Kaliumbromid, so braucht es etwas mehr Silbernitrat zur Fällung, als reines Salz, weil das Kaliumchlorid und Kaliumbromid ein viel niedrigeres Molekulargewicht besitzen als das Kaliumjodid.

### Kalium sulfuratum.

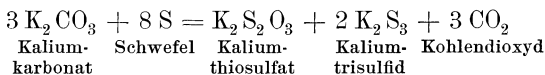
*Hepar sulfuris. Schwefelleber, Kalischwefelleber.*

Es besteht im wesentlichen aus Kaliumtrisulfat<sup>1)</sup> und Kaliumthiosulfat.

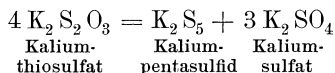
**Darstellung.** 50 g Schwefel mische man mit 100 g Pottasche, bringe das Gemisch in ein eisernes, nicht emailliertes Gefäß, das

nur zur Hälfte damit angefüllt sein darf und erhitzte dasselbe in einem Windofen nicht zu stark, nachdem man einen Deckel auf das Gefäß gesetzt hat. Die Masse soll beim Erhitzen nicht dünnflüssig, sondern nur zähflüssig werden. Das Erhitzen setze man, unter bisweiligem Umrühren mit einem eisernen Spatel, so lange fort, bis sich keine Kohlensäurebläschen mehr auf der geschmolzenen Masse zeigen, und eine herausgenommene Probe sich ohne Abscheidung von Schwefel in Wasser löst. Der Deckel ist nach dem Umrühren stets wieder sofort aufzusetzen, damit der sich entzündete Schwefel alsbald wieder verlöscht. Man gieße sodann den Inhalt des Gefäßes auf eine eiserne Platte oder auf Stein aus, zerschlage die erstarrte, noch heiße Masse in grobe Stücke und bringe sie sogleich in gut ausgetrocknete und wohl zu verschließende Gefäße.

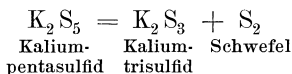
**Vorgang.** Wird Pottasche (Kaliumkarbonat) mit Schwefel mäßig bis zur Austreibung der Kohlensäure erhitzt, so bildet sich Kaliumtrisulfid und Kaliumthiosulfat.



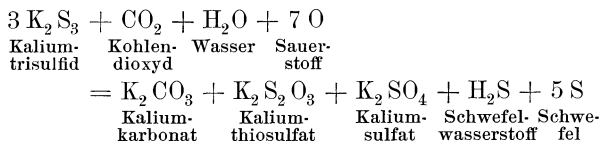
Die Schwefelleber soll vorzüglich aus Kaliumtrisulfid und Kaliumthiosulfat bestehen. Erhitzt man zu stark, so daß die Masse dünnflüssig wird, so verwandelt sich das Kaliumthiosulfat in Kaliumpentasulfid und Kaliumsulfat.



Das Kaliumpentasulfid zersetzt sich aber bei der hohen Temperatur in Kaliumtrisulfid und Schwefel, welch letzterer verbrennt.



**Aufbewahrung.** Die Schwefelleber muß in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, indem sie bei Zutritt von Luft unter Aufnahme von Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure zerlegt wird. Es entweicht hierbei Schwefelwasserstoff, Schwefel wird frei und Kaliumkarbonat, Kaliumthiosulfat und Kaliumsulfat wird gebildet.



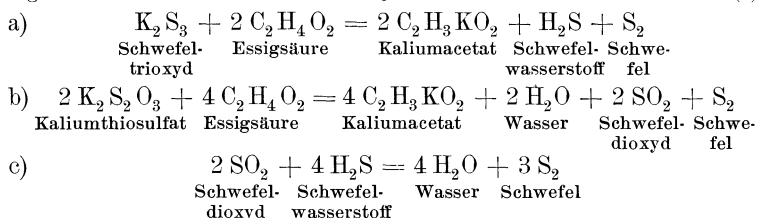
**Eigenschaften.** Die Schwefelleber stellt leberbraune, später gelbgrüne Bruchstücke dar, welche schwach nach Schwefelwasserstoff riechen, an feuchter Luft zerfließen und sich in 2 Teilen Wasser bis auf einen geringen Rückstand zu einer alkalisch reagierenden, gelbgrünen, etwas trüben Flüssigkeit lösen.

**Prüfung.**

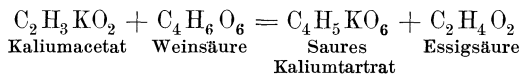
**1.** Man löse 5 g Schwefelleber in 10 g Wasser. Sie muß sich nahezu vollständig auflösen. Ein größerer Rückstand würde anzeigen, daß die Schwefelleber unter dem Einfluß der Luft eine Zersetzung erfahren. Siehe bei Aufbewahrung!

**2.** Man löse 1 g Schwefelleber in 19 g Wasser und erhitze die Lösung mit überschüssiger Essigsäure; es soll sich unter Abscheidung von Schwefel reichlich Schwefelwasserstoff entwickeln.

Das Kaliumtrisulfid bildet nämlich mit der Essigsäure Kaliumacetat, Schwefelwasserstoff und Schwefel scheidet sich ab (a). Das Kaliumthiosulfat zerfällt mit der Essigsäure in Kaliumacetat, Schwefeldioxyd und Schwefel (b). Ein Teil des Schwefelwasserstoffs zerlegt sich mit dem Schwefeldioxyd in Schwefel und Wasser (c).

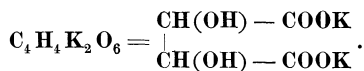


**3.** Die mit Essigsäure erhitzte wässrige Lösung gebe ein Filtrat, welches nach dem Erkalten auf Zusatz von Weinsäurelösung einen weißen, kristallinischen Niederschlag von saurem Kaliumtartrat fallen läßt.



**Kalium tartaricum.**

*Tartarus tartarizatus. Kaliumtartrat. Weinsaures Kalium.*



Molekulargewicht = 226,3.

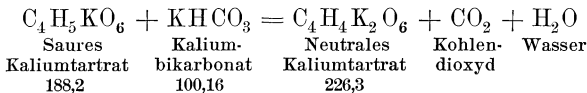
**Darstellung.** In einer Porzellanschale löse man 60 g Kaliumbikarbonat in 200 g Wasser in der Wärme auf, erhitze die Lösung

bis nahe zum Sieden, und füge dann in kleinen Portionen 112 g kalkfreien Weinstein hinzu oder so viel, daß die Flüssigkeit nur mehr schwach alkalisch reagiert, d. i. rotes Lackmuspapier nur allmählich schwach bläut. Ist dieses der Fall, so filtriere man die Flüssigkeit noch warm und dampfe das Filtrat in einer Porzellanschale im Wasser- oder schwach erhitzten Sandbade so weit ein, bis sich am Rande der Flüssigkeit kristallinische Ausscheidungen zeigen, worauf man 3 bis 4 Tage an einem kühlen Orte stehen läßt. Die ausgeschiedenen Kristalle sammle man auf einem Trichter und lasse gut abtropfen. Die Mutterlauge dampfe man auf dem Wasser- oder Sandbade auf etwa  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens ein und stelle wieder zur Kristallisation beiseite. Die vereinigten Kristalle trockne man bei gelinder Wärme. Die Ausbeute beträgt etwa 120 g.

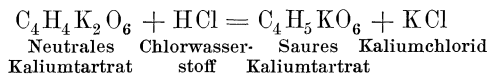
Um aus der letzten Mutterlauge, aus der sich nur mehr gefärbte Kristalle ausscheiden, den Weinstein wieder zu gewinnen, verdünne man mit Wasser, filtriere und setze dem Filtrate so lange verdünnte reine Salzsäure zu, als sich Weinstein niederschlägt den man auf einem Filter sammelt, auswäscht und trocknet.

**Vorgang.** Die Weinsäure,  $C_4H_6O_6$ , ist eine zweibasische Säure, da sie zwei durch Metall vertretbare Wasserstoffatome besitzt. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, nämlich neutrale und saure. So ist der Weinstein saures Kaliumtartrat, in welchem nur 1 Wasserstoffatom der Weinsäure durch Kalium vertreten ist. Im neutralen Kaliumtartrat aber sind beide Wasserstoffe durch Kalium vertreten.

Wird eine Lösung von Kaliumbikarbonat mit Weinstein gesättigt, so wird das zweite, durch Metall vertretbare Wasserstoffatom des sauren Kaliumtartrats, durch Kalium vertreten, und es entsteht neutrales Kaliumtartrat unter Freiwerden von Kohlendioxyd.



Wird die letzte Mutterlauge mit Salzsäure versetzt, so scheidet saures Kaliumtartrat aus, und Kaliumchlorid geht in Lösung.

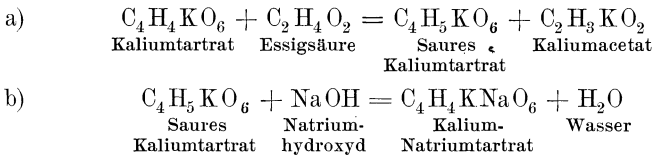


**Aufbewahrung.** Da das Kaliumtartrat aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, ohne aber zu zerfließen, so muß dasselbe in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt werden.



**Eigenschaften.** Das Kaliumtartrat stellt farblose, durchscheinende, luftbeständige Kristalle dar, die in 0,7 Teilen Wasser, in Weingeist aber nur wenig löslich sind, beim Erhitzen unter Entwicklung von Karamelgeruch verkohlen und dann einen alkalisch reagierenden, die Flamme violett färbenden Rückstand von Kaliumkarbonat hinterlassen.

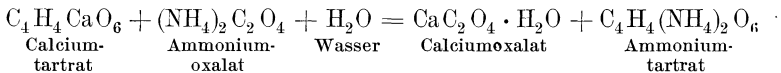
Wird 1 g Kaliumtartrat in 5 g Wasser gelöst und die Lösung mit verdünnter Essigsäure geschüttelt, so scheidet sich ein weißer kristallinischer Niederschlag von saurem Kaliumtartrat aus (a). Derselbe löst sich in Natronlauge wieder auf, indem sich Kalium-Natriumtartrat bildet (b).



### Prüfung.

**1.** Man löse 1 g des Salzes in 10 ccm Wasser und schüttele die Lösung mit 5 ccm verdünnter Essigsäure; es scheidet sich saures Kaliumtartrat aus. (Siehe bei den Eigenschaften!) Die von dem ausgeschiedenen Kristallmehl durch Abgießen getrennte Flüssigkeit verdünne mit gleich viel Wasser und setze 8 Tropfen Ammoniumoxalatlösung zu. Es darf innerhalb 1 Minute keine Veränderung eintreten.

Enthält das Präparat mehr als Spuren von Calciumtartrat, so entsteht auf Zusatz von Ammoniumoxalat innerhalb 1 Minute eine weiße Fällung von Calciumoxalat.



**2.** Man löse 3 g Kaliumtartrat in 57 g Wasser. Die Lösung darf rotes Lackmuspapier nicht blau färben, was der Fall wäre, wenn das Präparat Kaliumkarbonat enthielte.

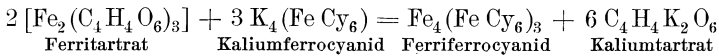
a) Je 10 ccm der Lösung versetze man

a) mit der doppelten Menge Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung eintreten. Eine dunkle Fällung würde Metalle (Kupfer, Blei) anzeigen, welche als Metallsulfide gefällt werden;

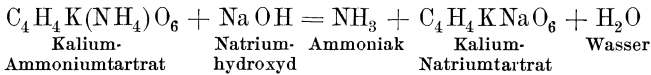
β) mit Salpetersäure und entferne das ausgeschiedene Kristallmehl durch Filtrieren. Es scheidet sich saures Kaliumtartrat aus,

ganz analog wie beim Versetzen mit Essigsäure (siehe oben). Das Filtrat darf durch Baryumnitratlösung nicht verändert und durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden. Baryumnitrat erzeugt bei Gegenwart von Kaliumsulfat eine weiße Fällung von Baryumsulfat, Silbernitrat bei Gegenwart von Kaliumchlorid eine solche von Silberchlorid.

b) 20 ccm obiger wässriger Lösung versetze man mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung. Es darf keine blaue Fällung entstehen. Bei Gegenwart von Eisen entstände eine blaue Fällung von Ferri-ferrocyanid (Berlinerblau).



3. Man erwärme einige zerriebene Kristalle mit Natronlauge; es darf kein Geruch nach Ammoniak auftreten. Es würde dieses die Gegenwart einer Ammoniumverbindung wie Kalium-Ammoniumtartrat anzeigen.



### Stöchiometrische Berechnungen.

Molekulargewicht des Kaliumbikarbonats = 100,16.

Molekulargewicht des sauren Kaliumtartrats = 188,2.

Molekulargewicht des Kaliumtartrats = 226,3.

1. Wieviel saures Kaliumtartrat brauchen 60 g Kaliumbikarbonat zur Sättigung?

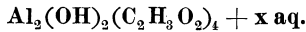
1 Molekül Kaliumbikarbonat braucht 1 Molekül saures Kaliumtartrat.

$$\begin{array}{ccc} \text{KHCO}_3 & \text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6 & \text{KHCO}_3 \\ 100,16 & : & 188,2 = 60 : x \\ & & x = 112,7 \text{ g C}_4\text{H}_5\text{KO}_6. \end{array}$$

2. Wieviel neutrales Kaliumtartrat liefern 112 g saures Kaliumtartrat?

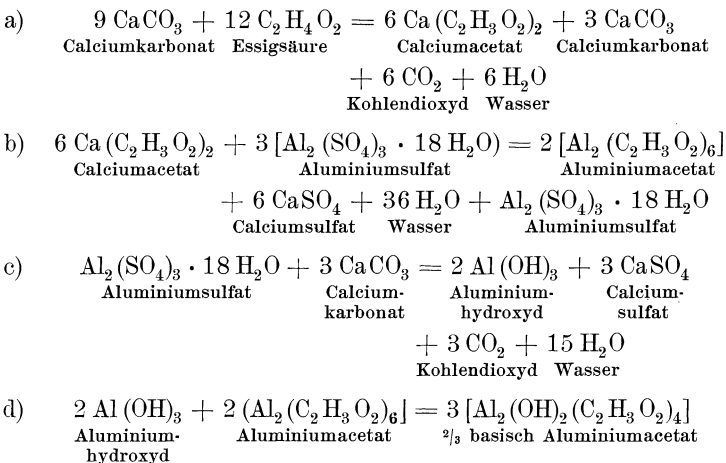
1 Molekül saures Kaliumtartrat entspricht 1 Molekül neutrales Kaliumtartrat.

$$\begin{array}{ccc} \text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6 & \text{C}_4\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_6 & \text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6 \\ 188,2 & : & 226,3 = 112 : x \\ & & x = 134,6 \text{ g C}_4\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_6. \end{array}$$

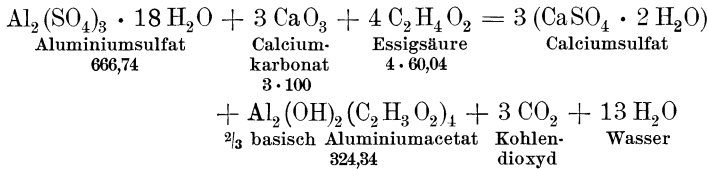
**Liquor Aluminium acetici.***Essigsäure Tonerdelösung. Aluminiumacetatlösung.*

**Darstellung.** 120 g Aluminiumsulfat löse man in 320 g kaltem Wasser in einem geräumigen Glase, das nur  $\frac{2}{3}$  damit angefüllt sein darf, füge 144 g verdünnte Essigsäure zu und trage in diese Flüssigkeit portionenweise unter beständigem Umrühren 52 g Calciumcarbonat, das mit 80 g Wasser angerührt wurde, ein. Die Mischung lasse man 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur unter bisweiligem Umrühren stehen, worauf man den Niederschlag auf ein leinenes Koliertuch bringt und stark auspreßt, ohne denselben auszuwaschen. Die kolierte Flüssigkeit lasse man einige Tage an einem kühlen Orte stehen und filtriere.

**Vorgang.** Kommt Essigsäure und Calciumcarbonat im vorgeschriebenen Verhältnis zusammen, so vermag erstere nur  $\frac{2}{3}$  des Calciumcarbonats in Calciumacetat zu verwandeln, wobei Kohlendioxyd entweicht (a). Das Calciumacetat setzt sich mit  $\frac{2}{3}$  des Aluminiumsulfats um in unlösliches Calciumsulfat und lösliches Aluminiumacetat (b). Das letzte Drittel Aluminiumsulfat wird durch das unzersetzte Drittel Calciumcarbonat in Calciumsulfat und Aluminiumhydroxyd umgesetzt unter Entweichen von Kohlendioxyd (c). Das Aluminiumacetat und Aluminiumhydroxyd verbinden sich zu löslichem  $\frac{2}{3}$  basisch Aluminiumacetat (d), welches im Liquor gelöst ist.



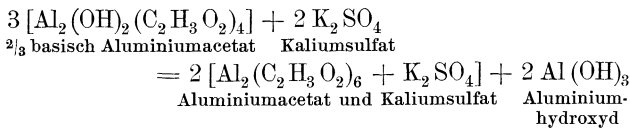
Der chemische Vorgang läßt sich auch durch eine Gleichung veranschaulichen:



Bei der Darstellung des Liquors muß jede Erwärmung vermieden werden, welche zur Bildung von unlöslichem  $\frac{1}{3}$  basisch Aluminiumacetat,  $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , Veranlassung gäbe.

**Aufbewahrung.** Der Liquor muß an einem kühlen Orte aufbewahrt werden, um die Bildung und Ausscheidung von  $\frac{1}{3}$  basisch Aluminiumacetat möglichst zu vermeiden.

**Eigenschaften.** Der Liquor stellt eine klare, farblose Flüssigkeit von 1,044 bis 1,048 spezifischem Gewichte dar, welche in 100 Teilen 7,5 bis 8 Teile basisches Aluminiumacetat enthält. Sie riecht schwach nach Essigsäure, reagiert sauer und besitzt einen süßlich zusammenziehenden Geschmack. Sie gerinnt beim Erhitzen im Wasserbade nach Zusatz von 0,02 Teilen Kaliumsulfat, indem sich Aluminiumhydroxyd ausscheidet und eine Verbindung von neutralem Aluminiumacetat und Kaliumsulfat in Lösung geht. Nach dem Erkalten wird sie in kurzer Zeit wieder flüssig und klar, indem Rückbildung zu  $\frac{2}{3}$  basisch Aluminiumacetat stattfindet.



### Prüfung.

**1.** Man mische 1 ccm Aluminiumacetatlösung mit 3 ccm Zinnchlorürlösung; die Mischung soll nach Verlauf von einer Stunde dunklere Färbung nicht annehmen. Arsenverbindungen erzeugen eine dunkle Färbung, indem sich metallisches Arsen ausscheidet unter Bildung von Zinnchlorid.

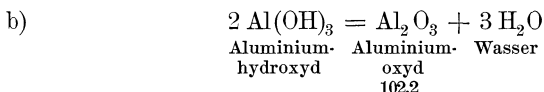
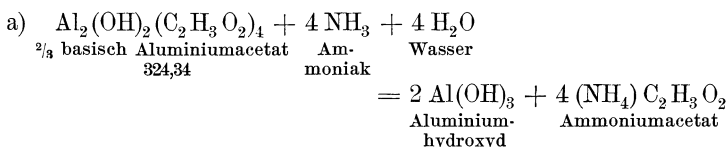
Formel siehe bei Acidum aceticum.

**2.** Man mische 10 ccm des Liquors mit 20 ccm Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung erfolgen. Eine dunkle Fällung würde Metalle, wie Kupfer, Blei, anzeigen, welche als Metallsulfide gefällt werden.

3. Man vermische 5 ccm des Liquors mit 10 ccm Weingeist; es darf sofort höchstens opalisierend getrübt werden. Ein Niederschlag würde  $\frac{1}{3}$  basisch Aluminiumacetat oder unzersetztes Aluminiumsulfat anzeigen.

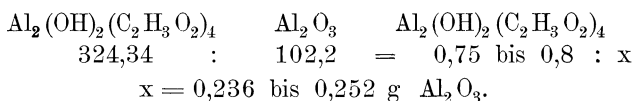
4. Man verdünne 10 ccm des Liquors mit 100 ccm Wasser, versetze mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, erwärme zur Vertreibung des Ammoniaks, filtriere, wasche den Niederschlag gut aus, trockne und glühe ihn bis zum konstanten Gewicht. Derselbe muß 0,25 bis 0,26 g betragen.

Ammoniak scheidet aus dem Liquor Aluminiumhydroxyd aus (a), welches sich nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen unter Wasserverlust in Aluminiumoxyd verwandelt (b).



1 Molekül  $\frac{2}{3}$  basisch Aluminiumacetat gibt 2 Moleküle Aluminiumhydroxyd und diese entsprechen 1 Molekül Aluminiumoxyd.

10 g des Liquors sollen 0,75 bis 0,8 g basisch Aluminiumacetat enthalten. Letztere entsprechen:



### Stöchiometrische Berechnungen.

Molekulargewicht des Calciumkarbonats = 100.

Molekulargewicht der Essigsäure = 60,04.

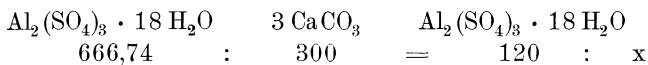
Molekulargewicht des Aluminiumsulfats = 666,74.

Molekulargewicht des Aluminiumoxyds = 102,2.

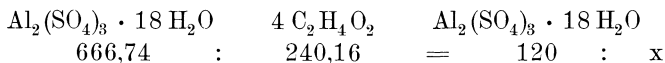
Molekulargewicht des  $\frac{2}{3}$  basisch Aluminiumacetat = 324,34.

1. Wieviel Calciumkarbonat und 30 prozentige Essigsäure brauchen 120 g Aluminiumsulfat zur Bildung von  $\frac{2}{3}$  basisch Aluminiumacetat?

1 Molekül Aluminiumsulfat braucht 3 Moleküle Calciumkarbonat und 4 Moleküle Essigsäure:



$$x = 54 \text{ g CaCO}_3.$$



$$x = 43,2 \text{ g C}_2\text{H}_4\text{O}_2.$$

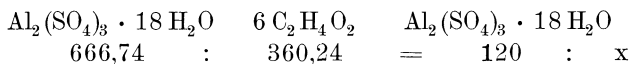
Diese Menge Essigsäure entspricht 30 prozentiger Essigsäure:

$$30 : 100 = 43,2 : x$$

$$x = 144 \text{ g.}$$

**2.** Welch basisch essigsäures Salz des Aluminiums kann sich bilden, wenn zu 120 g Aluminiumsulfat 144 g 30prozentige Essigsäure verwendet wird?

1 Molekül Aluminiumsulfat braucht 6 Moleküle Essigsäure zur Bildung von neutralem Aluminiumacetat. 120 g Aluminiumsulfat brauchen:



$$x = 64,8 \text{ g C}_2\text{H}_4\text{O}_2.$$

Diese Menge Essigsäure entspricht 30 prozentiger Essigsäure:

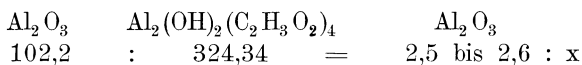
$$30 : 100 = 64,8 : x$$

$$x = 216 \text{ g.}$$

Nachdem für 120 g Aluminiumsulfat nur 144 g 30prozentige Essigsäure verwendet wurde, so fehlen zur Bildung des neutralen Aluminiumacetats  $216 - 144 = 72 \text{ g}$ , d. i. ein Drittel Essigsäure. Es kann sich daher nur  $\frac{2}{3}$  basisch Aluminiumacetat bilden.

**3.** Wieviel Prozent  $\frac{2}{3}$  basisch Aluminiumacetat enthält der Liquor, wenn 10 g desselben 0,25 bis 0,26 g Aluminiumoxyd geben? 100 g des Liquors geben 2,5 bis 2,6 g Aluminiumoxyd.

1 Molekül Aluminiumoxyd entspricht 1 Molekül  $\frac{2}{3}$  basisch Aluminiumacetat. 2,5 bis 2,6 g Aluminiumoxyd entsprechen:

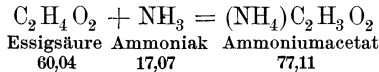


$$x = 7,9 \text{ bis } 8,2 \text{ g Al}_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4.$$

**Liquor Ammonii acetici.***Liquor s. Spiritus Mindereri. Ammoniumacetatlösung.**Essigsäure Ammoniumflüssigkeit.*

**Darstellung.** 200 g Ammoniakflüssigkeit bringe man in einen Glaskolben und füge in kleinen Portionen 240 g verdünnte Essigsäure hinzu mit der Vorsicht, daß sich die Flüssigkeit nicht zu stark erhitzt. Sollte letzteres der Fall sein, so kühle man das Gefäß ab. Man bringe hierauf die Flüssigkeit in eine Porzellanschale, erhitze zum Sieden und lasse einige Minuten sieden. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, wird dieselbe etwas sauer reagieren. Man füge daher noch so viel Ammoniakflüssigkeit (etwa 3 bis 4 g) hinzu, bis Neutralisation eingetreten oder empfindliches blaues Lackmuspapier nur mehr sehr schwach gerötet wird. Man filtriere und verdünne mit der erforderlichen Menge Wasser auf ein spezifisches Gewicht von 1,032 bis 1,034.

**Vorgang.** Wird Ammoniakflüssigkeit mit Essigsäure neutralisiert, so bildet sich Ammoniumacetat.



Das Kochen der Flüssigkeit bezweckt die Verjagung der empyreumatischen Stoffe, welche meist in der Ammoniakflüssigkeit oder Essigsäure als Verunreinigung enthalten sind.

**Aufbewahrung.** Der Liquor soll in möglichst vollgefüllten Gefäßen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden, weil er Neigung besitzt, saure Reaktion anzunehmen.

**Eigenschaften.** Der Liquor stellt eine klare, farblose, vollkommen flüchtige, neutrale oder kaum saure Flüssigkeit dar, welche in 100 Teilen 15 Teile Ammoniumacetat enthält.

**Prüfung.**

**1.** Man tauche rotes und blaues Lackmuspapier in den Liquor. Beide Farben sollen unverändert bleiben oder es darf das blaue Papier nur schwach gerötet werden.

**2.** Je 10 ccm des Liquors versetze man

a) mit 20 ccm Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung stattfinden. Metalle, wie Kupfer, Blei, erzeugen eine dunkle, Zink eine weiße Fällung von Metallsulfid;

b) mit Baryumnitratlösung; er darf nicht getrübt werden. Bei Gegenwart eines Sulfats entsteht eine weiße Fällung von Baryumsulfat;

c) mit einigen Tropfen Salpetersäure und mit Silbernitratlösung. Es darf nur eine opalisierende Trübung entstehen. Ein Gehalt an Chloriden erzeugt eine weiße Fällung von Silberchlorid.

### Stöchiometrische Berechnungen.

Molekulargewicht des Ammoniaks = 17,07.

Molekulargewicht der Essigsäure = 60,04.

Molekulargewicht des Ammoniumacetats = 77,11.

1. Wieviel 30 prozentige Essigsäure ist zur Neutralisation von 200 g Ammoniakflüssigkeit nötig?

200 g Ammoniakflüssigkeit enthalten 20 g Ammoniak.

1 Molekül Ammoniak braucht 1 Molekül Essigsäure.

$$\begin{array}{ccc} \text{NH}_3 & \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 & \text{NH}_3 \\ 17,07 & : & 60,04 = 20 : x \\ x = 70,3 & \text{g} & \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2. \end{array}$$

Diese Menge Essigsäure entspricht 30 prozentiger Essigsäure:

$$\begin{array}{l} 30 : 100 = 70,3 : x \\ x = 234,3 \text{ g.} \end{array}$$

2. Wieviel Ammoniumacetat geben 200 g Ammoniakflüssigkeit, und wieviel erhält man Ammoniumacetatflüssigkeit, wenn in derselben 15 Prozent Ammoniumacetat enthalten sind?

200 g Ammoniakflüssigkeit enthalten 20 g Ammoniak.

1 Molekül Ammoniak entspricht 1 Molekül Ammoniumacetat.

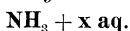
$$\begin{array}{ccc} \text{NH}_3 & (\text{NH}_4)\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 & \text{NH}_3 \\ 17,07 & : & 77,11 = 20 : x \\ x = 90,3 & \text{g} & (\text{NH}_4)\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2. \end{array}$$

Das Gewicht der Ammoniumacetatlösung beträgt:

$$\begin{array}{l} 15 : 100 = 90,3 : x \\ x = 604 \text{ g.} \end{array}$$

### Liquor Ammonii caustici.

*Ammoniakflüssigkeit. Salmiakgeist.*



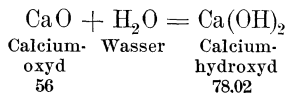
**Darstellung.** Auf einen 2 Liter fassenden Kolben setze man einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, durch dessen eine Öffnung eine Weltersche Sicherheitsröhre, durch dessen andere eine



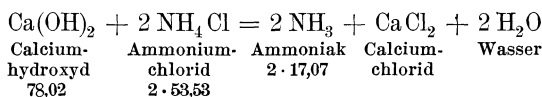
rechtwinklig gebogene Glasröhre eingefügt ist. Letztere verbinde man mittels eines Kautschukschlauches mit einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre, welche in eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche eingepaßt ist und unter Wasser mündet. Aus der Waschflasche führe man eine Glasröhre in die Vorlage, in welcher sich 400 g Wasser befinden und welche gut abgekühlt werden kann. Die Glasröhre muß bis auf den Boden der Vorlage reichen. (Abbildung des Apparates siehe bei Acidum hydrochloricum. Die Glasröhre muß aber in diesem Falle bis nahe an den Boden der Vorlage reichen.) Ist der Apparat so vorbereitet, so überzeuge man sich, ob derselbe luftdicht schließt. Zu diesem Zwecke blase man in die Sicherheitsröhre, wodurch das Wasser in der Waschflasche und in der Vorlage in den Glasröhren emporsteigt, und verschließe sofort die Öffnung der Sicherheitsröhre mit der Hand. Das Wasser muß nun in den Glasröhren stehen bleiben und darf nicht zurücksinken.

Man übergieße nun in einer Schale 240 g Ätzkalk mit 80 g Wasser, wodurch der Ätzkalk zu einem staubigen Pulver zerfällt. Dieses mische man mit 200 g Ammoniumchlorid und bringe das Gemisch in den Kolben. Man füge etwa 400 g kaltes Wasser hinzu und rühre mit einem Holzstab gut um. Der Kolben darf kaum die Hälfte angefüllt sein. Man setze sodann den Kolben auf ein Sandbad, umgebe ihn über die Höhe des Inhalts mit Sand, verbinde ihn mit dem übrigen Teile des Apparats und erhitze anfangs gelinde, gegen das Ende der Operation stärker. Sollte der Inhalt des Kolbens schäumen, so gieße man etwas Wasser durch die Sicherheitsröhre. Wenn sich in der Waschflasche keine Bläschen mehr zeigen, so hebe man die Verbindung der beiden Glasröhren durch Lüften des Kautschukschlauches auf und gieße in den Kolben warmes Wasser, damit der Inhalt des Kolbens beim Erkalten nicht zu einer Masse erstarrt und so ein Zerreißen des Kolbens veranlaßt. Das vorgeschlagene, mit Ammoniak gesättigte Wasser bringe man nach dem Erkalten mit Wasser auf das spezifische Gewicht von 0,96.

**Vorgang.** Wird Ätzkalk (Calciumoxyd) mit Wasser übergossen, so entsteht unter starker Erwärmung Calciumhydroxyd.



Wird Calciumhydroxyd mit Ammoniumchlorid und Wasser erwärmt, so wird Ammoniak frei und Calciumchlorid gebildet.



Das Ammoniak wird vom Wasser begierig absorbiert und es findet dabei Erwärmung statt.

Um den Ammoniakliquor auf das spezifische Gewicht von 0,96 = 10 Prozent Ammoniak zu bringen, bestimme man dessen spezifisches Gewicht und aus einer Tabelle den diesem entsprechenden Prozentgehalt an Ammoniak. Man multipliziere sodann diesen Prozentgehalt mit der Menge des zu verdünnenden Liquors und dividiere das Produkt mit 10. Man erhält sodann das Gewicht, bis zu welchem der Liquor mit Wasser zu verdünnen ist, damit er 10 Prozent Ammoniak enthält. Hat man z. B. 500 g Ammoniakliquor mit einem spezifischen Gewicht von 0,931, entsprechend 18 Prozent Ammoniak, zu verdünnen, so sollte derselbe  $\frac{18 \cdot 500}{10}$

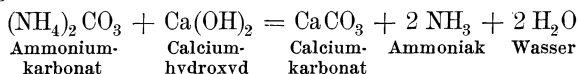
= 900 g wiegen, damit er 10prozentig ist. Derselbe ist daher noch mit 900 — 500 = 400 g Wasser zu verdünnen.

**Aufbewahrung.** Da die Ammoniakflüssigkeit aus der Luft Kohlensäure anzieht und Korkstopfen zerstört werden, so ist dieselbe in gut verschlossenen, mit Glasstopfen versehenen Gläsern an einem kühlen Orte aufzubewahren.

**Eigenschaften.** Die Ammoniakflüssigkeit stellt eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigentümlich stechendem Geruche und stark alkalischer Reaktion dar. Ammoniakflüssigkeit bildet beim Annähern von Salzsäure weiße Nebel von Ammoniumchlorid,  $\text{NH}_4 \text{Cl}$ . 100 Teile enthalten 10 Teile Ammoniak. Spezifisches Gewicht: 0,960.

#### Prüfung.

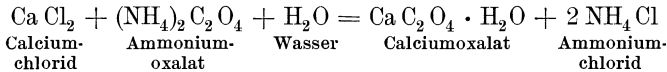
1. Man mische die Flüssigkeit mit 4 Raumteilen Kalkwasser; es darf nach einstündigem Stehen im verschlossenen Gefäße höchstens schwache Trübung entstehen. Ammoniumkarbonat erzeugt eine Trübung von Calciumkarbonat unter Freiwerden von Ammoniak.



2. Man verdünne 10 ccm des Liquors mit 20 ccm Wasser und versetze

a) mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung entstehen; bei Gegenwart von Metallen entsteht eine Fällung von Metallsulfiden;

b) mit Ammoniumoxalatlösung; es darf keine Trübung entstehen. Calciumverbindungen geben eine weiße Fällung von Calciumoxalat.



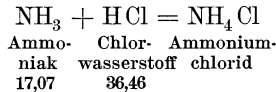
**3.** Man übersättige 20 ccm des Liquors mit Essigsäure, wobei Ammoniumacetat entsteht. Man versetze

a) mit Baryumnitratlösung; es darf keine Veränderung entstehen. Ammoniumsulfat erzeugt eine weiße Fällung von Baryumsulfat;

b) mit Silbernitratlösung nach Zusatz von Salpetersäure; es darf nur opalisierende Trübung entstehen. Ammoniumchlorid erzeugt eine weiße Fällung von Silberchlorid.

**4.** Man übersättige 2 g des Liquors mit Salpetersäure, wobei Ammoniumnitrat entsteht. Verdampft man zur Trockne, so hinterbleibt ein weißer Rückstand, der bei höherer Temperatur vollständig flüchtig ist. Ist der Verdampfungsrückstand rot bis braun, so sind Teerbestandteile (Kreolin, Pyridin u. s. w.) vorhanden. Ist der Rückstand beim Erhitzen nicht vollkommen flüchtig, so sind anorganische Salze zugegen.

**5.** Man neutralisiere 5 ccm Ammoniakflüssigkeit mit Normal-Salzsäure unter Anwendung von Lackmustinktur oder Methylorange-lösung als Indikator. Man titriere in ersterem Falle bis zur violetten, im letzteren bis zur rosenroten Färbung. Man soll hierzu 28 bis 28,2 ccm Normal-Salzsäure gebrauchen. Es bildet sich Ammoniumchlorid.



1 Molekül Ammoniak braucht 1 Molekül Chlorwasserstoff zur Sättigung.

Normal-Salzsäure	Chlorwasserstoff
1000 ccm	enthalten 36,46 g
1 ccm	enthält 0,03646 g
	Ammoniak
1 ccm	sättigt 0,01707 g
28 ccm	sättigen $28 \times 0,01707 = 0,47796$ g
28,2 ccm	sättigen $28,2 \times 0,01707 = 0,48137$ g

5 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spezifischem Gewicht wiegen  $5 \times 0,96 = 4,8$  g. Diese enthalten obige Menge Ammoniak. In 100 g Ammoniakflüssigkeit sind enthalten:

$$\frac{0,47796 \text{ bis } 0,48137 \times 100}{4,8} = 9,958 \text{ bis } 10,03 \text{ g Ammoniak.}$$

### Stöchiometrische Berechnungen.

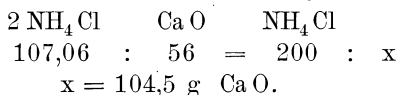
Molekulargewicht des Calciumoxyds = 56.

Molekulargewicht des Ammoniumchlorids = 53,53.

Molekulargewicht des Ammoniaks = 17,07.

1. Wieviel Calciumoxyd ist zur Zersetzung von 200 g Ammoniumchlorid nötig?

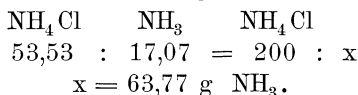
2 Moleküle Ammoniumchlorid brauchen 1 Molekül Calciumhydroxyd, entsprechend 1 Molekül Calciumoxyd.



In der Praxis verwendet man weit mehr Calciumoxyd, um das Ammoniumchlorid leichter zu zersetzen und weil das Calciumoxyd meist nicht rein ist.

2. Wieviel Ammoniak erhält man von 200 g Ammoniumchlorid?

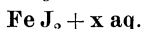
1 Molekül Ammoniumchlorid gibt 1 Molekül Ammoniak.



Nachdem die Ammoniakflüssigkeit 10 Prozent Ammoniak enthalten soll, so entspricht obige Menge Ammoniak 637,7 g Ammoniakflüssigkeit. In Wirklichkeit wird man aber bei der Zersetzung von 200 g Ammoniumchlorid eine geringere Menge Ammoniakflüssigkeit erhalten, weil sich ein Teil Ammoniak bei der Darstellung verflüchtigt.

### Liquor Ferri jodati.

*Eisenjodürlösung. Ferrojodidlösung.*



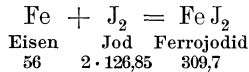
**Darstellung.** In ein Kölbchen bringe man 10 g Wasser und 8,2 g zerriebenes Jod und trage nach und nach 2,4 g gepulvertes Eisen in kleinen Portionen unter fortwährendem Umschwenken des Kölbchens ein, bis eine nahezu farblose, schwach grünliche Lösung

entstanden ist. Sollte sich die Flüssigkeit zu stark erwärmen, so tauche man das Kölbchen in kaltes Wasser ein. Man filtriere sodann durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter und bringe, wenn nötig, das Filtrat durch Nachwaschen des Filters auf 20 g. 2 Teile dieser Ferrojodidlösung entsprechen 1 Teil Ferrojodid.

Die Ferrojodidlösung ist stets frisch zu bereiten, weil sie sich an der Luft schnell unter Abscheidung von Jod in basisch Ferriodid verwandelt. Wird Ferrojodid verschrieben, so sind 2 Teile Ferrojodidlösung zu nehmen. Will man z. B. 6 g Ferrojodid erhalten, so trage man in 6 g Wasser, in welchem sich 4,92 g zerriebenes Jod befindet, überschüssiges Eisen ein und bringe das Filtrat auf 12 g. Ganz genau entspricht diese Ferrojodidlösung nicht der Hälfte Ferrojodid, weil eine geringe Menge Flüssigkeit im Filter zurückbleibt. Ist Ferrojodid in einer größeren Menge Flüssigkeit zu lösen, so läßt sich durch gutes Auswaschen des Filters alles Ferrojodid in Lösung bringen.

Will man trocknes Ferrojodid, so ist die Ferrojodidlösung in einer eisernen Schale rasch einzudampfen. Das Eindampfen darf in keiner Porzellanschale geschehen, weil in diesem Falle eine Zersetzung des Ferrojodids stattfinden würde unter Bildung von basischem Ferriodid und Freiwerden von Jod.

**Vorgang.** Kommt Jod bei Gegenwart von Wasser mit überschüssigem, gepulvertem Eisen zusammen, so geht Ferrojodid in Lösung.



Eine Mischung von Ferrojodidlösung mit Zuckersirup ist der **Sirupus Ferri jodati**. Derselbe wird dargestellt, indem man 41 Teile Jod mit 50 Teilen Wasser übergießt und in diese Mischung 12 Teile gepulvertes Eisen unter fortwährendem Umrühren und wenn nötig, unter Abkühlung nach und nach einträgt. Die entstandene grüne Lösung von Ferrojodid filtriere man in 850 Teile kalten, weißen Sirup, wasche das Filter aus und bringe das Gewicht des Sirups auf 1000 Teile. Derselbe soll farblos oder höchstens schwach gelblich sein. Er ist in ganz gefüllten, kleinen, gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren, indem er leicht Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und sich unter Bildung von basischem Ferriodid Jod ausscheidet. 100 Teile Sirup enthalten 5 Teile Ferrojodid.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Eisens = 56.

Atomgewicht des Jods = 126,85.

Molekulargewicht des Ferrojodids = 309,7.

1. Wieviel Eisen brauchen 8,2 g Jod zur Bildung von Ferrojodid?

2 Atome Jod brauchen 1 Atom Eisen.

$$\begin{array}{ccc} \text{J}_2 & \text{Fe} & \text{J} \\ 253,7 & : 56 & = 8,2 : x \\ x & = 1,8 \text{ g Fe.} & \end{array}$$

In der Praxis verwendet man einen Überschuß von Eisen.

2. Wieviel Ferrojodid erhält man von 8,2 g Jod?

2 Atome Jod entsprechen 1 Molekül Ferrojodid.

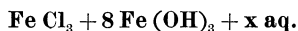
$$\begin{array}{ccc} \text{J}_2 & \text{Fe J}_2 & \text{J} \\ 253,7 & : 309,7 & = 8,2 : x \\ x & = 10 \text{ g Fe J}_2. & \end{array}$$

Diese Menge Ferrojodid ist in 20 g Ferrojodidlösung enthalten.

3. Wieviel Prozente Ferrojodid enthält der Ferrojodidsirup?

Zur Darstellung von 100 Teilen Ferrojodidsirup werden 4,1 Teile Jod verwendet. Diese entsprechen Ferrojodid:

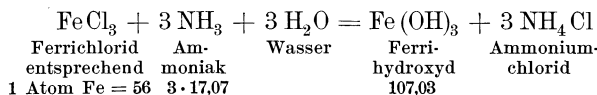
$$\begin{array}{ccc} \text{J}_2 & \text{Fe J}_2 & \text{J} \\ 253,7 & : 309,7 & = 4,1 : x \\ x & = 5 \text{ Teile Fe J}_2. & \end{array}$$

**Liquor Ferri oxychlorati.***Flüssige Eisenoxychloridlösung.*

**Darstellung.** 70 g Ferrichloridlösung verdünne man mit 320 g Wasser und trage das Gemisch unter beständigem Umrühren in eine Mischung von 70 g Ammoniakflüssigkeit und 640 g Wasser ein. Nach der Fällung muß die Flüssigkeit noch nach Ammoniak riechen. Ist letzteres nicht der Fall, so setze man noch etwas verdünnte Ammoniakflüssigkeit zu. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, gieße man die überstehende Flüssigkeit ab, rühre den Niederschlag nochmals mit kaltem Wasser an, lasse wiederum absetzen und gieße die Flüssigkeit ab. Den Niederschlag bringe man sodann

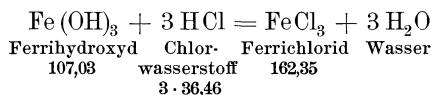
auf ein leinenes, mit Wasser angefeuchtetes Koloratorium und wasche denselben möglichst schnell, vor direktem Lichte geschützt so lange mit kaltem Wasser aus, bis eine Probe des Waschwassers mit Salpetersäure angesäuert durch Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird. Man lasse sodann die Flüssigkeit abtropfen, schlage das Koliertuch samt Inhalt in ein Filtrierpapier ein und presse anfangs sehr gelinde und sorgsam, zuletzt bei stärkerem Drucke aus, bis keine Flüssigkeit mehr abläuft. Man entferne den nun bröckeligen Niederschlag mittels einer hölzernen oder beinernen Spatel vom Koliertuch, bringe ihn in ein Glas, füge 6 g Salzsäure hinzu und lasse an einem kühlen, schattigen Orte 3 Tage lang stehen, indem man von Zeit zu Zeit umschüttelt. Nach dieser Zeit erwärme man die Flüssigkeit bis zu vollständiger Lösung auf etwa 40° und verdünne sie mit so viel Wasser, daß das spezifische Gewicht der Flüssigkeit 1,050 betrage. Die Flüssigkeit wird etwa 180 g bis 190 g betragen.

**Vorgang.** Wird Ferrichloridlösung mit Ammoniakflüssigkeit, beide gehörig verdünnt, in der Kälte zusammengebracht, so scheidet sich Ferrihydroxyd aus und Ammoniumchlorid ist in Lösung.



Damit sich bei der Fällung keine wasserärmeren Ferrihydroxyde bilden, welche in Salzsäure nicht löslich sind, muß die Fällung bei niedriger Temperatur stattfinden und ist das Auswaschen an einem vor direktem Lichte geschützten Orte vorzunehmen; auch müssen beide Flüssigkeiten bei der Fällung gehörig verdünnt sein, damit nicht durch die chemische Einwirkung Erwärmung stattfindet.

Das Ammoniumchlorid ist durch Auswaschen vom Niederschlag zu trennen. Solange noch Ammoniumchlorid im Waschwasser enthalten, entsteht auf Zusatz von Silbernitratlösung eine weiße Fällung von Silberchlorid. Wird der ausgepreßte Niederschlag mit einer kleinen Menge Salzsäure versetzt, so löst sich ein kleiner Teil des Ferrihydroxyds als Ferrichlorid auf.



Das gebildete Ferrichlorid löst den anderen Teil Ferrihydroxyd bei längerem Stehen als Ferrioxychlorid auf.

Der Liquor Ferri oxychlorati darf an Stelle von Liquor Ferri oxydati dialysati verwendet werden, weil derselbe die Verbindung von Ferrichlorid und Ferrihydroxyd in demselben Verhältnis gelöst enthält, als letzterer.

Den Liquor Ferri oxydati dialysati erhält man, indem man eine Auflösung von Ferrihydroxyd in Ferrichloridlösung in den Dialysator bringt. Es diffundiert eine gewisse Menge Ferrichlorid, während der Rest mit Ferrihydroxyd zu Ferrioxychlorid verbunden, nicht diffundiert und das gewünschte Präparat darstellt.

**Aufbewahrung.** Der Liquor muß an einem schattigen, kühlen Orte in dunkeln Gläsern aufbewahrt werden, da direktes Sonnen- oder Tageslicht das Ferrioxychlorid zersetzt und sich Ferrihydroxyd ausscheidet.

**Eigenschaften.** Das flüssige Ferrioxychlorid stellt eine braunrote, klare, geruchlose Flüssigkeit dar von wenig zusammenziehendem Geschmacke, welche in 100 Teilen nahezu 3,5 Teile Eisen enthält.

Da die Ferrichloridlösung 10 Prozent Eisen enthält, so sind in 70 g derselben 7 g Eisen enthalten. Man wird daher von 70 g Ferrichloridlösung nahezu 200 g flüssige Ferrioxychloridlösung erhalten.

**Prüfung.** Man verdünne 1 ccm des Liquors mit 19 ccm Wasser, setze hierauf 1 Tropfen Salpetersäure und 1 Tropfen Silbernitratlösung hinzu. Die Flüssigkeit muß bei durchfallendem Licht klar erscheinen.

Das in dem Präparate enthaltene Chlor des Ferrichlorids wird nämlich durch Silbernitrat nicht gefällt, wenn das Ferrichlorid an eine bestimmte Menge Ferrihydroxyd gebunden ist. Ist aber eine zu geringe Menge Ferrihydroxyd gelöst, so wird das Chlor als Silberchlorid gefällt und es entsteht eine weiße, undurchsichtige Trübung. Dasselbe ist der Fall, wenn nach Fällung des Ferrihydroxyds das Ammoniumchlorid nicht vollständig durch Auswaschen entfernt wurde.

#### **Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Eisens = 56.

Molekulargewicht des Ammoniaks = 17,07.

Molekulargewicht des Ferrihydroxyds = 107,03.

Molekulargewicht des Ferrichlorids = 162,35.

Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 36,46.

---



**1.** Wieviel 10prozentige Ammoniakflüssigkeit ist nötig, um 70 g Ferrichloridlösung zu fällen?

1 Molekül Ferrichlorid, entsprechend 1 Atom Eisen, braucht 3 Moleküle Ammoniak zur Fällung. 1 Atom Eisen entspricht daher 3 Molekülen Ammoniak.

70 g Ferrichloridlösung enthalten 7 g Eisen.

$$\begin{array}{rcccl} \text{Fe} & 3 \text{NH}_3 & \text{Fe} & & \\ 56 & 51,21 & = & 7 : x & \\ & & & x = 6,4 \text{ g NH}_3. & \end{array}$$

Diese Menge Ammoniak entspricht 64 g 10prozentiger Ammoniakflüssigkeit.

**2.** Wieviel Ferrihydroxyd geben 70 g Ferrichloridlösung, wieviel Ferrihydroxyd vermögen 6 g 25prozentige Salzsäure aufzulösen, und wieviel Ferrichlorid bildet sich dabei?

1 Molekül Ferrichlorid enthält 1 Atom Eisen und entspricht 1 Molekül Ferrihydroxyd.

70 g Ferrichloridlösung enthalten 7 g Eisen.

$$\begin{array}{rcccl} \text{Fe} & \text{Fe(OH)}_3 & \text{Fe} & & \\ 56 & : & 107,03 & = & 7 : x \\ & & & x = 13,38 \text{ g Fe(OH)}_3. & \end{array}$$

6 g 25prozentige Salzsäure enthalten 1,5 g Chlorwasserstoff. 3 Moleküle Chlorwasserstoff lösen 1 Molekül Ferrihydroxyd.

$$\begin{array}{rcccl} 3 \text{HCl} & \text{Fe(OH)}_3 & \text{HCl} & & \\ 109,38 & : & 107,03 & = & 1,5 : x \\ & & & x = 1,47 \text{ g Fe(OH)}_3. & \end{array}$$

1 Molekül Ferrihydroxyd entspricht 1 Molekül Ferrichlorid.

$$\begin{array}{rcccl} \text{Fe(OH)}_3 & \text{FeCl}_3 & \text{Fe(OH)}_3 & & \\ 107,03 & : & 162,35 & = & 1,47 : x \\ & & & x = 2,23 \text{ g FeCl}_3. & \end{array}$$

70 g Ferrichloridlösung geben 13,38 g Ferrihydroxyd. Von diesen werden 1,47 g von 6 g Salzsäure zu 2,23 g Ferrichlorid gelöst.

**3.** Welche chemische Formel besitzt das Ferrioxychlorid?

Nachdem von den 13,38 g Ferrihydroxyd 1,47 g von der Salzsäure zu 2,23 g Ferrichlorid gelöst werden, so sind in der Verbindung noch:

13,38 — 1,47 = 11,91 g Ferrihydroxyd  
enthalten. Das Gewicht des gebildeten Ferrioxychlorids beträgt:

11,91 + 2,23 = 14,14 g. Die prozentige Zusammensetzung des Ferrioxychlorids berechnet sich:

$$\begin{array}{l} \text{FeCl}_3 \\ 14,14 \quad : \quad 2,23 \quad = \quad 100 \quad : \quad x \\ x = 15,77 \text{ Prozent FeCl}_3. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Fe(OH)}_3 \\ 14,14 \quad : \quad 11,91 \quad = \quad 100 \quad : \quad x \\ x = 84,23 \text{ Prozent Fe(OH)}_3. \end{array}$$

Dividiert man die prozentige Zusammensetzung mit den entsprechenden Molekulargewichten, so erhält man die Quotienten:

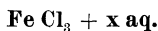
$$\begin{array}{l} \text{FeCl}_3 = \frac{15,77}{162,35} = 0,097 \\ \text{Fe(OH)}_3 = \frac{84,23}{107,03} = 0,787 \end{array}$$

Die Quotienten verhalten sich nahezu wie 1 : 8 und dem Ferrioxychlorid kommt daher die Formel  $\text{FeCl}_3 + 8 \text{Fe(OH)}_3$  zu.

### **Liquor Ferri sesquichlorati.**

*Ferrum sesquichloratum solutum. Ferrichloridlösung.*

*Eisenchloridlösung.*



**Darstellung.** 50 g dünnen Eisendraht reibe man mit Fließpapier ab, um das anhängende Fett zu entfernen, zerschneide ihn in kleine Stücke; bringe sie unter Vermeidung eines Verlustes in einen geräumigen Kolben und übergieße sie mit 200 g Salzsäure, worauf man im Wasserbade erwärmt, bis sich nur mehr wenige Gasbläschen an der Oberfläche der Flüssigkeit zeigen. Die Öffnung des Kolbens verschließe man mit einem Glasrichter. Die Operation ist am besten im Freien vorzunehmen, da das sich entwickelnde Wasserstoffgas sehr übelriechend und meist auch giftig ist. Wenn sich keine Gasbläschen mehr entwickeln, filtriere die warme Lösung durch ein tariertes Filter, welches man mit Wasser angefeuchtet hat. Man bringe auch alles ungelöste Eisen auf das Filter, indem man es mit warmem Wasser aus dem Kolben spült, und wasche es mit warmem Wasser mittels einer Spritzflasche gut ab. Das Filter samt dem Inhalt wird getrocknet und gewogen. Man erfährt auf diese Weise das Gewicht des nicht gelösten Eisens, und wenn

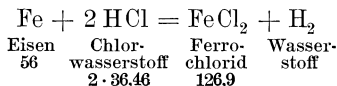
man dieses von 50 in Abzug bringt, das Gewicht des Eisens, welches von der Salzsäure gelöst wurde.

Auf je 100 Teile aufgelösten Eisens füge man 260 Teile Salzsäure und 135 Teile Salpetersäure zur Eisenlösung zu. Haben sich z. B. von den 50 g Eisen 35 g aufgelöst, so müssen  $\frac{260 \cdot 35}{100} = 93$  g Salzsäure und  $\frac{135 \cdot 35}{100} = 47,25$  g Salpetersäure zugesetzt werden.

Nachdem man die Säuren der Eisenlösung zugefügt, erhitze man den Kolben, der nicht ganz bis zur Hälfte seines Raumes mit der Flüssigkeit angefüllt sein darf, im Wasserbade so lange, bis die Flüssigkeit eine rötlichbraune Farbe angenommen hat und ein Tropfen derselben in einer sehr verdünnten Kaliumferricyanidlösung keinen blauen Niederschlag, sondern nur mehr eine braune Färbung hervorbringt. Die Kristalle des Kaliumferricyanids sind, bevor man sie auflöst, mit Wasser abzuspielen.

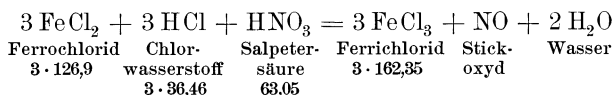
Man bringe nun die Flüssigkeit in eine tarierte Porzellanschale und dampfe auf dem Wasserbade so weit ein, bis das Gewicht des Rückstands auf je 100 g aufgelösten Eisens 483 g beträgt. Enthält z. B. die Flüssigkeit 35 g Eisen gelöst, so muß der Verdampfungsrückstand  $\frac{35 \cdot 483}{100} = 169$  g betragen. Man verdünne wiederum mit Wasser und verdampfe nochmals auf das frühere Gewicht. Dieses Verdünnen und Abdampfen der Flüssigkeit wiederhole man so oft, bis alle Salpetersäure und salpetrige Säure und auch die etwa überschüssig vorhandene Salzsäure entfernt ist. Um zu erkennen, ob alle Salpetersäure verjagt ist, vermische man etwa 10 Tropfen der Eisenlösung mit 2 ccm Wasser, setze Ammoniakflüssigkeit im Überschusse zu, filtriere, menge 2 ccm des Filtrats mit 2 ccm Schwefelsäure und schichte 1 ccm Ferrosulfatlösung darüber. Es darf sich zwischen beiden Flüssigkeiten keine braune Zone zeigen. Ist dieses der Fall, so verdünne man die Ferrichloridlösung mit so viel Wasser, daß ihr Gewicht das Zehnfache von dem darin aufgelösten Eisen beträgt. Haben sich z. B. 35 g Eisen aufgelöst, so muß das Gewicht der Ferrichloridlösung 350 g betragen.

**Vorgang.** Wird Eisen in Salzsäure aufgelöst, so bildet sich Ferrochlorid und Wasserstoff entweicht.



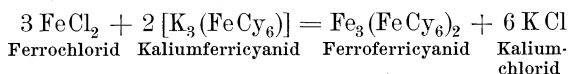
Da das Eisen chemisch gebundenen Kohlenstoff, sowie auch meist Spuren von Schwefel und Arsen enthält, so entweicht mit dem Wasserstoff auch übelriechender Kohlenwasserstoff, sowie Schwefel- und Arsenwasserstoff. Damit sich die das Eisen verunreinigenden Metalle nicht ebenfalls auflösen, wird Eisen im Überschuß mit Salzsäure zusammengebracht.

Um das Ferrochlorid in Ferrichlorid zu verwandeln, setzt man der Ferrochloridlösung eine Mischung von Salzsäure und Salpetersäure zu. Die Salpetersäure oxydiert den Wasserstoff des Chlorwasserstoffs zu Wasser und wird dadurch zu Stickoxyd, welches Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und als Stickstoffdioxyd in roten Dämpfen entweicht, während das Chlor des Chlorwasserstoffs an das Ferrochlorid tritt, damit Ferrichlorid bildend.



Die Ferrochloridlösung nimmt während des Erhitzens mit Salzsäure und Salpetersäure eine braune Färbung an, indem sich das Stickoxyd mit dem Ferrochlorid verbindet, welche Verbindung aber durch längeres Erhitzen wieder aufgehoben wird. Am Ende der Reaktion nimmt die Flüssigkeit eine rötlichbraune Farbe an.

Zur Prüfung der Ferrichloridlösung auf Ferrochlorid bringe man einen Tropfen der Eisenlösung mit einer verdünnten Kaliumferricyanidlösung zusammen. Die Kristalle des Kaliumferricyanids sind vor ihrer Lösung mit Wasser abzuspielen, weil sie durch die Einwirkung des Tageslichtes an der Oberfläche oft zu Kaliumferrocyanid reduziert sind. Solange noch Ferrochlorid zugegen, entsteht mit Kaliumferricyanidlösung ein blauer Niederschlag von Ferroferricyanid (Turnbulls Blau).

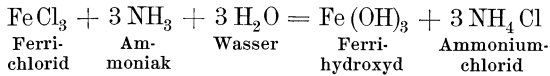


Ist alles Ferrochlorid in Ferrichlorid verwandelt, so entsteht durch Kaliumferricyanid nur mehr eine braune Färbung.

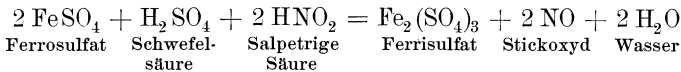
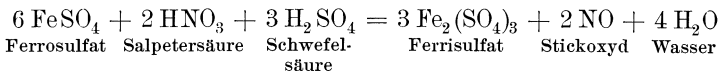
Das mehrmalige Abdampfen der Eisenlösung auf ein bestimmtes Gewicht bezweckt, die überschüssige Salzsäure sowie Salpetersäure und salpetrige Säure zu verjagen.

Um die abgedampfte Flüssigkeit auf Salpetersäure oder salpetrige Säure zu untersuchen, versetze man eine verdünnte Lösung mit über-

schüssiger Ammoniakflüssigkeit. Es scheidet sich Ferrihydroxyd aus, welches man abfiltriert, und Ammoniumchlorid ist in Lösung.

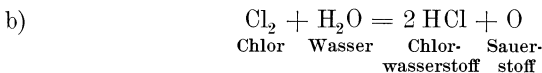
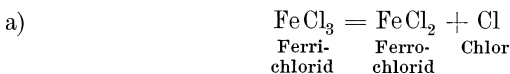


Wird das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt und auf die Mischung Ferrosulfatlösung geschichtet, so wird, wenn Salpetersäure oder salpetrige Säure zugegen ist, eine braune Zone zwischen beiden Flüssigkeiten entstehen. Die Salpetersäure oder salpetrige Säure oxydiert nämlich einen Teil des Ferrosulfats zu Ferrisulfat, wird dadurch zu Stickoxyd, und dieses verbindet sich mit einem andern Teil Ferrosulfat zu der braunen Verbindung  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$ .



Beim mehrmaligen Abdampfen der Eisenlösung zerlegt sich eine kleine Menge Ferrichlorid, indem Chlorwasserstoff entweicht und Ferrihydroxyd gebildet wird, welches sich in der Ferrichloridlösung als Ferrioxychlorid auflöst.

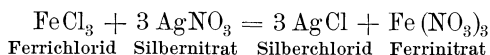
**Aufbewahrung.** Die Ferrichloridlösung muß in vor Licht geschützten Gläsern aufbewahrt werden, weil das Tageslicht auf das Ferrichlorid reduzierend einwirkt und ein Teil desselben sich in Ferrochlorid und Chlor spaltet (a). Das Chlor wirkt weiter zerlegend auf das Wasser unter Bildung von Chlorwasserstoff und Freiwerden von Sauerstoff (b).



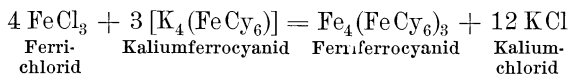
**Eigenschaften.** Die Ferrichloridlösung stellt eine klare, tief gelbbraune Flüssigkeit von 1,280 bis 1,282 spezifischem Gewichte dar, welche in 100 Teilen 10 Teile Eisen enthält.

Verdünnt man 2 ccm der Ferrichloridlösung mit ca. 20 ccm Wasser und versetzt je 10 ccm der Flüssigkeit

a) mit Silbernitratlösung, so erhält man eine weiße Fällung von Silberchlorid;

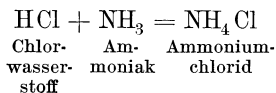


b) mit Kaliumferrocyanidlösung, so entsteht ein tief blauer Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau):

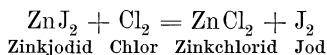


### Prüfung.

**1.** Man breite einige Tropfen auf einer Glasplatte aus und halte einen mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteten Glasstab darüber; es dürfen sich über der Flüssigkeit keine weißen Nebel bilden. Ist freie Salzsäure zugegen, so bilden sich weiße Nebel von Ammoniumchlorid.

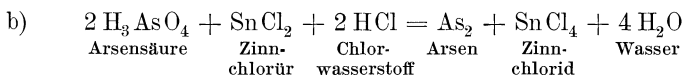
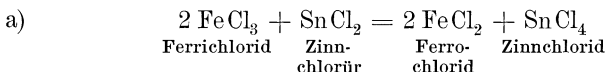


**2.** Man halte einen mit Jodzinkstärkelösung befeuchteten Papierstreifen vor die Öffnung eines Gefäßes, in welchem sich die Ferrichloridlösung befindet. Enthält die Lösung freies Chlor, so macht dieses das Jod aus dem Zinkjodid frei und ersteres vereinigt sich mit dem Stärkemehl zur blauen Jodstärke.



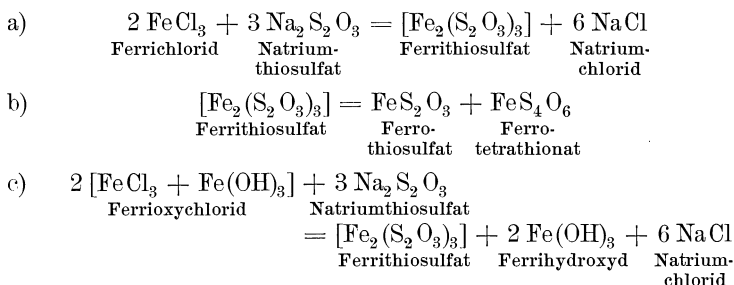
**3.** Man versetze 1 ccm der Ferrichloridlösung mit 3 ccm Zinnchlorürlösung; es darf innerhalb 1 Stunde eine Färbung nicht eintreten.

Das Ferrichlorid wird durch das Zinnchlorür zu Ferrochlorid reduziert, was man an dem Hellerwerden der Flüssigkeit erkennt (a). Ist Arsensäure zugegen, so wird diese durch das Zinnchlorür zu Arsen reduziert, das die Flüssigkeit braun färbt oder eine braune Ausscheidung bewirkt (b).

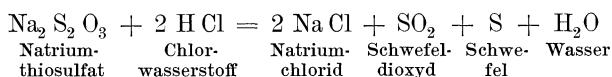


4. Man erhitzte 3 Tropfen der Ferrichloridlösung mit 10 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat-Lösung langsam zum Sieden und lasse erkalten; es sollen sich beim Erkalten einige Flöckchen von Ferrihydroxyd abscheiden.

Das Natriumthiosulfat scheidet aus dem Ferrichlorid zunächst violettes Ferrithiosulfat ab (a), welches aber beim Erhitzen in farbloses Ferrothiosulfat und Ferrotetrathionat zerfällt (b). Die in der Flüssigkeit enthaltene geringe Menge Ferrioxychlorid wird aber durch das Natriumthiosulfat in der Weise zerlegt, daß nur das in derselben enthaltene Ferrichlorid obige Zersetzung erleidet, während das Ferrihydroxyd sich in roten Flöckchen abscheidet (c).



Enthält das Präparat freie Salzsäure, so entsteht auf Zusatz von Natriumthiosulfatlösung eine milchige Trübung, indem das Natriumthiosulfat unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Schwefel zerlegt wird.



5. Man verdünne 1 g des Liquors mit 10 g Wasser, säure mit Salzsäure an und füge Kaliumferricyanidlösung hinzu. Es darf keine blaue Färbung entstehen.

Enthält das Präparat Ferrochlorid, so entsteht eine blaue Färbung von Ferroferricyanid (Turnbells Blau).

Formel siehe beim Vorgang.

6. Man verdünne 5 ccm des Liquors mit 20 ccm Wasser, versetze mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit (etwa 8 ccm) und filtriere den Niederschlag ab. Das Filtrat muß farblos sein.

Beim Übersättigen mit Ammoniakflüssigkeit scheidet sich Ferrihydroxyd aus und Ammoniumchlorid ist in Lösung.

Formel siehe beim Vorgang.

Enthält der Liquor Kupfer, so ist das Filtrat blau gefärbt, indem sich lösliches Kupferchlorid-Ammoniak,  $\text{CuCl}_2 + 4 \text{NH}_3$ , bildet.

a) 5 ccm des Filtrats verdampfe man in einem Schälchen zur Trockne und glühe den Rückstand gelinde. Da das Filtrat nur Ammoniumchlorid gelöst enthalten soll, welches beim Glühen flüchtig ist, so darf kein wägbarer Glührückstand bleiben. Ein solcher würde Alkalisalze anzeigen.

b) 2 ccm des Filtrats vermische man mit 2 ccm Schwefelsäure und schichte 1 ccm Ferrosulfatlösung darüber. Es darf zwischen beiden Flüssigkeiten keine braune Zone entstehen, was Salpetersäure oder salpetrige Säure anzeigen würde. Diese oxydieren nämlich einen Teil des Ferrosulfats zu Ferrisulfat, werden dadurch zu Stickoxyd, welches sich mit einem andern Teil Ferrosulfat zu der braunen Verbindung  $\text{FeSO}_4 + \text{NO}$  vereinigt.

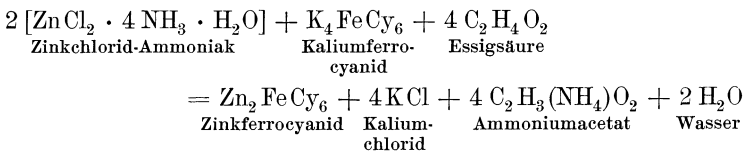
Formel siehe beim Vorgang.

c) 10 ccm des Filtrats übersättige man mit Essigsäure und versetze je 5 ccm der Flüssigkeit

$\alpha$ ) mit Baryumnitratlösung; es darf keine Veränderung entstehen. Schwefelsäure würde eine weiße Fällung von Baryumsulfat erzeugen;

$\beta$ ) mit Kaliumferrocyanidlösung, wodurch keine Veränderung entstehe.

Ist im Liquor Zinkchlorid enthalten, so wird dieses durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit gelöst, indem ein Additionsprodukt von Zinkchlorid und Ammoniak von verschiedener Zusammensetzung, wie  $\text{ZnCl}_2 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , oder  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , oder  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsteht. Wird das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und mit Kaliumferrocyanidlösung versetzt, so entsteht ein weißer Niederschlag von Zinkferrocyanid, während Kaliumchlorid und Ammoniumacetat in Lösung sind.



Bei Gegenwart von Kupfer, das sich schon durch die blaue Farbe des Filtrats verrät, entsteht durch Kaliumferrocyanidlösung eine rötliche Färbung oder Fällung von Kupferferrocyanid,  $\text{Cu}_2(\text{FeCy}_6)$ .



**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Eisens = 56.

Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 36,46.

Molekulargewicht der Salpetersäure = 63,05.

Molekulargewicht des Ferrichlorids = 162,35.

1. Wieviel Eisen vermögen 200 g 25prozentige Salzsäure aufzulösen?

200 g 25prozentige Salzsäure enthalten 50 g Chlorwasserstoff.

2 Moleküle Chlorwasserstoff vermögen 1 Atom Eisen aufzulösen.

$$\begin{array}{ccc} 2 \text{HCl} & \text{Fe} & \text{HCl} \\ 72,92 & : & 56 = 50 : x \\ x & = & 38,39 \text{ g Fe.} \end{array}$$

Das Arzneibuch läßt einen Überschuß, nämlich 50 g Eisen auf 200 g Salzsäure, verwenden, um die das Eisen verunreinigenden Metalle nicht in Auflösung zu bringen.

2. Wieviel 25prozentige Salzsäure und 25prozentige Salpetersäure braucht man, um das aus 100 g Eisen gebildete Ferrochlorid in Ferrichlorid zu verwandeln?

3 Moleküle Ferrochlorid, entsprechend 3 Atome Eisen, bedürfen 3 Moleküle Chlorwasserstoff und 1 Molekül Salpetersäure. 1 Atom Eisen entspricht daher 1 Molekül Chlorwasserstoff und 3 Atome Eisen entsprechen 1 Molekül Salpetersäure.

$$\begin{array}{ccc} \text{Fe} & \text{HCl} & \text{Fe} \\ 56 & : & 36,46 = 100 : x \\ x & = & 65,1 \text{ g HCl.} \end{array}$$

Diese Menge Chlorwasserstoff entspricht  $4 \times 65,1 = 260,4$  g 25prozentiger Salzsäure.

$$\begin{array}{ccc} 3 \text{Fe} & \text{HNO}_3 & \text{Fe} \\ 168 & : & 63,05 = 100 : x \\ x & = & 37,5 \text{ g HNO}_3. \end{array}$$

Diese Menge Salpetersäure entspricht  $4 \times 37,5 = 150$  g 25prozentiger Salpetersäure.

Das Arzneibuch läßt etwas weniger Salpetersäure hierzu verwenden, nämlich auf 100 Teile Eisen 135 Teile Salpetersäure. Es reicht diese Menge auch hin, weil ein kleiner Teil des Ferrochlorids durch den Sauerstoff der Luft mit Hilfe von Salzsäure in Ferrichlorid verwandelt wird, und auch das sich bildende Stickstoffdioxid zur Bildung von Ferrichlorid beiträgt, indem es den Wasser-

stoff des Chlorwasserstoffs oxydiert und das Chlor desselben an das Ferrochlorid tritt.

**3.** Wieviel Prozent Ferrichlorid enthält die Ferrichloridlösung?

Die Lösung soll das Zehnfache des aufgelösten Eisens betragen.

100 Teile Ferrichloridlösung enthalten demnach 10 Teile Eisen.

1 Atom Eisen entspricht 1 Molekül Ferrichlorid.

$$\begin{array}{r} \text{Fe} \qquad \text{FeCl}_3 \qquad \text{Fe} \\ 56 : 162,35 = 10 : x \\ x = 29 \text{ Teile FeCl}_3. \end{array}$$

### **Liquor Kalii acetici.**

*Kalium aceticum solutum. Liquor Terrae foliatae Tartari.*

*Kaliumacetatlösung.*



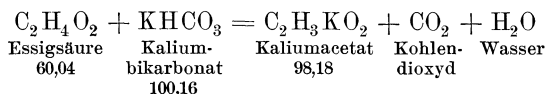
**Darstellung.** In eine geräumige Porzellanschale bringe man 200 g verdünnte Essigsäure und trage in dieselbe nach und nach unter bisweiligem Umrühren 96 g zerriebenes Kaliumbikarbonat ein, indem man erst dann wieder eine neue Portion des letzteren zusetzt, wenn die stürmische Entwicklung der Kohlensäure nachgelassen hat. Ist alles Kaliumbikarbonat eingetragen, so erhitze man die Flüssigkeit zum Sieden und setze noch so viel Kaliumbikarbonat (ca. 4 g) zu, bis die Flüssigkeit neutral oder nur mehr schwach sauer reagiert.

Zur Prüfung der Flüssigkeit auf ihre Reaktion, verdünne man eine Probe zuerst mit der doppelten Menge Wasser und tauche dann blaues und rotes Lackmuspapier ein. Beide Farben sollen sich nicht verändern oder höchstens blaues Papier ganz schwach gerötet werden. Wird blaues Lackmuspapier stark gerötet, so muß man der Flüssigkeit noch etwas Kaliumbikarbonat zusetzen; wird rotes Lackmuspapier gebläut, so ist noch etwas Essigsäure zuzufügen.

Man kann die zur Neutralisation nötige Menge Kaliumbikarbonat auch auf die Weise bestimmen, daß man eine Probe der Flüssigkeit mit einem silbernen Löffel herausnimmt, dieselbe vollständig erkalten läßt und in dieselbe einen kleinen Kristall von Kaliumbikarbonat legt. Solange noch eine lebhafte Entwicklung von Kohlendioxyd um den Kristall stattfindet, muß der Flüssigkeit noch Kaliumbikarbonat zugesetzt werden. Wenn sich jedoch nur mehr ganz vereinzelte Gasbläschen an dem Kristalle zeigen, ist die Neutralisation nahezu

vollendet und die Flüssigkeit wird nur mehr sehr schwach sauer reagieren. Ist dieses der Fall, so lasse man die Flüssigkeit erkalten und verdünne sie mit so viel Wasser, daß das spezifische Gewicht 1,176 bis 1,180 beträgt.

**Vorgang.** Wird Essigsäure mit Kaliumbikarbonat neutralisiert, so bildet sich Kaliumacetat und Kohlendioxyd entweicht.



Das Erhitzen der Flüssigkeit zum Kochen bezweckt die Austreibung des Kohlendioxyds, welches blaues Lackmuspapier ebenfalls rötet. Auch das der Essigsäure oftmals anhängende Empyreuma wird verflüchtigt.

**Eigenschaften.** Die Kaliumacetatlösung stellt eine klare, farblose, neutrale oder kaum sauer reagierende Flüssigkeit dar, welche in 3 Teilen 1 Teil Kaliumacetat enthält.

#### **Prüfung.**

**1.** Man verdünne 15 ccm der Kaliumacetatlösung mit 15 ccm Wasser. Je 10 ccm der Flüssigkeit versetze man

a) mit der doppelten Menge Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung eintreten. Eine dunkle Färbung oder Fällung würde Metalle, wie Kupfer, Blei, eine weiße Zink anzeigen, indem sich Metallsulfide ausscheiden;

b) mit Baryumnitratlösung; es darf keine weiße Trübung oder Fällung entstehen. Enthält die Kaliumacetatlösung ein Sulfat, so scheidet sich weißes Baryumsulfat, enthält sie Kaliumkarbonat, so fällt weißes Baryumkarbonat heraus. Letzterer Niederschlag ist zum Unterschied von ersterem in Salzsäure löslich;

c) mit einigen Tropfen Salpetersäure und mit Silbernitratlösung; es darf höchstens opalisierende Trübung entstehen. Chloride erzeugen eine weiße Fällung von Silberchlorid.

**2.** Die Flüssigkeit soll frei von brenzlichem Geruche sein.

#### **Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht der Essigsäure = 60,04.

Molekulargewicht des Kaliumbikarbonats = 100,16.

Molekulargewicht des Kaliumacetats = 98,18.

**1.** Wieviel Kaliumbikarbonat braucht man zum Neutralisieren von 200 g 30 prozentiger Essigsäure?

200 g 30prozentige Essigsäure enthalten 60 g Essigsäure.  
 1 Molekül Kaliumbikarbonat sättigt 1 Molekül Essigsäure.

$$\begin{array}{rcccl} \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 & \text{KHCO}_3 & \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 & & \\ 60,04 & : & 100,16 & = & 60 : x \\ & & & & x = 100,9 \text{ g KHCO}_3. \end{array}$$

**2.** Wieviel Kaliumacetatlösung erhält man von 200 g 30prozentiger Essigsäure, wenn in 3 Teilen der Lösung 1 Teil Kaliumacetat enthalten ist?

200 g 30prozentige Essigsäure enthalten 60 g Essigsäure.  
 1 Molekül Essigsäure entspricht 1 Molekül Kaliumacetat.

$$\begin{array}{rcccl} \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 & \text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2 & \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 & & \\ 60,04 & : & 98,18 & = & 60 : x \\ & & & & x = 98,1 \text{ g C}_2\text{H}_3\text{KO}_2. \end{array}$$

Diese Menge Kaliumacetat entspricht  $3 \times 98,1 = 294,3$  g Kaliumacetatlösung.

**3.** Wieviel 30prozentige Essigsäure braucht man zur Darstellung von 500 g Liquor Kalii acetici, wenn derselbe in 3 Teilen 1 Teil Kaliumacetat enthält?

In 500 g Kaliumacetatlösung sind  $\frac{500}{3} = 166,66$  g Kaliumacetat enthalten.

1 Molekül Kaliumacetat entspricht 1 Molekül Essigsäure.

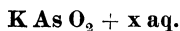
$$\begin{array}{rcccl} \text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2 & \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 & \text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2 & & \\ 98,18 & : & 60,04 & = & 166,66 : x \\ & & & & x = 101,9 \text{ g C}_2\text{H}_4\text{O}_2. \end{array}$$

Diese Menge Essigsäure entspricht 30prozentiger Essigsäure:

$$\begin{array}{l} 30 : 100 = 101,9 : x \\ x = 339,7 \text{ g.} \end{array}$$

### Liquor Kalii arsenicosi.

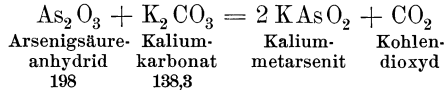
*Solutio arsenicalis Fowleri. Solutio Fowleri. Kaliumarsenitlösung.  
 Fowlersche Lösung.*



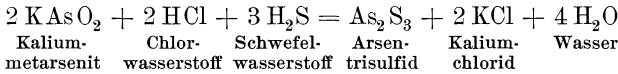
**Darstellung.** In eine Probierröhre bringe man 1 g Arsenigsäureanhydrid mit 1 g Kaliumkarbonat und 2 g Wasser, und koche über einer kleinen, direkten Flamme, bis völlige Lösung des Arsenigsäureanhydrids erfolgt ist. Man füge sodann 40 g Wasser hinzu,

lasse erkalten, setze wieder 10 g Weingeist und 5 g Lavendelspiritus und so viel Wasser hinzu, daß das Gesamtgewicht der Flüssigkeit 100 g betrage. Nach mehrtägigem Stehen filtriere man den Liquor.

**Vorgang.** Wird Arsenigsäureanhydrid mit Kaliumkarbonat und Wasser gekocht, so wird ersteres als Kaliummetarsenit gelöst und Kohlendioxyd entweicht.



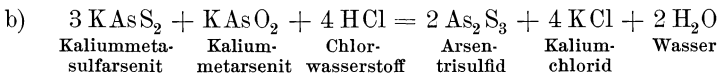
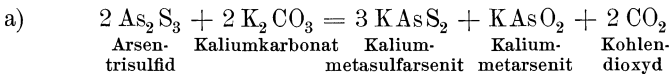
**Eigenschaften.** Die Fowlersche Lösung stellt eine klare, farblose, alkalische Flüssigkeit dar, welche in 100 Teilen 1 Teil arsenige Säure enthält. Werden 5 ccm der Lösung mit 5 bis 6 Tropfen Salzsäure angesäuert und dann mit der doppelten Menge Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so scheidet sich ein gelber Niederschlag von Arsentrisulfid aus.



### Prüfung.

1. Man säure 5 ccm der Fowlerschen Lösung mit ca. 15 Tropfen Salzsäure an, wodurch keine gelbe Färbung oder Fällung entstehe.

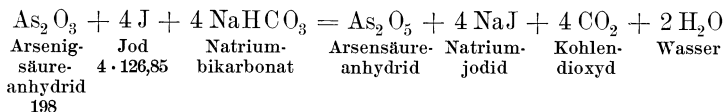
Enthält die zur Auflösung benutzte Arsenigsäure Arsentrisulfid, so löst sich letzteres in der alkalischen Flüssigkeit als Kaliummetasulfarsenit und Kaliummetarsenit auf (a). Beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich Arsentrisulfid (b) aus.



2. Man mische 5 ccm der Fowlerschen Lösung mit einer Lösung von 1 g Natriumbikarbonat in 20 ccm Wasser, füge einige Tropfen Stärkelösung hinzu und dann 10 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung. Es darf keine bleibende Blaufärbung entstehen. Auf weiteren Zusatz von 0,1 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung muß eine blaue Färbung entstehen.

Diese Prüfung auf den Gehalt an Arsenigsäureanhydrid beruht darauf, daß Jod die arsenige Säure in alkalischer Lösung in Arsen-

säure überführt und die braune Farbe der Jodlösung beim Umschütteln verschwindet. Ist alles Arsen zu Arsensäure oxydiert, so wird der nächste Tropfen Jodlösung die Flüssigkeit blau färben, weil das Jod sich mit dem Stärkemehl zur blauen Jodstärke vereinigt.



1 Molekül Arsenigsäureanhydrid braucht 4 Atome Jod zur Oxydation. 1 Atom Jod vermag  $\frac{1}{4}$  Molekül Arsenigsäureanhydrid  $\left(\frac{198}{4} = 49,5 \text{ Gewichtsteile}\right)$  zu oxydieren.

Zehntel-Normal-Jodlösung			Jod
1000	ccm	enthalten	12,685 g
1	ccm	enthält	0,012685 g
			Arsenigsäureanhydrid
1000	ccm	oxydieren	4,95 g
1	ccm	oxydiert	0,00495 g
10	ccm	oxydieren	0,0495 g
10,1	ccm	oxydieren	$10,1 \times 0,00495 = 0,049995 \text{ g.}$

In 5 ccm des Liquors sollen demnach zwischen 0,0495 und 0,049995 Arsenigsäureanhydrid enthalten sein. 100 ccm des Liquors sollen zwischen

$$20 \times 0,0495 = 0,99 \text{ und}$$

$$20 \times 0,049995 = 0,9999 \text{ g}$$

Arsenigsäureanhydrid enthalten.

Würde auf Zusatz von 10 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung schon eine bleibende Blaufärbung entstehen, so zeigt dieses an, daß ein Teil der arsenigen Säure schon zu Arsensäure oxydiert ist.

Würden mehr als 10,1 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung zur Blaufärbung der Flüssigkeit erforderlich sein, so enthält die Fowlersche Lösung zuviel Arsenigsäureanhydrid aufgelöst.

**Aufbewahrung.** Die Fowlersche Lösung muß wegen ihrer Giftigkeit sehr vorsichtig aufbewahrt werden. Auch darf dieselbe nicht zu alt werden, indem die arsenige Säure in alkalischer Lösung sich allmählich in Arsensäure verwandelt. Da letztere Jod nicht mehr entfärbt, so wird in diesem Falle beim Titrieren eine geringere Menge Jodlösung bis zur dauernden Blaufärbung nötig sein.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Kaliumkarbonats = 138,3.

Molekulargewicht des Arsenigsäureanhydrids = 198.

1. Wieviel Kaliumkarbonat braucht man, um 1 g Arsenigsäureanhydrid als Kaliummetarsenit zu lösen?

1 Molekül Arsenigsäureanhydrid braucht 1 Molekül Kaliumkarbonat.

$$\begin{array}{rcccl} \text{As}_2\text{O}_3 & \text{K}_2\text{CO}_3 & \text{As}_2\text{O}_3 & & \\ 198 & : & 138,3 & = & 1 : x \\ & & x = 0,698 \text{ g} & \text{K}_2\text{CO}_3. & \end{array}$$

Da das Arzneibuch auf 1 g Arsenigsäureanhydrid 1 g Kaliumkarbonat verwenden läßt, so stellt die Fowlersche Lösung eine Lösung von Kaliummetarsenit und Kaliumkarbonat dar.

2. Wieviel ccm Zehntel-Normal-Jodlösung brauchen 5 ccm Fowlersche Lösung zur Oxydation, wenn dieselbe 1 Prozent Arsenigsäureanhydrid als Metarsenit gelöst enthält?

In 5 ccm Fowlerscher Lösung sind 0,05 g Arsenigsäureanhydrid enthalten.

1 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung oxydiert 0,00495 g Arsenigsäureanhydrid (siehe bei Prüfung Nr. 2).

$$\begin{array}{rcccl} \text{As}_2\text{O}_3 & \text{ccm} & \text{As}_2\text{O}_3 & & \\ 0,00495 & : & 1 & = & 0,05 : x \\ x = 10,101 \text{ ccm} & \text{Zehntel-Normal-Jodlösung.} & & & \end{array}$$

**Liquor Natri caustici.**

*Liquor Natri hydrici. Natrium hydricum solutum. Natronlauge.*

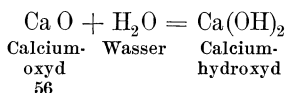
*Ätznatronlauge.*

**Na OH + x aq.**

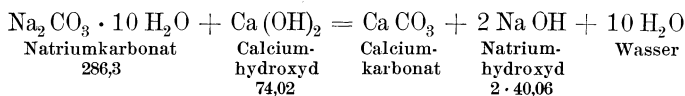
**Darstellung.** 400 g reines kristallisiertes Natriumkarbonat löse man in einem blanken, eisernen Kessel in 1600 g Wasser, bringe die Lösung zum Kochen und setze unter beständigem Umrühren portionenweise einen Kalkbrei zu, den man erhalten, indem man 100 g frischgebrannten Kalk mit 100 g Wasser übergießt und nachdem derselbe zu Pulver zerfallen, mit 400 g Wasser anrührt. Man koche so lange unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis eine abfiltrierte, erkaltete Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure nicht mehr aufbraust, lasse sodann die Flüssigkeit in dem

Kessel, den man gut zudeckt, absetzen, gieße die ziemlich klare Flüssigkeit in ein etwa 3 Liter fassendes Glas, verschließe dasselbe, rühre den im Kessel verbleibenden Rückstand mit 1 Liter kochenden Wassers an, lasse wiederum absetzen und gieße die überstehende Flüssigkeit zu ersterer in das Glas ab, welches man gut verschlossen so lange beiseite stellt, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden. Diese ziehe man mittels eines Hebers ab, bringe sie in einen blanken, eisernen Kessel und dampfe sie über freiem Feuer möglichst rasch so weit ein, daß sie ein spezifisches Gewicht von 1,168 bis 1,172 besitzt. Es wird dieses der Fall sein, wenn die Natronlauge ca. 700 g wiegt.

**Vorgang.** Wird gebrannter Kalk, Calciumoxyd, mit Wasser zusammengebracht, so bildet sich unter starker Erhitzung Calciumhydroxyd.



Wird Calciumhydroxyd mit einer gehörig verdünnten Lösung von Natriumkarbonat gekocht, so scheidet sich Calciumkarbonat aus und Natriumhydroxyd ist in Lösung.



Damit diese Umsetzung vor sich geht, muß die Lösung des Natriumkarbonats verdünnt sein, weil nur das in Lösung befindliche Calciumhydroxyd auf das Natriumkarbonat einwirkt und weil sich das gebildete Natriumhydroxyd in konzentrierter Lösung mit dem Calciumkarbonat wieder umsetzt in Natriumkarbonat und Calciumhydroxyd. Es muß deshalb beim Kochen der Lauge das verdampfte Wasser stets wieder ersetzt werden.

Solange noch Natriumkarbonat in der Lösung enthalten ist, wird eine abfiltrierte Probe mit Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung aufbrausen.

**Aufbewahrung.** Die Natronlauge muß vorsichtig in einem mit Glasstopfen versehenem Glase aufbewahrt werden, da sie Korkstopfen zerstört und dadurch braun gefärbt wird. Um die Glasstopfen am Einkitten zu verhindern, bestreicht man sie ganz wenig mit Paraffinsalbe. Da die Lauge an der Luft begierig Kohlensäure



anzieht unter Bildung von Natriumkarbonat, so darf man dieselbe möglichst wenig der Luft aussetzen.

**Eigenschaften.** Die Natronlauge stellt eine klare, farblose, oder nur schwach gelbliche, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit dar, welche ein spezifisches Gewicht von 1,168 bis 1,172 besitzt und in 100 Teilen gegen 15 Teile Natriumhydroxyd enthält. Am Platindraht erhitzt färbt sie die Flamme gelb (Natriumflamme).

**Prüfung.**

**1.** Man koche 5 g Natronlauge mit 20 g Kalkwasser, filtriere und gieße das Filtrat in überschüssige Salpetersäure; es darf kein Aufbrausen erfolgen.

Das Calciumhydroxyd des Kalkwassers setzt sich mit dem in der Natronlauge vorhandenen Natriumkarbonat in Calciumkarbonat und Natriumhydroxyd um. Ist mehr Natriumkarbonat vorhanden als das Calciumhydroxyd zu zersetzen vermag, so bleibt es in Lösung und das Filtrat wird mit Salpetersäure aufbrausen, indem Kohlendioxyd entweicht.

Formel siehe beim Vorgang.

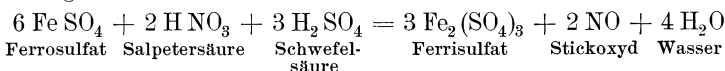
**2.** Man verdünne 4 g Natronlauge mit 20 g Wasser und übersättige mit ca. 5 g Salpetersäure, wobei sich Natriumnitrat bildet. Je 10 ccm dieser Lösung versetze man

a) mit Baryumnitratlösung; sie darf höchstens opalisierend getrübt werden. Natriumsulfat erzeugt eine weiße Fällung von Baryumsulfat;

b) mit Silbernitratlösung; es darf nur opalisierende Trübung entstehen; Natriumchlorid gibt eine weiße Fällung von Silberchlorid.

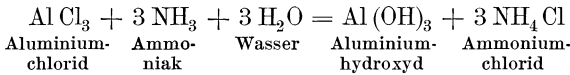
**3.** Man übersättige 2 ccm Natronlauge mit ca. 4 ccm verdünnte Schwefelsäure, vermische mit 2 ccm Schwefelsäure und überschichte die Flüssigkeit mit 1 ccm Ferrosulfatlösung; es darf zwischen beiden Flüssigkeiten keine gefärbte Zone entstehen.

Ist Natriumnitrat zugegen, so macht die Schwefelsäure die Salpetersäure frei; diese oxydiert einen Teil Ferrosulfat zu Ferrisulfat und wird dadurch zu Stickoxyd, welches sich mit einem andern Teil Ferrosulfat zu der braunen Verbindung  $\text{FeSO}_4 + \text{NO}$  vereinigt.



**4.** Man übersättige 4 g Natronlauge mit ca. 5 g Salzsäure, wobei sich Natriumchlorid bildet, und setze überschüssige Ammoniak-

flüssigkeit hinzu. Es darf auch nach längerem Stehen nur eine opalisierende Trübung entstehen. Eine stärkere, gelatinöse Trübung würde einen größeren Gehalt von Tonerde oder Kieselsäure anzeigen.



### Stöchiometrische Berechnungen.

Molekulargewicht des Calciumoxyds = 56.

Molekulargewicht des Calciumhydroxyds = 74,02.

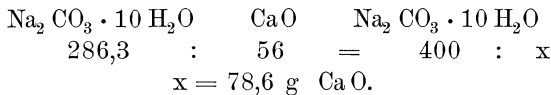
Molekulargewicht des Natriumkarbonats = 286,3.

Molekulargewicht des wasserfreien Natriumkarbonats = 106,1.

Molekulargewicht des Natriumhydroxyds = 40,06.

**1.** Wieviel Calciumoxyd ist nötig, um 400 g Natriumkarbonat in Natriumhydroxyd zu verwandeln?

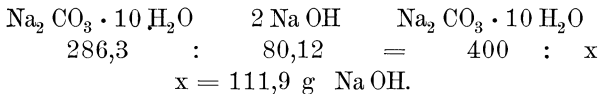
1 Molekül Calciumhydroxyd, entsprechend 1 Molekül Calciumoxyd zersetzt 1 Molekül Natriumkarbonat.



Da der gebrannte Kalk stets Verunreinigungen enthält, so muß mehr Kalk verwendet werden.

**2.** Wieviel 15prozentige Natronlauge erhält man von 400 g Natriumkarbonat?

1 Molekül Natriumkarbonat entspricht 2 Molekülen Natriumhydroxyd.



Diese Menge Natriumhydroxyd entspricht 15prozentiger Natronlauge:

$$\begin{array}{l} 15 : 100 = 111,9 : x \\ x = 746 \text{ g.} \end{array}$$

**3.** Wieviel Prozent wasserfreies Natriumkarbonat enthält die Natronlauge, wenn 5 g derselben 20 g Kalkwasser zur Fällung des Natriumkarbonats brauchen und das Kalkwasser 0,148 Prozent Calciumhydroxyd enthält?

$$20 \text{ g Kalkwasser enthalten } \frac{0,148}{5} = 0,0296 \text{ g Calciumhydroxyd.}$$

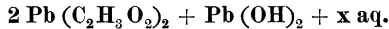
1 Molekül Calciumhydroxyd entspricht 1 Molekül Natriumkarbonat. Obige Menge Calciumhydroxyd entspricht:

$$\begin{array}{rcc} \text{Ca(OH)}_2 & \text{Na}_2\text{CO}_3 & \text{Ca(OH)}_2 \\ 74,02 & : & 106,1 = 0,0296 : x \\ x = 0,0424 & \text{g Na}_2\text{CO}_3. & \end{array}$$

In 100 g Natronlauge sind  $20 \times 0,0429 = 0,848$  g Natronkarbonat enthalten.

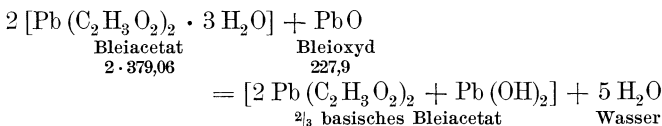
### Liquor Plumbi subacetici.

*Acetum plumbicum. Acetum saturninum. Plumbum subaceticum liquidum. Bleiessig, Bleisubacetatlösung.*



**Darstellung.** 180 g rohes kristallisiertes Bleiacetat zerreibe man in einem Porzellanmörser und mische 60 g gesiebte Bleiglätte darunter. Diese Mischung bringe man in einen tarierten Kolben, füge 30 g destilliertes Wasser hinzu, verschließe den Kolben lose mit einem Stopfen und erwärme so lange im Wasserbade, bis die anfangs gelbliche Mischung gleichmäßig weiß oder rötlichweiß geworden ist. Ist dieses der Fall, so setze man 570 g heißes, destilliertes Wasser hinzu und erhitze noch im Wasserbade, bis die Masse ganz oder bis auf einen kleinen Rückstand zu einer trüben Flüssigkeit gelöst ist. Man lasse dann erkalten, gieße die Flüssigkeit in eine Flasche, verschließe dieselbe mit einem Korke und lasse 1 bis 2 Tage unter bisweiligen Umschütteln stehen. Die abgesetzte Flüssigkeit filtriere man und bedecke den Trichter während des Filtrierens mit einer Glasscheibe, um die Flüssigkeit der Einwirkung der Luft möglichst zu entziehen.

**Vorgang.** Das neutrale Bleiacetat vermag sich mit Bleioxyd zu basischen Verbindungen zu vereinigen, wenn man eine Lösung des ersteren mit Bleioxyd digeriert oder kocht. Je nach den Mengenverhältnissen des Bleiacetats und des Bleioxyds entsteht eine basische Verbindung von wechselnder Zusammensetzung. So entsteht nach obiger Vorschrift wesentlich eine Verbindung von  $\frac{2}{3}$  basischem Bleiacetat.

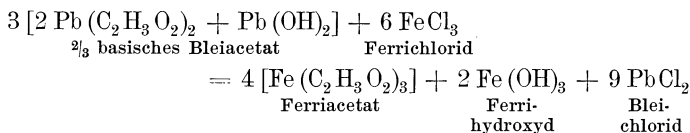


Die hierzu verwendete Bleiglätte (Bleioxyd) darf nicht mit Mennige, Bleikarbonat oder metallischem Blei verunreinigt sein; es würde in diesem Falle der Bleiessig ein zu geringes spezifisches Gewicht zeigen.

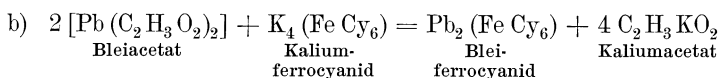
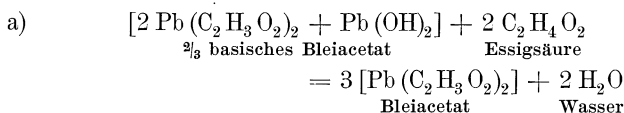
**Aufbewahrung.** Der Bleiessig ist vorsichtig in gut verschlossenen, am besten nicht zu großen, ganz gefüllten Flaschen aufzubewahren. An der Luft zieht er Kohlensäure an und es scheidet sich basisches Bleikarbonat aus.

**Eigenschaften.** Der Bleiessig stellt eine klare, farblose Flüssigkeit von süßem, zusammenziehendem Geschmacke, welche rotes Lackmuspapier bläut, aber Phenolphthaleinlösung nicht rötet. Sein spezifisches Gewicht beträgt 1,235 bis 1,240.

Versetzt man 2 ccm Bleiessig mit 0,5 ccm Ferrichloridlösung, so erhält man eine rötliche Mischung, aus der sich beim Stehen ein weißer Niederschlag von Bleichlorid abscheidet, während die Flüssigkeit dunkelrot wird. Auf Zusatz von Ferrichlorid wird aus dem Bleiessig Bleichlorid und Ferrihydroxyd gefällt und Ferriacetat geht in Lösung. Das Ferrihydroxyd wird durch Ferriacetat als basisches Ferriacetat gelöst. Gießt man die Flüssigkeit von dem Niederschlage ab, so löst sich das Bleichlorid in 100 g Wasser vollständig auf.



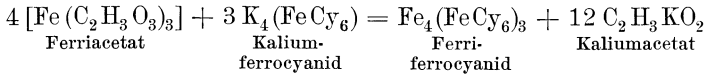
**Prüfung.** Man mische 5 ccm Bleiessig mit 5 ccm verdünnter Essigsäure und setze Kaliumferrocyanidlösung hinzu; es muß eine rein weiße Fällung entstehen. Die Essigsäure verwandelt das  $\frac{2}{3}$  basische Bleiacetat in neutrales Bleiacetat (a), und diese Lösung gibt mit Kaliumferrocyanidlösung einen weißen Niederschlag von Bleiferrocyanid (b).



Enthält der Bleiessig Kupferacetat, so wird rotbraunes Kupferferrocyanid,  $\text{Cu}_2(\text{FeCy}_6)$ , gefällt, welches sich dem Bleiferrocyanid beimengt und dasselbe bräunlich färbt.

Formel analog wie bei der Fällung von Bleiferrocyanid.

Enthält der Bleiessig Eisen, so erscheint der Niederschlag von Bleiferrocyanid bläulich, indem demselben Ferriferrocyanid (Berlinerblau) beigemengt ist.



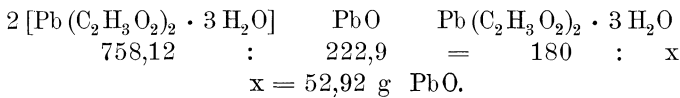
### Stöchiometrische Berechnungen.

Molekulargewicht des Bleioxyds = 222,9.

Molekulargewicht des Bleiacetats = 379,06.

**1.** Wieviel Bleioxyd brauchen 180 g kristallisiertes Bleiacetat zur Bildung von  $\frac{2}{3}$  basischem Bleiacetat?

2 Moleküle Bleiacetat brauchen 1 Molekül Bleioxyd.



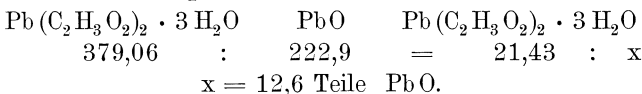
Da die Bleiglätte zuweilen mit metallischem Blei, Bleikarbonat u. s. w. verunreinigt ist, so läßt das Arzneibuch etwas mehr Bleiglätte verwenden.

**2.** Wieviel Prozent Bleioxyd in Form von  $\frac{2}{3}$  basischem Bleiacetat ist in dem Bleiessig enthalten?

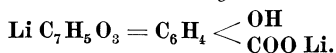
Zur Darstellung von 14 Teilen Bleiessig werden 3 Teile Bleiacetat und 1 Teil Bleioxyd verwendet. Für 100 Teile Bleiessig werden gebraucht:

$$\begin{array}{l} 14 : 3 = 100 : x \\ x = 21,43 \text{ Teile Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O.} \\ 14 : 1 = 100 : x \\ x = 7,14 \text{ Teile PbO.} \end{array}$$

1 Molekül Bleiacetat entspricht 1 Molekül Bleioxyd. Obige Menge Bleiacetat entspricht:



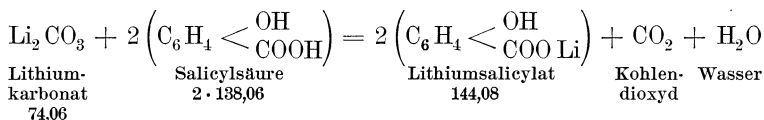
Der Bleiessig enthält  $7,14 + 12,6 = 19,74$  Prozent Bleioxyd in Form von  $\frac{2}{3}$  basischem Bleiacetat.

**Lithium salicylicum.***Lithiumsalicylat.*

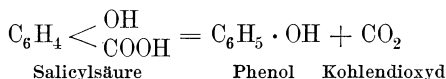
Molekulargewicht = 144,08.

**Darstellung.** In eine Porzellanschale bringe man 15 g feinpulvertes Lithiumkarbonat und 57 g Salicylsäure, rühre diese mit 100 g warmem Wasser zu einem Brei an und erhitze die Schale auf dem Wasserbade bis 60°. Ist vollständige Lösung erfolgt, so nehme man eine Probe heraus, verdünne sie mit Wasser und prüfe mit blauem Lackmuspapier. Dasselbe soll nur schwach gerötet werden. Wird das Lackmuspapier nicht gerötet, so setze man noch so viel Salicylsäure zu, daß eine schwache Rötung des Lackmuspapieres erfolgt. Man verdampfe sodann die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne und trockne das Salz im Trockenschranke völlig aus. Die Ausbeute beträgt gegen 58 g. Bei der Darstellung des Salzes muß darauf geachtet werden, daß die verwendeten Präparate absolut eisenfrei sind, indem man sonst ein rötliches Salz erhält. Auch darf die Lösung nicht alkalisch reagieren, indem sich sonst das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur dunkel färbt.

**Vorgang.** Wird Lithiumkarbonat mit Salicylsäure neutralisiert, so löst sich Lithiumsalicylat auf und Kohlendioxyd entweicht.



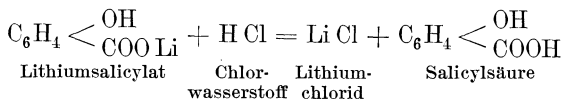
Das Eindampfen darf nicht über 60° stattfinden, da sonst ein kleiner Teil der Salicylsäure in Phenol und Kohlendioxyd zerfällt.



**Eigenschaften.** Das Lithiumsalicylat stellt ein weißes oder doch nur wenig ins Rötliche zeigendes, geruchloses, kristallinisches Pulver dar, das in Wasser und Weingeist leicht löslich ist. Beim Erhitzen gibt es einen kohlehaltigen, mit Säuren aufbrausenden, am Platindraht die Flamme karminrot färbenden (Lithiumflamme) Rückstand von Lithiumkarbonat, indem die Salicylsäure verbrennt.

Man löse 1 g des Salzes in 19 g Wasser und versetze

a) mit Salzsäure; es entsteht ein weißer, kristallinischer Niederschlag von Salicylsäure, der in Äther und heißem Wasser löslich ist.



b) mit wenig Ferrichloridlösung; es entsteht eine blauviolette Färbung, die selbst bei starker Verdünnung noch sichtbar ist (Salicylsäurereaktion).

### Prüfung.

1. Man löse 1 g des Salzes in 4 g Wasser. Die Lösung muß farblos sein oder höchstens einen Stich ins Rötliche zeigen (frei von Eisen). Nach einigem Stehen darf sie höchstens einen Stich ins Rötliche zeigen und blaues Lackmuspapier nur schwach röten (frei von ungebundener Salicylsäure).

2. Man reibe 1 Teil des Salzes mit 10 Teilen Schwefelsäure in einer Porzellanschale an. Es löst sich Lithiumsulfat und Salicylsäure auf. Es entstehe kein Aufbrausen (frei von Lithiumkarbonat) und keine Färbung (frei von fremden, organischen Beimengungen).

3. Man löse 2 g des Salzes in 38 g Wasser und versetze

a) mit Schwefelwasserstoffwasser; es entstehe keine Veränderung. Eine dunkle Fällung zeigt Schwermetalle, wie Kupfer, Blei an, die als Metallsulfide gefällt werden;

b) mit Baryumnitratlösung; es findet keine Veränderung statt. Sulfate geben eine weiße Fällung von Baryumsulfat.

c) Man versetze 4 ccm der Lösung mit 12 ccm Weingeist, säure mit Salpetersäure an, füge Silbernitratlösung hinzu; es finde keine Veränderung statt. Die Salpetersäure macht Salicylsäure frei (analog wie oben die Salzsäure) unter Bildung von Lithiumnitrat; die Salicylsäure bleibt im Weingeist gelöst. Chloride erzeugen eine weiße Fällung von Silberchlorid.

4. Man verbrenne 0,3 g des Salzes, wobei Lithiumkarbonat und Kohle zurückbleiben, indem Salicylsäure verbrennt. Man behandle den Rückstand mit Salzsäure und filtriere. Im Filtrate ist Lithiumchlorid gelöst. Wird das Filtrat zur Trockne verdampft, so bleibt ein Rückstand, der sich in 3 ccm Weingeist klar auflöst. Bei Gegenwart von Kalium- oder Natriumchlorid findet letzteres nicht statt.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

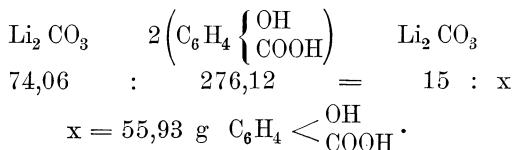
Molekulargewicht der Salicylsäure = 138,06.

Molekulargewicht des Lithiumkarbonats = 74,06.

Molekulargewicht des Lithiumsalicylats = 144,08.

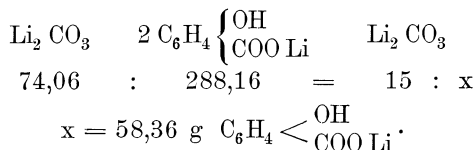
1. Wieviel Salicylsäure braucht man zur Sättigung von 15 g Lithiumkarbonat.

1 Molekül Lithiumkarbonat braucht 2 Moleküle Salicylsäure.



2. Wieviel Lithiumsalicylat erhält man von 15 g Lithiumkarbonat?

1 Molekül Lithiumkarbonat entspricht 2 Molekülen Lithiumsalicylat.

**Magnesia usta.***Gebrannte Magnesia. Magnesiumoxyd.***Mg O.**

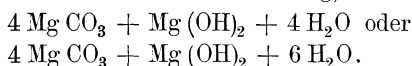
Molekulargewicht = 40,36.

**Darstellung.** 100 g officinelles Magnesiumkarbonat in ganzen Stücken, wie es in Handel kommt, zerbröckle man und stampe sie mittels eines Pistills in einem hessischen Glühtiegel, stelle denselben in einen Windofen und bedecke ihn mit einer Tonplatte. Man erhitze anfangs gelinde, sodann etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde stärker bis zur schwachen Rotglut. Von Zeit zu Zeit nehme man aus der Mitte des Tiegels eine kleine Probe mittels eines Spatels heraus, schüttle sie mit Wasser und füge verdünnte Schwefelsäure hinzu. Findet kein Aufschäumen und kein Perlen der Flüssigkeit mehr statt, so ist der Glühprozeß beendet. Man nehme den Tiegel mit einer Zange aus dem Ofen, lasse etwas erkalten und bringe den Inhalt noch

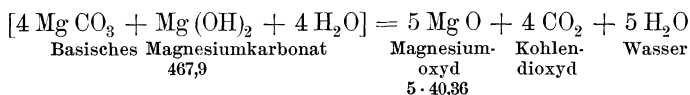


warm in ein gut zu verschließendes Glas. Die Ausbeute beträgt ungefähr 40 g.

**Vorgang.** Das officinelle Magnesiumkarbonat ist basisches Magnesiumkarbonat und besitzt je nach der Konzentration und der Temperatur der bei der Darstellung aufeinander einwirkenden Lösungen eine wechselnde Zusammensetzung, wie



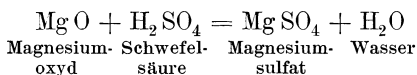
Wird dasselbe geglüht, so entweicht Wasser und Kohlendioxyd, und es bleibt Magnesiumoxyd zurück.



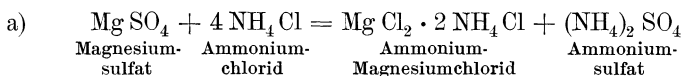
Solange noch basisches Magnesiumkarbonat zugegen ist, wird nach dem Schütteln einer Probe mit Wasser auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein Aufbrausen erfolgen, indem Kohlendioxyd entweicht.

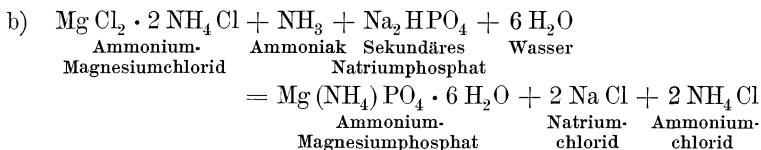
**Aufbewahrung.** Die gebrannte Magnesia muß in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, da sie aus der Luft Kohlen- säure aufnimmt und sich wieder in basisches Magnesiumkarbonat verwandelt.

**Eigenschaften.** Die gebrannte Magnesia stellt ein leichtes, weißes, feines, in Wasser fast unlösliches Pulver dar. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich zu Magnesiumsulfat



Wird die Lösung nach Zusatz von Ammoniumchlorid und überschüssiger Ammoniakflüssigkeit mit Natriumphosphatlösung versetzt, so entsteht ein weißer, kristallinischer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat. Der Zusatz von Ammoniumchlorid bezweckt, die Fällung der Magnesia durch Ammoniak zu verhindern, indem sich ein lösliches Doppelsalz, Ammonium-Magnesiumchlorid, bildet (a), welches durch Ammoniak nicht zersetzt wird, wohl aber durch Ammoniak und Natriumphosphat unter Bildung obigen Niederschlags (b).



**Prüfung.**

**1.** Man erhitze 0,2 g gebrannte Magnesia mit 10 ccm Wasser zum Sieden, lasse erkalten und filtriere von der überstehenden Flüssigkeit 5 ccm ab.

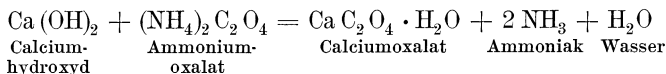
Das Filtrat darf

a) rotes Lackmuspapier nicht sofort stark bläuen; eine starke alkalische Reaktion würde Natriumkarbonat anzeigen;

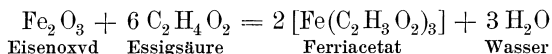
b) beim Verdampfen in einem Schälchen nur einen sehr geringen Rückstand geben, da die Magnesia in Wasser nur sehr wenig löslich ist. Ein größerer Rückstand würde fremde Salze, wie Natriumchlorid, Natriumsulfat u. s. w. anzeigen.

Die rückständige, mit Wasser gemischte Magnesia in 5 ccm verdünnte Essigsäure gegossen, wobei sich Magnesiumacetat bildet, muß eine Flüssigkeit geben, in welcher sich bei der Auflösung nur vereinzelte Gasbläschen zeigen. Stärkere Gasentwicklung zeigt einen zu hohen Gehalt an basischem Magnesiumkarbonat an.

**2.** Man schüttele 1 g Magnesia mit 20 ccm Wasser, filtriere und versetze das Filtrat mit Ammoniumoxalatlösung; es darf innerhalb 5 Minuten nur opalisierend getrübt werden. Ist Calciumoxyd zugegen, so löst sich dieses als Calciumhydroxyd und im Filtrate entsteht auf Zusatz von Ammoniumoxalat ein weißer Niederschlag von Calciumoxalat unter Entwicklung von Ammoniak.



**3.** Man löse 1,2 g Magnesia in 30 ccm verdünnter Essigsäure, wobei die Lösung von Magnesiumacetat farblos sein muß. Enthält das Präparat Eisenoxyd, so löst sich dieses als Ferriacetat und die Lösung erscheint gelblich.



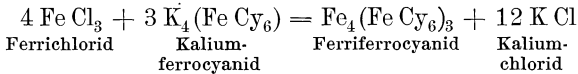
**4.** Je 10 ccm obiger Lösung versetze man

a) mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung entstehen. Sind Metalle, wie Blei, Kupfer zugegen, so entsteht eine dunkle Fällung, indem sich Metallsulfide ausscheiden;

b) mit Baryumnitratlösung; es darf nach 5 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt sein. Sulfate erzeugen eine weiße Fällung von Baryumsulfat;

c) mit Silbernitratlösung nach Ansäuern mit Salpetersäure; es darf nach 5 Minuten nur opalisierende Trübung zeigen. Chloride erzeugen eine weiße Fällung von Silberchlorid.

5. Man löse 1 g Magnesia in 5 ccm Salzsäure und bringe die Lösung mit Wasser auf 20 ccm. Diese Lösung versetze man mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung; dieselbe darf nicht sofort gebläut werden. Enthält die Magnesia mehr als Spuren von Eisen, so entsteht sofort eine blaue Färbung oder Fällung von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).



#### Stöchiometrische Berechnung.

Molekulargewicht des basischen Magnesiumkarbonats = 467,9.

Molekulargewicht des Magnesiumoxyds = 40,36.

Wieviel Magnesiumoxyd erhält man von 100 g basischem Magnesiumkarbonat?

1 Molekül basisches Magnesiumkarbonat entspricht 5 Molekülen Magnesiumoxyd.

$$\begin{array}{ccc}
 4 \text{ Mg CO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} & & 5 \text{ Mg O} \\
 467,9 & : & 201,8 = 100 : x \\
 x = 43,12 \text{ g Mg O.}
 \end{array}$$

#### Natrium aceticum.

*Terra foliata Tartari crystallisata. Natriumacetat. Essigsäures Natrium.*



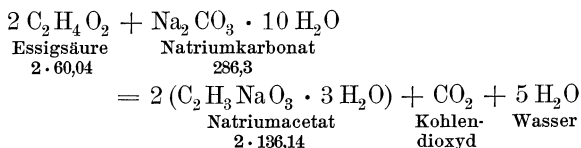
Molekulargewicht = 136,14.

**Darstellung.** 300 g verdünnte Essigsäure bringe man in eine geräumige Porzellanschale und füge nach und nach in kleinen Portionen 210 g zerriebenes kristallisiertes Natriumkarbonat hinzu. Man erhitze nun zum Kochen und setze noch so viel Natriumkarbonat (etwa 4,5 g) hinzu, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach sauer reagiert. Zur Prüfung auf die Reaktion verdünne man eine Probe mit der doppelten Menge Wasser und tauche blaues Lackmuspapier in dieselbe. Dasselbe soll schwach gerötet werden. Oder

man nehme eine Probe mit einem silbernen Löffel aus der Flüssigkeit, lasse erkalten und füge ein Kriställchen von Natriumkarbonat hinzu. Es sollen sich um dasselbe nur einzelne Gasbläschen zeigen. Findet keine Gasentwicklung mehr statt, so muß der Flüssigkeit noch etwas Essigsäure zugefügt werden, ist die Gasentwicklung um den Kristall eine lebhaftere, so ist noch etwas Natriumkarbonat zuzusetzen.

Reagiert die Flüssigkeit nur mehr schwach sauer, so filtriere man und dampfe das Filtrat so weit ein, daß ein Tropfen beim Erkalten Kristalle abscheidet, worauf man erkalten läßt. Die Kristalle sammle man auf einen Trichter, lasse die Mutterlauge gut abtropfen, säure letztere, wenn sie nicht mehr sauer reagieren sollte, mit Essigsäure an und verdampfe sie, um weitere Kristalle zu erhalten. Die Kristalle breite man auf Papier aus und lasse sie bei gewöhnlicher Temperatur trocknen. Sie werden in einem dicht verschlossenen Glase aufbewahrt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 200 g.

**Vorgang.** Wird Natriumkarbonat in verdünnte Essigsäure eingetragen, so geht Natriumacetat in Lösung und Kohlendioxyd entweicht.

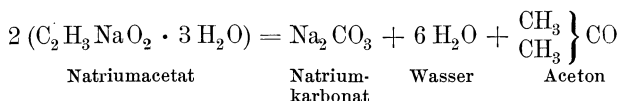


Das Erhitzen der Lösung zum Sieden bezweckt, die Kohlensäure, welche blaues Lackmuspapier ebenfalls bläut, sowie das der Essigsäure zuweilen anhängende Empyreuma zu verjagen.

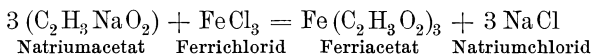
**Eigenschaften.** Das Natriumacetat stellt farblose, durchsichtige, in warmer Luft verwitternde Kristalle dar, welche mit 1 Teil Wasser eine, rotes Lackmuspapier bläuende, dagegen Phenolphthaleinlösung gar nicht oder nur sehr wenig rötende Lösung geben. Die Lösung darf also nur ganz schwach alkalisch reagieren, weil beim Eindampfen der Lösung zur Kristallisation eine geringe Menge Essigsäure sich verflüchtigt. Die Kristalle lösen sich in 23 Teilen kaltem, sowie in 1 Teil siedendem Weingeist.

Beim Erhitzen schmilzt das Salz zunächst unter Verlust seines Kristallwassers und wird dann wieder fest, um bei verstärkter Hitze von neuem zu schmelzen. Beim Glühen wird es unter Entwicklung von Acetongeruch und Hinterlassung eines stark alkalisch reagieren-

den, die Flamme gelb färbenden Rückstandes von Natriumkarbonat zersetzt.



Die wässrige Lösung des Salzes wird auf Zusatz von Ferrichloridlösung dunkelrot gefärbt, indem Ferriacetat in Lösung geht.



### Prüfung.

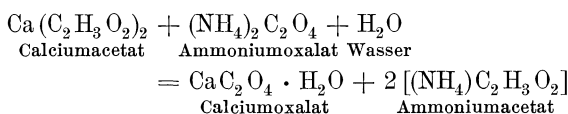
Man löse 4 g Natriumacetat in 76 g Wasser.

A. Je 10 ccm der Lösung versetze man:

a) mit der doppelten Menge Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung eintreten. Bei Gegenwart von Metallen, wie Kupfer, Blei, entsteht eine dunkle Färbung oder Fällung von Metallsulfid;

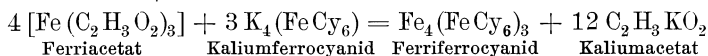
b) mit Baryumnitratlösung; es darf keine Trübung erfolgen. Ist Natriumsulfat oder Natriumkarbonat zugegen, so entsteht eine weiße Fällung von Baryumsulfat bzw. Baryumkarbonat; letzterer Niederschlag ist in Salzsäure löslich, ersterer nicht;

c) mit Ammoniumoxalatlösung; es darf keine Veränderung eintreten. Ist ein Calciumsalz zugegen, so scheidet sich weißes Calciumoxalat aus;



d) mit 10 ccm Wasser, einigen Tropfen Salpetersäure und mit Silbernitratlösung; es darf keine Veränderung entstehen. Bei Gegenwart von Natriumchlorid entsteht eine weiße Fällung von Silberchlorid.

B. 20 ccm derselben Lösung versetze man mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung; es darf keine blaue Färbung entstehen. Ist Eisen zugegen, so entsteht eine blaue Färbung von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).



**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht der Essigsäure = 60,04.

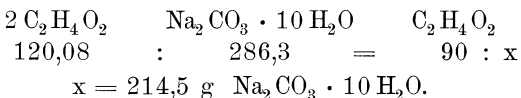
Molekulargewicht des Natriumkarbonats = 286,3.

Molekulargewicht des Natriumacetats = 136,14.

1. Wieviel kristallisiertes Natriumkarbonat braucht man zur Sättigung von 300 g 30prozentiger Essigsäure?

2 Moleküle Essigsäure brauchen 1 Molekül kristallisiertes Natriumkarbonat.

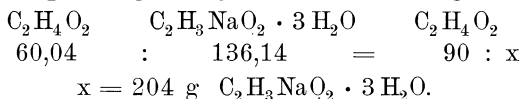
300 g 30prozentige Essigsäure enthalten 90 g Essigsäure.



2. Wieviel Natriumacetat erhält man von 300 g 30prozentiger Essigsäure.

1 Molekül Essigsäure entspricht 1 Molekül Natriumacetat.

300 g 30prozentige Essigsäure enthalten 90 g Essigsäure.

**Natrium bromatum.***Bromnatrium. Natriumbromid.***Na Br.**

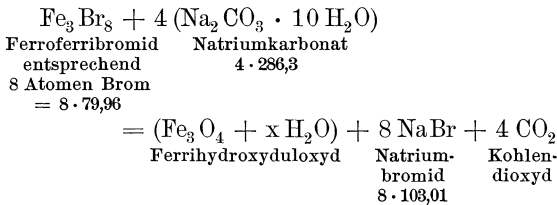
Molekulargewicht = 103,01.

**Darstellung.** Aus 24 g Brom, 10 g Eisen und Wasser stelle man auf gleiche Weise, wie bei Kalium bromatum angegeben, eine Lösung von Ferroferribromid dar. Diese erhitze man in einer Porzellanschale zum Sieden und setze in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren eine Lösung von 43 g kristallisiertes Natriumkarbonat in 300 g Wasser so lange hinzu, bis die Flüssigkeit ganz schwach alkalisch reagiert. Man lasse noch einige Zeit kochen, um den Niederschlag kompakter zu machen, lasse denselben absetzen, filtriere die überstehende Flüssigkeit ab und koche den Niederschlag nochmals mit Wasser aus, worauf man ihn auf ein Filter bringt und gut auswäscht. Beim Abdampfen des Filtrats scheidet sich meist noch etwas Eisen ab und ist daher die Lauge nochmals zu filtrieren. Das Filtrat dampfe man unter beständigem Umrühren so weit ein, daß sich bereits in der Wärme das Salz auszuscheiden

beginnt, lasse unter Umrühren erkalten, bringe den Kristallbrei auf einen Trichter und lasse gut abtropfen.

Die Mutterlauge neutralisiere man mit wässriger Bromwasserstoffsäure. Letztere erhält man, wie bei Kalium bromatum angegeben, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Bromwasser. (Siehe dort!) Die neutralisierte Mutterlauge verdampfe man unter beständigem Umrühren zur Trockne. Die auf dem Trichter gesammelten Kristalle bringe man in eine Porzellanschale und trockne sie im Wasserbade. Die Ausbeute beträgt gegen 30 g.

**Vorgang.** Die Bildung des Ferrobromids und Ferroferribromids siehe bei Kalium bromatum. Versetzt man die kochende Lösung des Ferroferribromids mit einer Lösung von Natriumkarbonat, so scheidet sich Ferrihydroxyduloxyd aus, Natriumbromid geht in Lösung und Kohlendioxyd entweicht.



Die Neutralisation der Mutterlauge mit Bromwasserstoffsäure erfolgt auf dieselbe Weise, wie bei Kalium bromatum angegeben. Auch die Bildung der Bromwasserstoffsäure siehe bei Kalium bromatum.

**Aufbewahrung.** Da das Salz hygroskopisch ist, so muß es in einem mit Glasstopfen gut verschlossenem Glase aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Das Natriumbromid stellt ein weißes, kristallinisches, in 1,2 Teilen Wasser und in 5 Teilen Weingeist lösliches Pulver dar, welches in 100 Teilen mindestens 95 Teile wasserfreies Salz enthält. Die 5 Prozent Wasser hängen dem Salze als Feuchtigkeit an oder sind Kristallwasser.

Befestigt man ein Körnchen des Salzes am Platindraht und bringt es in die Weingeistflamme, so färbt es dieselbe gelb (Natriumflamme).

Die wässrige Lösung des Salzes mit etwas Chlorwasser versetzt und hierauf mit Chloroform geschüttelt, färbt letzteres gelbbraun. Das Chlor macht nämlich das Brom aus dem Natriumbromid frei und dieses löst sich in Chloroform mit gelbbrauner Farbe. Ein

Überschuß von Chlor ist zu vermeiden, indem sich sonst farbloses Chlorbrom bildet.

**Prüfung.**

**1.** Man trockne 1 g Natriumbromid bis zum konstanten Gewicht im Wasserbade. Der Rückstand muß mindestens 0,95 g betragen. Ein geringerer Rückstand würde einen zu großen Feuchtigkeitsgehalt anzeigen.

**2.** Man betrachte die durch das Salz gelb gefärbte Flamme durch ein Kobaltglas; sie darf gar nicht oder doch nur vorübergehend rot gefärbt erscheinen. Das blaue Kobaltglas absorbiert nämlich die gelbe Farbe der Natriumflamme, während die rote Farbe der Kaliumflamme zum Vorschein kommt. Sind mehr als Spuren von Kaliumbromid zugegen, so erscheint die Flamme dauernd karmesinrot gefärbt (Kaliumflamme).

**3.** Man zerreiße eine kleine Menge von Kaliumbromid.

a) Die eine Hälfte breite man auf Porzellan aus und übergieße sie mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Das Salz darf sich nicht sofort gelb färben; es würde dieses die Gegenwart von Natriumbromat anzeigen. Die Schwefelsäure macht nämlich aus letzterem Bromsäure frei und zugleich aus dem Natriumbromid Bromwasserstoff. Bromsäure und Bromwasserstoff zersetzen sich in Brom und Wasser.

Formeln siehe bei Prüfung von Kalium bromatum Nr. 2a, nur ist an Stelle von K — Na zu setzen.

b) Die andere Hälfte des Salzes bringe man auf befeuchtetes rotes Lackmuspapier, das nicht sofort violettblau gefärbt werden darf. Sind mehr als Spuren von Natriumkarbonat zugegen, so findet sofort eine violette oder blaue Färbung des Papierees statt.

**4.** Man löse 3 g des Salzes in 57 g Wasser.

A. Je 10 ccm dieser Lösung versetze man

a) mit der doppelten Menge Schwefelwasserstoffwasser; es entstehe keine Veränderung. Metalle, wie Kupfer, Blei, erzeugen eine dunkle Fällung von Metallsulfid;

Formel siehe bei Prüfung von Kalium bromatum Nr. 3a.

b) mit Baryumnitratlösung; es darf keine Veränderung stattfinden. Natriumsulfat erzeugt eine weiße Fällung von Baryumsulfat;

c) mit verdünnter Schwefelsäure; es entstehe keine Veränderung. Ist Baryumbromid zugegen, so entsteht ein weißer Niederschlag von Baryumsulfat.

Formel siehe bei Prüfung von Kalium bromatum Nr. 3c.



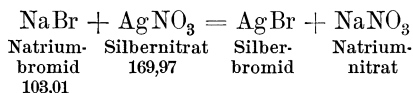
B. 20 ccm derselben Lösung säure man mit einigen Tropfen Salzsäure an und versetze mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung; es darf keine blaue Fällung entstehen. Enthält das Salz Ferribromid, so entsteht ein blauer Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

Formel siehe bei Prüfung von Kalium bromatum B.

5. Man zerreiße ungefähr 5 g Natriumbromid und trockne es einige Stunden bei 100°. 3 g dieses getrockneten Salzes löse man in einem Meßkolben von 100 ccm Inhalt in Wasser und bringe diese Lösung mit Wasser auf 100 ccm. Von dieser Lösung pipettiere man 10 ccm ab, versetze sie mit einigen Tropfen Kaliumchromatlösung und dann mit so viel Zehntel-Normal-Silbernitratlösung, bis die Flüssigkeit nach dem Umrühren bleibend rot gefärbt erscheint. Man soll bis zu diesem Punkte nicht mehr als 29,3 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung gebrauchen.

10 ccm der Natriumbromidlösung enthalten 0,3 g Natriumbromid.

Wird diese Lösung mit Zehntel-Normal-Silbernitratlösung versetzt, so scheidet sich Silberbromid aus:

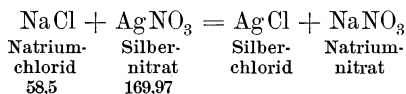


Zugleich wird aus dem Kaliumchromat durch das Silbernitrat rotes Silberchromat,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , gefällt.

Solange aber noch Natriumbromid in der Lösung enthalten ist, verschwindet das rote Silberchromat beim Umrühren, indem sich Natriumchromat und Silberbromid bildet.

Erst wenn alles Brom an das Silber gebunden ist, bleibt das Silberchromat beim Umrühren unzersetzt und die Flüssigkeit erscheint rot.

Enthält das Präparat Natriumchlorid, so scheidet Silbernitrat Silberchlorid aus.



1 Molekül Silbernitrat = 169,97 fällt 1 Molekül Natriumbromid (= 103,01) und ebenso 1 Molekül Natriumchlorid (= 58,5).

Zehntel-Normal-Silberlösung		Silbernitrat
1000 ccm	enthalten	16,997 g
1 ccm	enthält	0,016997 g
		Natriumbromid
1000 ccm	fällen	10,301 g
1 ccm	fällt	0,010301 g
		Natriumchlorid
1000 ccm	fällen	5,85 g
1 ccm	fällt	0,00585 g.

0,3 g Natriumbromid brauchen zur Fällung:

$$\begin{array}{ccc} \text{NaBr} & \text{ccm} & \text{NaBr} \\ 0,010301 & : 1 & = 0,3 : x \end{array}$$

$$x = 29,123 \text{ ccm Zehntel-Normal-Silberlösung.}$$

Das Arzneibuch gestattet 29,3 ccm, somit 0,177 ccm mehr, weil eine geringe Menge Natriumchlorid im Präparate geduldet ist.

Da das Molekulargewicht des Natriumchlorids (58,5) viel niedriger ist, als das des Natriumbromids (103,01), so wird man, wenn das Präparat mit Natriumchlorid verunreinigt ist, mehr ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung zur Fällung brauchen, als zu einem reinen Präparat.

0,3 g Natriumchlorid brauchen zur Fällung:

$$\begin{array}{ccc} \text{NaCl} & \text{ccm} & \text{NaCl} \\ 0,00585 & : 1 & = 0,3 : x \end{array}$$

$$x = 51,282 \text{ ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung.}$$

Es wird also zur Fällung von 0,3 g Natriumchlorid 51,282 — 29,123 = 22,159 ccm mehr Zehntel-Normal-Silbernitratlösung gebraucht, als zu 0,3 g Natriumbromid.

Da dieser Mehrverbrauch 100 Prozent Natriumchlorid entspricht, so entspricht obiger, vom Arzneibuche gestatteter Mehrverbrauch von 0,177 ccm:

$$22,159 : 100 = 0,177 : x$$

$$x = 0,79 \text{ Prozent Natriumchlorid,}$$

welche das Arzneibuch in dem Präparate gestattet.

### Stöchiometrische Berechnungen.

Atomgewicht des Broms = 79,96.

Molekulargewicht des Natriumkarbonats = 286,3.

Molekulargewicht des Natriumbromids = 103,01.

1. Wieviel kristallisiertes Natriumkarbonat braucht man zur Fällung des aus 24 g Brom entstandenen Ferroferribromids?

1 Molekül Ferroferribromid, entsprechend 8 Atomen Brom, braucht 4 Moleküle Natriumkarbonat zur Fällung. 2 Atome Brom entsprechen daher 1 Molekül Natriumkarbonat.

$$\begin{array}{rcccl} \text{Br}_2 & \text{Na}_2 \text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} & & \text{Br} & \\ 159,92 & : & 286,3 & = & 24 : x \\ x = 42,9 \text{ g} & \text{Na}_2 \text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}. & & & \end{array}$$

2. Wieviel Natriumbromid erhält man von 24 g Brom?

1 Atom Brom entspricht 1 Molekül Natriumbromid.

$$\begin{array}{rcccl} \text{Br} & \text{NaBr} & & \text{Br} & \\ 79,96 & : & 103,01 & = & 24 : x \\ x = 30,9 \text{ g} & \text{NaBr}. & & & \end{array}$$

### Natrium jodatum.

*Jodnatrium. Natriumjodid.*

#### NaJ.

Molekulargewicht = 149,9.

**Darstellung.** Dieselbe geschieht ganz analog dem Kalium jodatum. 10 g Eisen übergieße man in einem Kolben mit 80 g Wasser und füge allmählich 30 g zerriebenes Jod hinzu mit der Vorsicht, daß sich die Flüssigkeit nicht zu stark erwärmt. Ist letzteres der Fall, so kühle man den Kolben ab. Ist die Flüssigkeit zuletzt gelbbraun, so erwärme man gelinde, bis sie blaßgrün geworden. Man filtriere nun das Eisen ab, wasche das Filter gut aus und füge 10 g zerriebenes Jod zum Filtrate, welches sich unter Bildung von Ferroferrijodid auflöst. In einer Porzellanschale bringe man die Ferroferrijodidlösung zum Kochen und setze zu derselben in dünnem Strahle unter Umrühren eine Lösung von 45 g kristallisiertem Natriumkarbonat in 500 g Wasser hinzu. Nach der Fällung soll die Flüssigkeit neutral oder ganz schwach alkalisch reagieren. Sie soll also rotes Lackmuspapier nur ganz schwach bläuen. Wird blaues Lackmuspapier gerötet, so muß noch etwas Natriumkarbonatlösung zugesetzt werden. Wird rotes Lackmuspapier stark gebläut, so neutralisiere man mit wässriger Jodwasserstoffsäure. Letztere Lösung erhält man, indem man eine kleine Menge Jod mit Hilfe

von Kaliumjodid in Lösung bringt, in die Lösung Schwefelwasserstoff einleitet, die Flüssigkeit gelinde erwärmt und den ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert.

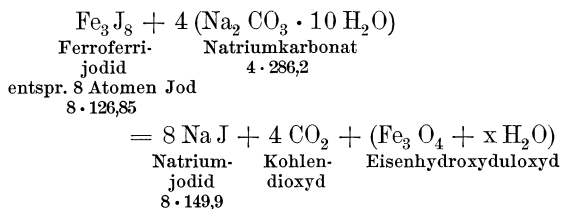
Die neutrale oder schwach alkalisch reagierende Flüssigkeit koche man noch etwa 5 Minuten, um den Niederschlag kompakter zu machen, lasse letzteren absetzen, filtriere die oben stehende Flüssigkeit ab und koche den Niederschlag noch einmal mit Wasser aus, worauf man ihn auf ein Filter bringt und auswäscht. Die gesamten Filtrate dampfe man so weit ein, daß das Salz schon in der Wärme auszukristallisieren beginnt und ein Kristallbrei entstanden ist, den man nach dem Erkalten auf einen Trichter sammelt und gut abtropfen läßt.

Die alkalisch reagierende Mutterlauge neutralisiere man mit Jodwasserstoffsäure und dampfe sie unter beständigem Umrühren zur Trockne ein. Die Kristalle auf dem Trichter trockne man bei 50° bis 60°. Die Ausbeute beträgt gegen 46 g.

**Vorgang.** Kommt Eisen, Jod und Wasser zusammen, so löst sich Ferrojodid auf. Wird in diese Lösung Jod eingetragen, so bildet sich Ferroferrijodid.

Formel siehe bei Kalium jodatium.

Wird zur kochenden Lösung von Ferroferrijodid eine Lösung von Natriumkarbonat gebracht, so scheidet sich Eisenhydroxyduloxyd aus, Kohlendioxyd entweicht und Natriumjodid ist in Lösung.



Chemischer Vorgang und Formel bei der Darstellung von Jodwasserstoffsäure siehe bei Kalium jodatium.

Die Neutralisation der Lösung durch Jodwasserstoffsäure erfolgt ganz analog wie bei Kalium jodatium.

**Aufbewahrung.** Da das Natriumjodid ein hygroskopisches Salz ist und im feuchten Zustande durch Luft und Kohlensäure unter Abscheidung von Jod zersetzt wird, so muß dasselbe in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Auch gehört dasselbe zu den Stoffen der Tabelle C des Arzneibuches.

**Eigenschaften.** Das Natriumjodid stellt ein trocknes, weißes, kristallinisches, an der Luft feucht werdendes Pulver dar, welches in 0,6 Teilen Wasser und 3 Teilen Weingeist löslich ist und in 100 Teilen mindestens 95 Teile wasserfreies Salz enthält. Die 5 Prozent Wasser haften dem Salze entweder als Feuchtigkeit an oder sie sind Kristallwasser, da das Salz mit 2 Molekülen Kristallwasser kristallisiert.

Befestigt man eine kleine Menge des Salzes am Platindrahte und erhitzt in einer Weingeistflamme, so färbt sich die Flamme gelb (Natriumflamme).

Mischt man die wässrige Lösung des Salzes mit wenig Chlorwasser und schüttelt man mit Chloroform, so färbt sich dieses violett. Das Chlor macht aus dem Natriumjodid das Jod frei und dieses löst sich in Chloroform mit violetter Farbe. Ein Überschuß von Jod ist zu vermeiden, indem sich sonst farbloses Chlorjod,  $JCl$ , bildet.

### **Prüfung.**

**1.** Man erhitze 1 g zerriebenes Natriumjodid einige Stunden im Wasserbade bis zum konstanten Gewichte. Der Rückstand muß mindestens 0,95 g betragen. Ein geringerer Rückstand würde einen zu hohen Feuchtigkeitsgehalt anzeigen.

**2.** Man zerreiße einige Kristalle des Salzes.

a) Man erhitze einige Körnchen am Platindrahte in einer Weingeistflamme und betrachte die gelbe Flamme durch ein Kobaltglas; sie darf gar nicht oder doch nur vorübergehend rot gefärbt werden. Eine anhaltende Rötung der Flamme würde mehr als Spuren von Kaliumjodid anzeigen. Die gelbe Farbe der Natriumflamme wird nämlich durch die blaue Farbe des Kobaltglases absorbiert, während die violettrote Farbe der Kaliumflamme zum Vorschein kommt.

b) Man bringe eine Probe des zerriebenen Salzes auf befeuchtetes, rotes Lackmuspapier, welches nicht sogleich violettblau gefärbt werden darf. Ist Natriumkarbonat zugegen, so erfolgt sogleich eine violettblaue Färbung des Papiers.

**3.** Man löse 3 g des Salzes in 57 g Wasser.

A. Je 10 cem der Lösung versetze man

a) mit der doppelten Menge Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung eintreten. Eine dunkle Fällung würde Metalle, wie Kupfer, Blei, anzeigen, indem diese als Metallsulfide gefällt werden;

b) mit Baryumnitratlösung; es darf keine weiße Trübung entstehen; Natriumsulfat erzeugt eine weiße Fällung von Baryumsulfat;

c) mit einem Körnchen Ferrosulfat und 1 Tropfen Ferrichloridlösung, erwärme nach Zusatz von 1 ccm Natronlauge und übersättige mit Salzsäure. Es darf keine blaue Färbung eintreten, was der Fall wäre, wenn das Präparat Natriumcyanid enthielte.

Chemischer Vorgang und Formel siehe bei Prüfung von Kalium jodatum Nr. 2 c, nur ist an Stelle von K — Na zu setzen.

B. 20 ccm der wässerigen Lösung versetze man mit 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung. Bei Gegenwart von Eisen entsteht eine blaue Fällung von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).

Formel siehe bei Kalium jodatum Nr. 2 B.

4. Man bringe ca. 20 ccm Wasser zum Kochen und lasse erkalten. In 9,5 ccm dieses Wassers löse man sofort 0,5 g Natriumjodid, füge einige Tropfen frisch bereitete Stärkelösung und verdünnte Schwefelsäure hinzu; es darf nicht sofort blaue Färbung entstehen.

Ist Natriumjodat zugegen, so macht die Schwefelsäure daraus Jodsäure frei, zugleich aber auch aus dem Natriumjodid Jodwasserstoff unter Bildung von saurem Natriumsulfat. Jodsäure und Jodwasserstoff setzen sich in Wasser und Jod um, und letzteres bildet mit der Stärke blaue Jodstärke.

Formeln siehe bei Prüfung von Kalium jodatum Nr. 3, nur ist an Stelle von K — Na zu setzen.

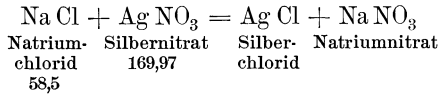
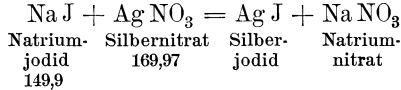
Das Wasser muß frisch ausgekocht sein, weil Luft und Kohlensäure haltendes Wasser für sich schon zersetzend auf das Natriumjodid einwirken und Jod in Freiheit setzen könnte.

5. Man erwärme 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge, sowie mit je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver; es darf sich kein Ammoniakgeruch entwickeln. Beim Erwärmen von Zink und Natronlauge entwickelt sich Wasserstoff unter Bildung von Zinkoxydnatrium. Die Gegenwart von Eisen befördert diese Reaktion. Enthält das Natriumjodid Natriumnitrat, so reduziert der naszierende Wasserstoff die Salpetersäure zu Ammoniak.

Formeln siehe bei Prüfung von Kalium jodatum Nr. 4, nur ist an Stelle von K — Na zu setzen.

6. Man trockne einige zerriebene Kristalle bei 100° und löse 0,2 g davon in 2 ccm Ammoniakflüssigkeit. Zu dieser Lösung mische man 14 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung unter Umschütteln hinzu, worauf man filtriere. Das Filtrat übersättige man

mit Salpetersäure. Es darf innerhalb 10 Minuten weder bis zur Durchsichtigkeit getrübt, noch dunkel gefärbt erscheinen. Wird Natriumjodidlösung mit Silbernitratlösung versetzt, so scheidet sich Silberjodid aus, da es in Ammoniakflüssigkeit unlöslich ist. Ist aber Natriumchlorid oder Natriumbromid zugegen, so bildet sich Silberchlorid oder Silberbromid, die sich in Ammoniakflüssigkeit auflösen und beim Übersättigen des Filtrats mit Salpetersäure sich ausscheiden.



Enthält das Natriumjodid Natriumthiosulfat, so entsteht auf Zusatz von Silbernitrat Silberthiosulfat, das sich in Ammoniakflüssigkeit auflöst. Beim Übersättigen des Filtrats mit Salpetersäure zerfällt das Silberthiosulfat in schwarzes Silbersulfid und Schwefelsäure.

Formeln siehe bei Prüfung von Kalium jodatum Nr. 5, nur ist an Stelle von K — Na zu setzen.

#### Stöchiometrische Berechnungen.

Atomgewicht des Jods = 126,85.

Molekulargewicht des Natriumkarbonats = 286,3.

Molekulargewicht des Natriumjodids = 149,9.

Molekulargewicht des Silbernitrats = 169,97.

**1.** Wieviel Natriumkarbonat braucht man zur Fällung des von 40 g Jod erhaltenen Ferroferrijodids?

1 Molekül Ferroferrijodid, entsprechend 8 Atomen Jod, braucht 4 Moleküle Natriumkarbonat. 2 Atome Jod entsprechen daher 1 Molekül Natriumkarbonat.

$$\begin{array}{rcccc} 2 \text{ J} & \text{Na}_2 \text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O} & \text{J} & & \\ 253,7 & : & 286,5 & = & 40 : x \\ x = 45,14 \text{ g Na}_2 \text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}. \end{array}$$

**2.** Wieviel Natriumjodid erhält man von 40 g Jod?

1 Atom Jod entspricht 1 Molekül Natriumjodid.

$$\begin{array}{rcccc} \text{J} & \text{Na J} & \text{J} & & \\ 126,85 : 149,9 & = & 40 : x \\ x = 47,27 \text{ g Na J}. \end{array}$$

3. Wieviel ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung braucht man zur Fällung von 0,2 g reinem Natriumjodid?

1 Molekül Natriumjodid braucht 1 Molekül Silbernitrat.

Zehntel-Normal-Silbernitratlösung		Silbernitrat
1000 ccm	enthalten	16,997 g
1 ccm	enthält	0,016997 g
		Natriumjodid
1 ccm	fällt	0,01499 g

0,2 g Natriumjodid brauchen zur Fällung:

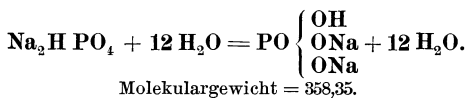
$$\begin{array}{rcl} \text{Na J} & \text{ccm} & \text{Na J} \\ 0,01499 & : 1 & = 0,2 : x \end{array}$$

$$x = 13,34 \text{ ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung.}$$

Das Arzneibuch läßt 14 ccm dieser Silberlösung hierzu verwenden, weil es eine geringe Menge Natriumchlorid oder Natriumbromid zuläßt. Enthält das Natriumjodid diese Verunreinigungen, so braucht es mehr Zehntel-Normal-Silbernitratlösung zur Fällung als ein reines Salz, weil das Natriumchlorid und Natriumbromid ein viel niedrigeres Molekulargewicht besitzen als das Natriumjodid.

### Natrium phosphoricum.

*Dinatrium-Orthophosphat. Natriumphosphat. Phosphorsaures Natrium.*



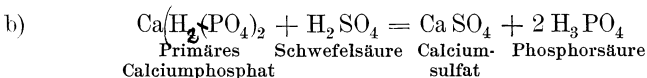
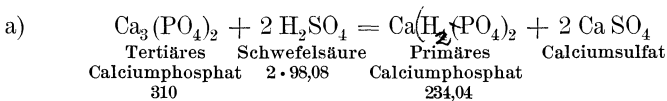
**Darstellung.** Größere Knochen lasse man so lange in einem Herdfeuer liegen, bis dieselben vollkommen weiß gebrannt sind, worauf man sie in ein grobes Pulver verwandelt. 100 g dieses Pulvers übergieße man mit 500 g Wasser und setze allmählich 85 g Schwefelsäure in kleinen Portionen unter Umrühren hinzu. Das Gemisch lasse man 2 bis 3 Tage an einem warmen Orte stehen und rühre zuweilen um. Hierauf bringe man die breiige Masse auf ein leinenes Kolatorium, lasse gut abtropfen, rühre den Rückstand nochmals mit 200 g heißem Wasser an, koliere wiederum und presse den Rückstand aus.

Die vereinigten Kolaturen dampfe man in einer Porzellanschale auf ca. 200 g ein, stelle einige Tage zur Abscheidung des Calcium-

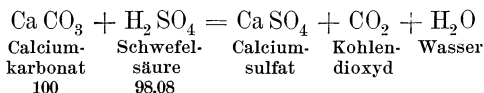


sulfats beiseite und filtriere. Das Filtrat verdünne man mit dem  $1\frac{1}{2}$  fachen Volumen Wasser, erhitze die Flüssigkeit in einer geräumigen Schale und versetze die heiße Flüssigkeit mit einer Lösung von 100 g kristallisiertem Natriumkarbonat in 400 g Wasser so lange, als eine abfiltrierte und erhitzte Probe mit der Natriumkarbonatlösung noch eine Trübung erleidet. Ist dieses nicht mehr der Fall, so lasse man einen Tag stehen, filtriere und verdampfe das Filtrat zur Kristallisation. Die erhaltenen Kristalle sammle man auf einen Trichter, die Mutterlauge verdampfe man wiederum zur Kristallisation. Die letzte Mutterlauge, welche die Verunreinigungen enthält, entferne man. Die Kristalle müssen durch Umkristallisieren gereinigt werden. Zu diesem Zwecke löse man sie in der  $2\frac{1}{4}$  fachen Menge heißen Wassers auf, filtriere und stelle das Filtrat zwei Tage an einen kühlen Ort. Die ausgeschiedenen Kristalle sammle man auf einen Trichter, lasse die Mutterlauge gut abtropfen und verdampfe letztere auf die Hälfte, damit sich nach einiger Zeit wiederum Kristalle ausscheiden. Die Kristalle breite man auf Filtrierpapier aus und lasse sie bei gewöhnlicher Temperatur trocknen. Die Ausbeute beträgt etwa 120 g kristallisiertes Natriumphosphat.

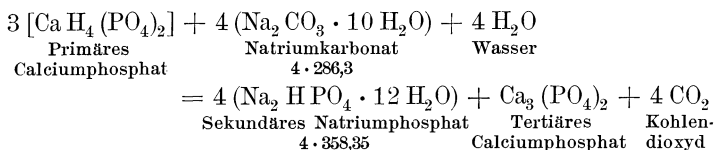
**Vorgang.** Die Knochen besitzen gegen 50 Prozent organische Substanz, wie Zellgewebe, Eiweiß, Fett u. s. w. Werden die Knochen geglüht, so verbrennen diese Stoffe und es bleiben nur die anorganischen Bestandteile zurück. Letztere bestehen aus ca. 85 Prozent tertiärem Calciumphosphat, ca. 6 bis 8 Prozent Calciumkarbonat neben geringen Mengen von Magnesiumphosphat und Calciumfluorid. Wird die Knochenasche mit Schwefelsäure digeriert, so entsteht unlösliches Calciumsulfat und lösliches primäres Calciumphosphat (a). Zugleich wird aus einem Teil des primären Calciumphosphats die Phosphorsäure frei unter Bildung von Calciumsulfat (b). In Lösung ist also ein Gemenge von primärem Calciumphosphat und freier Phosphorsäure.



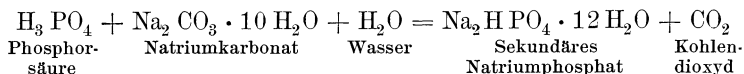
Aus dem Calciumkarbonat treibt die Schwefelsäure die Kohlensäure aus unter Bildung von Calciumsulfat und es findet deshalb Aufbrausen statt.



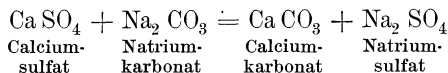
Die vom Calciumsulfat abfiltrierte Flüssigkeit enthält demnach freie Phosphorsäure, primäres Calciumphosphat und eine geringe Menge Calciumsulfat gelöst. Wird diese Flüssigkeit mit einer Natriumkarbonatlösung versetzt, so setzt sich das primäre Calciumphosphat mit dem Natriumkarbonat in lösliches sekundäres Natriumphosphat und unlösliches tertiäres Calciumphosphat um und Kohlendioxyd entweicht. Man erhält deshalb niemals die ganze in den Knochen enthaltene Menge Phosphorsäure in Form von sekundärem Natriumphosphat.



Die freie Phosphorsäure bildet mit dem Natriumkarbonat sekundäres Natriumphosphat und Kohlendioxyd entweicht.



Die in der sauren Flüssigkeit gelöste geringe Menge Calciumsulfat setzt sich mit dem Natriumkarbonat um in Calciumkarbonat und Natriumsulfat.



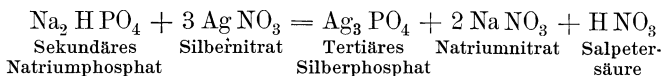
Die Kristalle werden durch Umkristallisieren vom Natriumsulfat befreit.

Das sekundäre Natriumphosphat kristallisiert in der Kälte mit 12 Molekülen Kristallwasser und dieses ist das officinelle Salz. Besitzt die Lösung beim Kristallisieren eine höhere Temperatur als 30°, so kristallisiert das Salz nur mit 7 Molekülen Kristallwasser. Man darf daher die Lösung des Salzes nicht zu konzentriert machen, damit sie nicht schon in der Wärme kristallisiert.

**Aufbewahrung.** Da das Natriumphosphat leicht verwittert, so muß dasselbe in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Es verliert beim Verwittern 5 Moleküle Wasser und geht in die luftbeständigere Verbindung  $\text{Na}_2 \text{HPO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$  über.

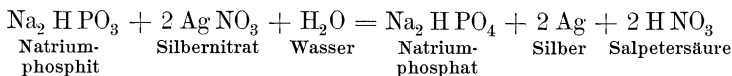
**Eigenschaften.** Das Natriumphosphat stellt farblose, durchscheinende, an trockner Luft verwitternde Kristalle von schwach salzigem Geschmacke und alkalischer Reaktion dar, welche sich bei  $40^\circ$  verflüssigen und in 5,8 Teilen Wasser lösen.

Erhitzt man ein Körnchen am Platindrahte in der Weingeistflamme, so färbt sich die Flamme gelb (Natriumflamme). Wird die wässrige Lösung des Salzes mit Silbernitratlösung versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag von tertiärem Silberphosphat, das in Ammoniak und Salpetersäure löslich ist.



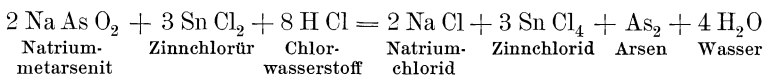
### Prüfung.

**1.** Man erwärme obige wässrige, mit Silbernitratlösung versetzte Lösung; der gelbe Niederschlag von Silberphosphat darf sich nicht bräunen. Wäre letzteres der Fall, so würde dieses Natriumphosphit anzeigen, welches das Silbernitrat beim Erwärmen zu metallischem Silber reduziert; letzteres mengt sich dem gelben Silberphosphat bei und bräunt es.



**2.** Man betrachte die durch das Salz gelb gefärbte Weingeistflamme durch ein Kobaltglas; sie darf gar nicht oder doch nur vorübergehend rot erscheinen. Die gelbe Farbe der Natriumflamme wird durch die blaue Farbe des Kobaltglases absorbiert. Ist ein Kaliumsalz zugegen, so erscheint nun die Flamme violett.

**3.** Man zerreiße 1 g zerriebenes Natriumphosphat mit 3 ccm Zinnchlorürlösung; im Laufe einer Stunde darf eine Färbung nicht entstehen. Enthält das Präparat Arsen, so wird metallisches Arsen ausgeschieden unter Bildung von Zinnchlorid.



4. Man löse 2 g Natriumphosphat in 38 g Wasser.

a) 10 ccm der Lösung versetze man mit der doppelten Menge Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung eintreten. Metalle, wie Kupfer, Blei, Eisen, erzeugen eine dunkle Fällung von Metallsulfid.

b) 20 ccm der Lösung säure man mit Salpetersäure an. Es darf kein Aufbrausen stattfinden. Ist Natriumkarbonat zugegen, so entweicht Kohlendioxyd unter Aufbrausen.

Je 10 ccm der angesäuerten Lösung versetze man

c) mit Baryumnitratlösung; sie darf nach 3 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden. Sind mehr als Spuren von Natriumsulfat zugegen, so entsteht ein weißer Niederschlag von Baryumsulfat;

d) mit Silbernitratlösung; nach 3 Minuten darf sie nicht mehr als opalisierend getrübt werden; mehr als Spuren von Chloriden erzeugen eine weiße Fällung von Silberchlorid.

#### Stöchiometrische Berechnungen.

Molekulargewicht des tertiären Calciumphosphats = 310.

Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,08.

Molekulargewicht des kristallisierten Natriumkarbonats = 286,3.

Molekulargewicht der Phosphorsäure = 98,03.

Molekulargewicht des Natriumphosphats = 358,35.

Molekulargewicht des Calciumkarbonats = 100.

1. Wieviel 95prozentige Schwefelsäure braucht man zur Zersetzung von 100 g Knochenasche, wenn dieselbe aus 85 Prozenten tertiäres Calciumphosphat und 6 Prozenten Calciumkarbonat besteht?

1 Molekül tertiäres Calciumphosphat braucht 2 Moleküle Schwefelsäure.

$$\begin{array}{rcccl} \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 & & 2 \text{H}_2\text{SO}_4 & & \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \\ 310 & : & 196,16 & = & 85 : x \\ x = 53,8 \text{ g H}_2\text{SO}_4. \end{array}$$

1 Molekül Calciumkarbonat braucht 1 Molekül Schwefelsäure.

$$\begin{array}{rcccl} \text{Ca CO}_3 & & \text{H}_2\text{SO}_4 & & \text{Ca CO}_3 \\ 100 & : & 98,08 & = & 6 : x \\ x = 5,88 \text{ g H}_2\text{SO}_4. \end{array}$$

Diese Menge Schwefelsäure  $53,8 + 5,88 = 59,68$  entspricht 95prozentiger Schwefelsäure:

$$95 : 100 = 59,68 : x$$

$$x = 62,8 \text{ g.}$$

In der Praxis wird eine größere Menge Schwefelsäure hierzu verwendet.

**2.** Wieviel kristallisiertes Natriumkarbonat braucht man zur Zersetzung des primären Calciumphosphats, welches sich bei Behandlung von 100 g Knochenasche mit Schwefelsäure gebildet hat, wenn die Knochenasche 85 Prozent tertiäres Calciumphosphat enthält?

3 Moleküle tertiäres Calciumphosphat geben 3 Moleküle primäres Calciumphosphat, und letztere bedürfen 4 Moleküle kristallisiertes Natriumkarbonat zur Zersetzung.

$$3 [\text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2] \quad 4 (\text{Na}_2 \text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}) \quad \text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2$$

$$930 \quad : \quad 1145,2 \quad = \quad 85 : x$$

$$x = 104,6 \text{ g Na}_2 \text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}.$$

**3.** Wieviel Phosphorsäure enthalten 85 g tertiäres Calciumphosphat, und wieviel kristallisiertes Natriumphosphat entsprechen dieser Menge Phosphorsäure?

1 Molekül tertiäres Calciumphosphat entspricht 2 Molekülen Phosphorsäure.

$$\text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2 \quad 2 \text{H}_3 \text{PO}_4 \quad \text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2$$

$$310 \quad : \quad 196,06 \quad = \quad 85 : x$$

$$x = 53,7 \text{ g H}_3 \text{PO}_4.$$

1 Molekül Phosphorsäure entspricht 1 Molekül kristallisiertes Natriumphosphat.

$$\text{H}_3 \text{PO}_4 \quad \text{Na}_2 \text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} \quad \text{H}_3 \text{PO}_4$$

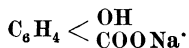
$$98,03 \quad : \quad 358,35 \quad = \quad 53,7 : x$$

$$x = 196,3 \text{ g Na}_2 \text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}.$$

In Wirklichkeit beträgt die Ausbeute weniger, weil ein Teil der Phosphorsäure als tertiäres Calciumphosphat gefällt wird.

### **Natrium salicylicum.**

*Salicylsäures Natrium. Natriumsalicylat.*



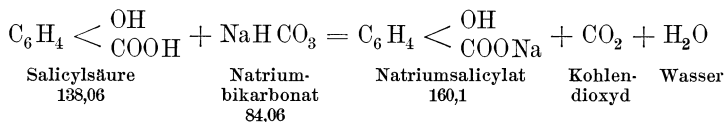
Molekulargewicht = 160,1.

**Darstellung.** 10 g Natriumbikarbonat mische man in einer geräumigen Porzellanschale mit 16,5 g Salicylsäure und setze unter Umrühren ca. 10 g Wasser hinzu. Nachdem die Kohlensäureentwicklung nachgelassen hat, erwärme man die Mischung

auf dem Wasserbade, bis alle Kohlensäure verjagt ist, verdünne eine Probe mit Wasser und prüfe die Reaktion derselben mit empfindlichem blauen Lackmuspapier. Wird dasselbe nicht verändert, so setze man noch etwas Salicylsäure zu, bis eine verdünnte, erwärmte Probe Lackmuspapier schwach rötet, und verdampfe dann bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur möglichst rasch zur Trockne. Die Salzmasse löse man in 120 g Weingeist von 96 Prozent in der Wärme, filtriere noch warm durch ein Filter aus eisenfreiem Filtrierpapier und verdampfe das Filtrat zur Kristallisation. Die Kristalle sammle man auf einen Trichter, lasse gut abtropfen und trockne sie bei gelinder Wärme in einer Porzellanschale aus. Die Mutterlauge verdampfe man nochmals zur Kristallisation und behandle die Kristalle wie angegeben. Ist die Mutterlauge gefärbt, so behandle man sie mit Tierkohle, filtriere und verdampfe zur Kristallisation.

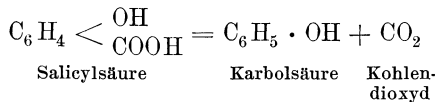
**Vorgang.** Die Salicylsäure ist eine Oxysäure, d. h. sie besitzt eine Carboxylgruppe, COOH, und eine Hydroxylgruppe, OH. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, primäre und sekundäre. Bei ersteren ist nur der Wasserstoff der Carboxylgruppe, bei letzteren auch noch der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Metall vertreten. Das Natriumsalicylat ist das primäre Salz der Salicylsäure und besitzt die Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} < \text{OH} \\ < \text{COONa} \end{matrix}$ .

Wird Natriumbikarbonat mit Salicylsäure gesättigt, so bildet sich Natriumsalicylat und Kohlendioxyd entweicht.

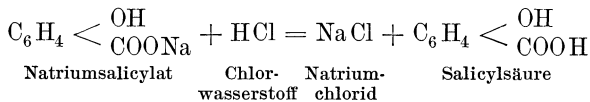


Die Lösung muß vor dem Eindampfen zur Kristallisation mit Salicylsäure schwach angesäuert werden, weil bei überschüssigem Alkali das Natriumsalicylat Sauerstoff aus der Luft anzieht und sich dabei braun färbt. Aus diesem Grunde ist auch das Eindampfen zur Kristallisation und das Umkristallisieren aus Weingeist möglichst rasch vorzunehmen. Auch ist darauf zu achten, daß die Salicylsäure möglichst rein sei und das Präparat keine Spur von Eisen enthalte, weil nur in diesem Falle ein ungefärbtes Präparat erhalten wird.

**Eigenschaften.** Das Natriumsalicylat stellt weiße, geruchlose, kristallinische Schüppchen von süß salzigem Geschmacke dar, in 0,9 Teilen Wasser und in 6 Teilen Weingeist löslich. Erhitzt man das Salz in einem engen Probierrohre, so entwickelt es weiße, nach Karbolsäure riechende Dämpfe, indem ein Teil Salicylsäure in Karbolsäure und Kohlendioxyd zerfällt, und es bleibt ein kohlehaltiger, mit Säuren aufbrausender, die Flamme gelb färbender Rückstand von Natriumkarbonat zurück.



Die wässrige Lösung des Salzes (1 = 10) scheidet auf Zusatz von Salzsäure weiße, in Äther leicht lösliche Kristalle von Salicylsäure aus.



Die wässrige Lösung wird durch Ferrichloridlösung, selbst in starker Verdünnung (1 = 1000) blauviolett gefärbt, indem sich Ferrisalicylat bildet.

#### Prüfung.

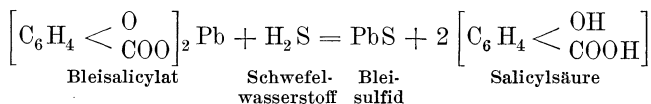
1. Man löse 1 g Natriumsalicylat in 4 g Wasser. Die Lösung sei farblos, nach einigem Stehen höchstens schwach rötlich sich färbend und reagiere schwach sauer. Nur sauer reagierendes Salz gibt farblose Lösungen (siehe oben).

2. Man übergieße 0,1 g des Salzes mit 1 ccm Schwefelsäure; es muß sich ohne Aufbrausen und ohne Färbung auflösen. Aufbrausen würde Natriumkarbonat, eine Bräunung, fremde, organische Stoffe anzeigen.

3. Man löse 2 g des Salzes in 38 g Wasser.

Je 10 ccm der Lösung versetze man

a) mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung eintreten. Metalle, wie Kupfer, Blei, erzeugen eine dunkle Fällung von Metallsulfid;



b) mit Baryumnitratlösung; es darf keine Veränderung erfolgen. Natriumkarbonat oder Natriumsulfat bewirken eine weiße Fällung von Baryumkarbonat bezw. Baryumsulfat. Ersterer Niederschlag ist in Salzsäure löslich, letzterer unlöslich.

c) 4 ccm obiger Lösung vermische man mit 6 ccm Weingeist. säure mit Salpetersäure an und versetze mit Silbernitratlösung; es darf keine Veränderung eintreten. Beim Ansäuern mit Salpetersäure wird Salicylsäure frei unter Bildung von Natriumnitrat, und die Salicylsäure löst sich in Weingeist. Bei Gegenwart von Natriumchlorid scheidet Silbernitrat einen weißen Niederschlag von Silberchlorid aus.

### Stöchiometrische Berechnungen.

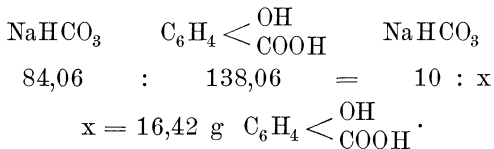
Molekulargewicht der Salicylsäure = 138,06.

Molekulargewicht des Natriumbikarbonats = 84,06.

Molekulargewicht des Natriumsalicylats = 160,1.

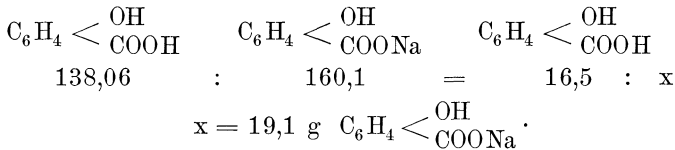
1. Wieviel Salicylsäure braucht man zur Sättigung von 10 g Natriumbikarbonat?

1 Molekül Natriumbikarbonat braucht 1 Molekül Salicylsäure.



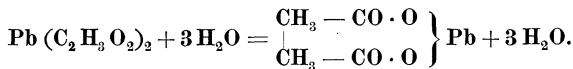
2. Wieviel Natriumsalicylat erhält man von 16,5 g Salicylsäure?

1 Molekül Salicylsäure entspricht 1 Molekül Natriumsalicylat.



### Plumbum aceticum.

*Saccharum Saturni. Essigsäures Blei. Bleiacetat. Bleizucker.*



**Darstellung.** 100 g. rohes Bleiacetat löse man in einer Porzellanschale in 150 g heißen, destillierten Wassers, füge 1,5 g verdünnte Essigsäure hinzu, filtriere noch heiß und lasse in einer



bedeckten Schale an einem kühlen Orte kristallisieren. Die Kristalle sammle man auf einen Trichter, lasse gut abtropfen und trockne sie zwischen Fließpapier bei gewöhnlicher Temperatur in einer möglichst kohlenstofffreien Luft. Die Mutterlauge verdampfe man auf etwa die Hälfte, setze einige Tropfen verdünnte Essigsäure zu und lasse wiederum kristallisieren. Die Kristalle behandle man wie oben.

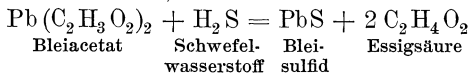
**Vorgang.** Das rohe Bleiacetat ist meist verunreinigt mit basischem Bleikarbonat und Kupferacetat. Um es von diesen Verunreinigungen zu befreien, wird dasselbe nach Zusatz von Essigsäure umkristallisiert. Der Zusatz von Essigsäure bezweckt, die Bildung von basischem Bleikarbonat und basischem Bleiacetat zu verhindern, welche durch Einwirkung der Kohlensäure und des Ammoniaks der Luft entstehen.

**Aufbewahrung.** Da das Bleiacetat an trockner Luft verwittert und auch etwas Essigsäure verliert, und durch Kohlensäure und Ammoniak der Luft obige Zersetzung erleidet, so muß es in dicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

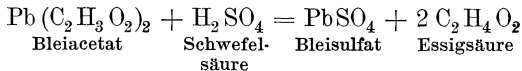
**Eigenschaften.** Das Bleiacetat stellt farblose, durchscheinende, schwach verwitternde Kristalle oder weiße, kristallinische Massen dar, welche nach Essigsäure riechen und sich in 2,8 Teilen Wasser und in 29 Teilen Weingeist lösen. Die kalt gesättigte wässrige Lösung bläut rotes Lackmuspapier; beim Verdünnen derselben mit Wasser nimmt sie schwach saure Reaktion an. Die wässrige Lösung besitzt einen süßlich zusammenziehenden Geschmack.

Löst man 1 g Bleiacetat in 30 g Wasser und versetzt

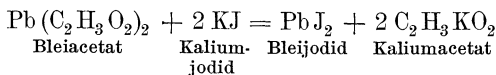
a) mit Schwefelwasserstoffwasser, so erhält man einen schwarzen Niederschlag von Bleisulfid;



b) mit Schwefelsäure, so entsteht ein weißer Niederschlag von Bleisulfat;

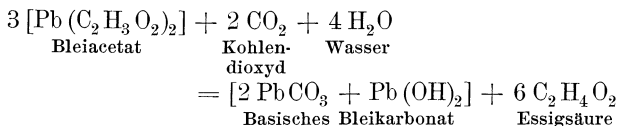


c) mit Kaliumjodidlösung, so entsteht ein gelber Niederschlag von Bleijodid.

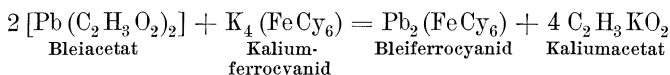


**Prüfung.**

1. Man löse 1 g Bleiacetat in 10 g zuvor ausgekochtem Wasser. Die Lösung muß klar oder nur schwach opalisierend sein. Eine stärkere Trübung würde einen zu hohen Gehalt an basischem Bleikarbonat anzeigen, entstanden durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft auf Bleiacetat. Die dabei frei werdende Essigsäure verhindert die weitere Bildung von basischem Bleikarbonat.

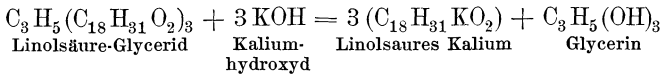


2. Man versetze obige wässrige Lösung mit Kaliumferrocyanid-lösung. Es entstehe ein rein weißer Niederschlag von Bleiferrocyanid. Enthält das Präparat Kupferacetat, so entsteht auf ganz analoge Weise ein rötlichbrauner Niederschlag von Kupferferrocyanid, der sich dem Blei-Niederschlag beimengt und ihn färbt.

**Sapo kalinus.***Kaliseife.*

**Darstellung.** 200 g Leinöl erwärme man im Wasserbade in einem geräumigen Zinn- oder Porzellangefäße und setze sodann unter Umrühren mit einem Holz- oder Porzellanspatel 270 g Kalilauge und 20 g Weingeist zu. Man erwärme nun so lange, bis vollständige Verseifung stattgefunden hat, was man daran erkennt, daß eine Probe in Wasser klar löslich ist, ohne daß sich Öltröpfchen abscheiden.

**Vorgang.** Das Leinöl besteht zum größten Teil aus den Glyceriden der Leinölsäure neben Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure und Myristinsäure. Die Leinölsäure ist kein einheitliches Produkt, sondern besteht aus Linolsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , und den beiden isomeren Säuren, der Linolen- und Isolinolensäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ . Das Linolsäure-Glycerid besitzt die Formel  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_2)_3$ , das Linolen- und Isolinolensäure-Glycerid die Formel  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_2)_3$ . Wird das Leinöl mit Kalilauge erwärmt, so entstehen Kalisalze dieser Säuren und Glycerin wird frei.



Auf gleiche Weise werden die übrigen Glyceride durch Kalilauge zersetzt. Man nennt diesen Vorgang Verseifung. Der Zusatz von Weingeist geschieht, um die Verseifung zu befördern. Die Kaliseife besteht demnach aus den Kalisalzen der Linolsäure, Linolen- und Isolinensäure, sowie den anderen im Leinöl enthaltenen Säuren, welchen Wasser und Glycerin und eine geringe Menge Kaliumhydroxyd beigemengt sind. Letzteres verwandelt sich nach einiger Zeit in Kaliumkarbonat.

**Eigenschaften.** Die Kaliseife stellt eine gelblichbräunliche, durchsichtige, weiche, schlüpfrige Masse von schwach seifenartigem Geruche dar. Sie ist in Wasser und in Weingeist löslich.

**Prüfung.** Man löse 10 g Kaliseife in 30 ccm Weingeist und setze 0,5 ccm Normal-Salzsäure zu. Die Lösung muß klar bleiben. Eine Trübung oder Fällung würde von Harzseife herrühren.

Versetzt man diese Lösung mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung, so darf sie sich nicht färben. Es darf also nicht mehr Kaliumhydroxyd vorhanden sein, als durch 0,5 ccm Normal-Salzsäure gebunden werden können.

1 Molekül Chlorwasserstoff = 36,46 bindet 1 Molekül Kaliumhydroxyd = 56,16.

Normal-Salzsäure		Chlorwasserstoff
1000 ccm	enthalten	36,46 g
1 ccm	enthält	0,03646 g
		Kaliumhydroxyd
1 ccm	sättigt	0,05616 g
0,5 ccm	sättigen	$\frac{0,05616}{2} = 0,02808$ g

Diese Menge Kaliumhydroxyd darf in 10 g Kaliseife enthalten sein, entsprechend 0,2808 Prozent Kaliumhydroxyd.

## Sapo medicatus.

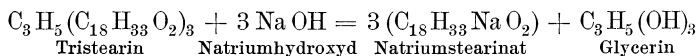
### Medizinische Seife.

**Darstellung.** 60 g Natronlauge erhitze man im Dampfbade in einer Porzellschale und setze, wenn die Lauge etwa 80° besitzt, unter Umrühren allmählich ein geschmolzenes Gemenge von 25 g Schweinefett und 25 g Olivenöl hinzu. Man erhitze etwa 1/2 Stunde unter Umrühren, füge dann 6 g Weingeist hinzu und

erhitze unter fortwährendem Umrühren etwa 1 Stunde lang, bis eine ganz gleichmäßige Masse entstanden ist, worauf man portionenweise 100 g heißes Wasser hinzusetzt und weiter erhitzt, nötigenfalls unter Hinzufügen kleiner Mengen Natronlauge, bis sich ein durchsichtiger, zäher Seifenleim gebildet hat, der sich in heißem Wasser ohne Abscheidung von Fett klar löst. Sollte der Seifenleim trübe erscheinen, so setze man noch heißes Wasser zu und erwärme. Verschwindet die Trübung nicht, so fehlt es an Natronlauge und man muß noch etwas Natronlauge zusetzen und weiter erhitzen. Man setze sodann eine filtrierte Lösung von 12,5 g Kochsalz und 1,5 g rohem Natriumkarbonat in 40 g Wasser hinzu, und erhitze die ganze Masse unter Umrühren weiter, bis sich die Seife vollkommen abgeschieden hat. Die nach dem Erkalten auf der Flüssigkeit schwimmende Masse hebe man von ersterer ab, wasche sie nochmals mit geringer Menge Wasser ab, presse sie vorsichtig, aber stark in einem leinenen Tuche aus, zerschneide sie dann in dünne Scheiben und trockne diese im Trockenschranke aus. Zum Gebrauche ist die Seife fein zu pulvern.

**Vorgang.** Die Fette und Öle sind Gemenge neutraler, zusammengesetzter Äther (Ester) des Glycerins mit Fettsäuren, namentlich der Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure. Werden die Fette oder Öle mit den wässrigen Lösungen ätzender Alkalien erhitzt, so entstehen Alkalisalze der Fettsäuren d. i. Seifen, während das Glycerin in Freiheit gesetzt wird. Eine Seife stellt also ein Gemenge von Alkalisalzen der Fettsäuren dar.

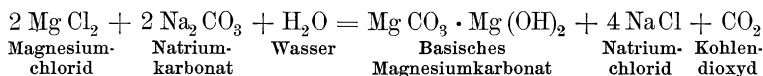
Das Schweineschmalz besteht aus den Estern der Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure. Dieselben heißen auch Tristearin, Tripalmitin und Triolein. Das Olivenöl besteht aus den Estern der Ölsäure (Triolein), der Palmitinsäure (Tripalmitin) und der Arachinsäure (Triarachin). Beim Erhitzen des Schweineschmalz und Olivenöls mit Natronlauge bilden sich die Natriumsalze obiger Fettsäuren, während Glycerin in Freiheit gesetzt wird. So entstehen aus dem Ester der Stearinsäure (Tristearin) Natriumstearinat und Glycerin scheidet sich aus.



Dieses Natriumstearinat scheidet sich anfangs beim Erhitzen der Fette mit Natronlauge körnig aus. Die vollständige Verseifung des Fettes erfolgt erst beim Erhitzen mit Weingeist.

Um die Seife vom Glycerin zu trennen, wird der Seifenleim mit einer filtrierten Lösung von Kochsalz und Natriumkarbonat versetzt. Da die Seife in verdünnter Kochsalzlösung unlöslich ist, so scheidet sie sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab.

Da das Kochsalz stets mit Magnesiumchlorid verunreinigt ist, dieses aber die Bildung von unlöslicher Magnesiumseife veranlassen würde, so wird der Kochsalzlösung etwas Natriumkarbonat zugesetzt, welches das Magnesiumchlorid als basisches Magnesiumkarbonat fällt.



### Prüfung.

1. Die medizinische Seife sei weiß, nicht ranzig, in Wasser und Weingeist löslich. Die Ranzidität erkennt man am Geruch. Ein in Wasser und Weingeist unlöslicher Rückstand könnte von Magnesiumseife herrühren. Eine trübe Lösung im Wasser zeigt unverseiftes Fett an.

2. Man löse 2 g der Seife in 10 ccm Weingeist. Je 5 ccm der warmen Lösung versetze man

a) mit 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung; sie darf nicht gerötet werden. Eine Rötung würde freies Alkali anzeigen;

b) mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung eintreten. Eine dunkle Färbung oder Fällung zeigt Metalle, namentlich Kupfer an, die als Metallsulfide gefällt werden.

## Spiritus Aetheris nitrosi.

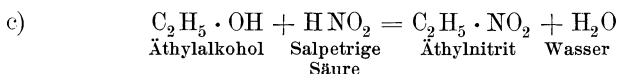
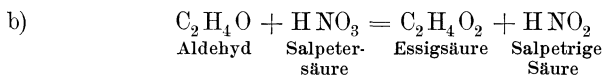
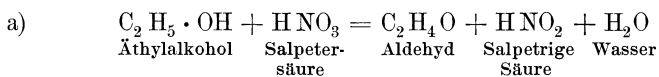
*Spiritus nitrico-aethereus. Spiritus Nitri dulcis.*

*Versüßter Salpetergeist.*

**Darstellung.** 90 g Salpetersäure und 150 g Weingeist schichte man in der Weise aufeinander, daß man den Weingeist in einen hohen Glaszylinder bringt und dann die Salpetersäure mittels eines Scheidetrichters langsam zufließen läßt. Ist das Rohr des Scheidetrichters nicht lang genug, so verseehe man es mit einem Kautschukschlauch, in welchem eine Glasröhre steckt, und bringe die Öffnung der letzteren nahe an den Boden des Zylinders. Nachdem man den Hahn des Scheidetrichters langsam geöffnet, sammelt sich die Salpetersäure unter dem Weingeist an, und wenn alle Salpetersäure zugelaufen, zeigen sich deutlich zwei Schichten der Flüssigkeit.

Man bedecke nun den Glaszylinder mit einem Uhrglase und lasse die Flüssigkeit 2 Tage lang ruhig, ohne zu schütteln, stehen, damit sich die beiden Flüssigkeiten gleichmäßig von selbst mischen. Man bringe dieselbe sodann in eine tubulierte Retorte, welche nur zur Hälfte damit angefüllt sein darf, verbinde die Retorte mittels eines Vorstoßes mit einem Liebig'schen Kühler, setze sie in ein Wasserbad und destilliere nun, nachdem man eine Vorlage, in welcher sich 150 g Weingeist befindet, so angelegt hat, daß die Abflußröhre des Kühlers nur ganz wenig in den vorgelegten Weingeist eintaucht. Die Destillation setze man so lange fort, als noch etwas übergeht. Sollten in der Retorte gelbe Dämpfe auftreten, so unterbreche man ebenfalls die Destillation. Man schüttele nun das Destillat mit gebrannter Magnesia, bis eine abfiltrierte Probe blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet, lasse 24 Stunden lang stehen, filtriere die überschüssige Magnesia ab und destilliere das Filtrat aus dem Wasserbade bei anfangs sehr gelinder Erwärmung. Das Destillat fange man in einer Vorlage auf, welche 60 g Weingeist enthält und unterbreche die Destillation, sobald das Gesamtgewicht der in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit 240 g beträgt.

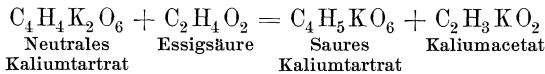
**Vorgang.** Werden Salpetersäure und Weingeist sofort miteinander gemischt, so tritt unter Umständen eine heftige Reaktion ein. Um dieses zu vermeiden, schichtet man beide Flüssigkeiten aufeinander, so daß nur eine allmähliche Mischung derselben von selbst stattfindet. Wird ein Gemisch von Salpetersäure und Weingeist der Destillation unterworfen, so geht anfangs nur ganz reiner Weingeist über, und erst gegen das Ende der Destillation wird ein Teil Weingeist durch die Salpetersäure zu Aldehyd (a) und weiter zu Essigsäure (b) oxydiert, während salpetrige Säure entsteht, die mit einem anderen Teil Weingeist salpetrigsauren Äthyläther (Äthylnitrit (c) bildet.



Außerdem entstehen bei der Destillation Essigsäure-Äthyläther, Ameisensäure, Ameisensäure-Äthyläther, Oxalsäure und Propionitril (Äthylcyanid). Ein Teil Salpetersäure bleibt in der Retorte unverändert zurück. Das Destillat besteht demnach aus unverändertem Weingeist, freier salpetriger Säure und Salpetersäure, Salpetrigsäure-Äthyläther, Essigsäure-Äthyläther, Ameisensäure-Äthyläther, Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure und Propionitril.

Wird das Destillat mit gebrannter Magnesia (Magnesiumoxyd) geschüttelt, so werden die in freiem Zustande befindlichen Säuren, wie salpetrige Säure, Salpetersäure, Essigsäure, Ameisensäure, von der Magnesia gebunden und bleiben bei der Rektifikation zurück, während Weingeist, Salpetrigsäure-Äthyläther, Essigsäure-Äthyläther, Ameisensäure-Äthyläther und Aldehyd überdestillieren. Auch das erst bei 97° destillierende Propionitril (Äthylcyanid),  $C_2H_5 \cdot CN$ , bleibt zum größten Teile zurück.

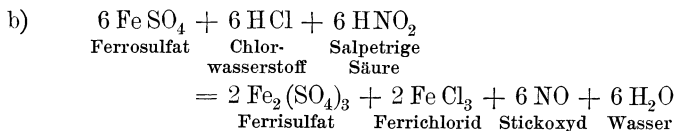
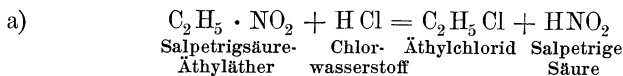
**Aufbewahrung.** Den Salpetergeist bewahre man in kleinen, ganz gefüllten und gut verschlossenen Gläsern an einem kühlen Orte auf. Durch Einwirkung der Luft findet eine Oxydation des Aldehyds zu Essigsäure, sowie ein Zerfallen des Äthylnitrits in Weingeist und salpetrige Säure und eine Oxydation der letzteren zu Salpetersäure statt, wodurch das Präparat eine saure Reaktion erhält. Um ein saures Präparat von der Säure zu befreien, schüttelt man es mit einigen Kristallen von neutralem Kaliumtartrat. Die vorhandene Essigsäure oder Salpetersäure setzt sich mit dem Kaliumtartrat um in Kaliumacetat bezw. Kaliumnitrat und saures Kaliumtartrat.



**Eigenschaften.** Der Salpetergeist stellt eine klare, farblose oder gelbliche Flüssigkeit dar, von angenehmem, ätherischem Geruche und süßlichem, brennendem Geschmacke, völlig flüchtig, mit Wasser klar mischbar. Das spezifische Gewicht ist 0,840 bis 0,850.

Vermischt man eine frisch bereitete Lösung von 1 g Ferrosulfat in 2 ccm Salzsäure mit 4 ccm Salpetergeist, so entsteht eine schwarzbraun gefärbte Flüssigkeit. Die Salzsäure macht nämlich aus dem Salpetrigsäure-Äthyläther die salpetrige Säure frei (a). Diese verwandelt einen Teil Ferrosulfat mit Hilfe von Salzsäure in Ferrisulfat und Ferrichlorid und wird dadurch zu Stickoxyd, das

sich mit einem anderen Teil Ferrosulfat zu der braunen Verbindung  $\text{FeSO}_4 + \text{NO}$  vereinigt.



**Prüfung.** Man versetze 10 ccm des Präparats mit 0,2 ccm Normal-Kalilauge und tauche in die Flüssigkeit blaues Lackmuspapier, dasselbe darf nicht geröthet werden. 10 ccm des Salpetergeistes dürfen also nicht mehr freie Säuren (Essigsäure, Salpetersäure) enthalten, als durch obige Menge Normal-Kalilauge gesättigt werden können.

### Stibium sulfuraturn aurantiacum.

*Sulfur auratum Antimonii. Antimonpentasulfid. Fünffach Schwefelantimon. Goldschwefel.*



Molekulargewicht = 400,08.

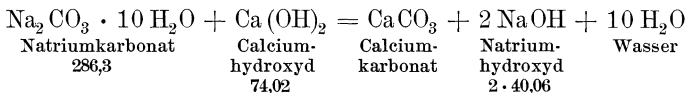
**Darstellung.** 100 g frisch gebrannten Kalk lösche man durch Besprengen mit Wasser und rühre das Pulver mit 300 g Wasser zu einem Kalkbrei an. Nachdem man 280 g kristallisiertes Natriumkarbonat in einem eisernen Kessel in 1000 ccm Wasser gelöst und diese Lösung zum Kochen gebracht hat, setze man obigen Kalkbrei hinzu, koche unter Umrühren einige Minuten und füge hierauf ein inniges Gemenge von 144 g lävigierten schwarzen Schwefelantimon und 28 g Schwefel hinzu, koche so lange unter beständigem Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die graue Farbe verschwunden ist und die Flüssigkeit grünlich geworden, worauf man die Flüssigkeit durch ein leinenes, vorher genäßtes Kolatorium laufen läßt. Den Rückstand koche man nochmals mit 600 g Wasser aus, koliere wiederum und wasche denselben mit heißem Wasser gut aus. Die vereinigten Flüssigkeiten filtriere man und verdampfe das Filtrat ohne Umrühren in einer Porzellanschale so weit, daß ein Tropfen beim Erkalten Kristalle abscheidet. Man stelle sodann die Schale zugedeckt an einen kalten Ort und sammle nach 24 Stunden



die abgeschiedenen Kristalle auf einen Trichter, worauf man sie mit stark verdünnter Natronlauge abwäscht. Die Mutterlauge verdampfe man auf  $\frac{2}{3}$  ihres Volumens ein und bringe sie zur Kristallisation. Diese Kristalle behandle man wie oben. Die letzte Mutterlauge gieße man weg.

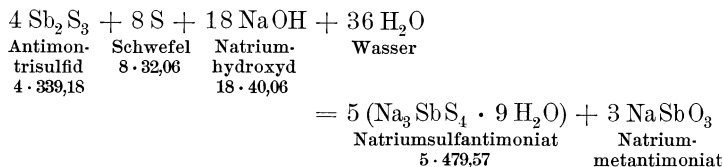
Nachdem man das Gewicht der noch feuchten Kristalle festgestellt hat, löse man sie in einem Topf in der dreifachen Menge heißen Wassers, filtriere und verdünne die Lösung mit dem vierfachen Volumen kaltem Wasser. Andererseits verdünne man auf 50 g der Kristalle 20 g reine konzentrierte Schwefelsäure mit der zwanzigfachen Menge Wasser in einem Steintopfe, indem man die Säure in dünnem Strahle unter Umrühren in das Wasser gießt. In diese erkaltete, verdünnte Säure gieße man unter Umrühren die Lösung der Kristalle. Die Operation nehme man an einem freien, zugigen Orte vor, indem sich reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt. Den entstandenen Niederschlag lasse man absetzen, die überstehende Flüssigkeit gieße man möglichst bald und vollständig ab, den Niederschlag rühre man wieder mit Wasser an, lasse absetzen, gieße die Flüssigkeit wieder ab und wiederhole diese Operation noch ein paarmal. Sodann sammle man den Niederschlag auf einem leinenen, vorher genähten Koliertuch und wasche ihn so lange mit Wasser aus, bis das Waschwasser mit Baryumnitratlösung keine Trübung mehr erleidet. Man presse ihn sodann aus und trockne ihn, auf Filtrierpapier ausgebreitet, an einem schattigen Orte bei gelinder Temperatur. Nach dem Trocknen zerreiße man ihn in einem Porzellanmörser. Die Ausbeute beträgt ungefähr 100 g.

**Vorgang.** Wird Natriumkarbonat und Calciumhydroxyd gekocht, so entsteht unlösliches Calciumkarbonat und in Lösung geht Natriumhydroxyd.



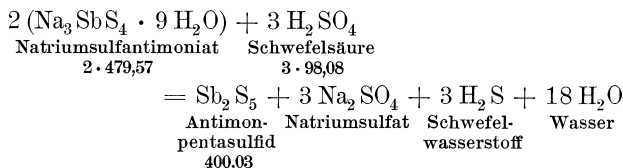
Wird ein inniges Gemenge von schwarzem Schwefelantimon (Antimontrisulfid) und Schwefel in die Lösung von Natriumhydroxyd eingetragen und damit gekocht, so tritt ein Teil Schwefel an das Natrium und wird als Natriumsulfid gelöst, der andere Teil Schwefel wird in ungebundenem Zustande gelöst und es entsteht durch Einwirkung von Natriumsulfid, Schwefel und Antimontrisulfid das

Sulfosalz: Natriumsulfantimoniat, Schlipfesches Salz genannt. Gleichzeitig verwandelt sich ein Teil Antimon in unlösliches Natriummetantimoniat.



Da das Antimontrisulfid oft arsenhaltig ist, so wird auch dieses unter Bildung von Natriumsulfarseniat,  $\text{Na}_3\text{AsS}_4$ , gelöst. Da dieses Salz leichter löslich ist, als das Natriumsulfantimoniat, so bleibt es beim Kristallisieren des letzteren in der Mutterlauge. Die den Kristallen äußerlich anhängende Mutterlauge wird durch Waschen mit verdünnter Natronlauge entfernt.

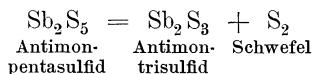
Gießt man eine wässrige Lösung des Natriumsulfantimoniats in verdünnte Schwefelsäure, so wird das Sulfosalz in der Weise zerlegt, daß sich Antimonpentasulfid (Goldschwefel) ausscheidet, Natriumsulfat in Lösung geht und Schwefelwasserstoff entweicht.



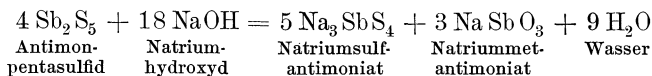
Enthalten die Kristalle des Natriumsulfantimoniats Natriumsulfarseniat, so scheidet sich beim Eingießen der Lösung in verdünnte Schwefelsäure Arsenpentasulfid aus, das sich dem Antimonpentasulfid beimengt.

**Aufbewahrung.** Der Goldschwefel muß vor Licht geschützt in gut verschlossenen Gefäßen vollkommen trocken aufbewahrt werden. Durch Licht, Luft und Feuchtigkeit erleidet er eine Zersetzung, indem durch Oxydation Schwefelsäure und Antimonoxyd gebildet wird. Der Goldschwefel wird dabei heller und das damit geschüttelte Wasser reagiert sauer.

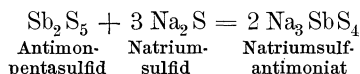
**Eigenschaften.** Der Goldschwefel stellt ein feines, orangegelbes, fast geruchloses Pulver dar, das beim Erhitzen in einem engen Probierrohr in Schwefel, welcher sublimiert und in schwarzes Schwefelantimon, welches zurückbleibt, zerfällt.



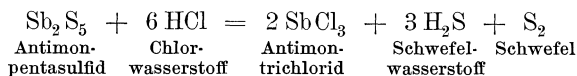
In Wasser und Weingeist ist der Goldschwefel unlöslich. In Kalilauge, Ammoniakflüssigkeit und Kaliumkarbonatlösung löst er sich in der Wärme unter Bildung von Sulfantimoniate und Metantimoniate.



Von Alkalisulfiden und Alkalihydrosulfiden wird er zu Sulfantimoniaten gelöst.



Salzsäure löst ihn beim Erwärmen unter Bildung von Antimontrichlorid, Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel.

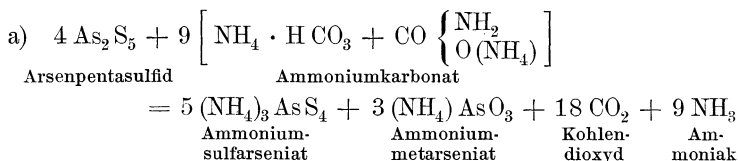


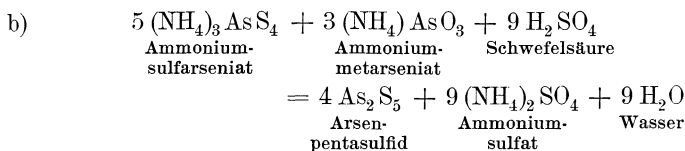
### Prüfung.

1. 0,5 g Goldschwefel lasse man mit 5 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten wässrigen Lösung von Ammoniumcarbonat bei einer Temperatur von 50° bis 60° 2 Minuten lang unter wiederholtem Umschütteln stehen. In der erhaltenen Lösung soll nach dem Filtrieren und Übersättigen mit Salzsäure, innerhalb 6 Stunden eine gelbe, flockige Ausscheidung nicht entstehen.

Enthält der Goldschwefel Arsenpentasulfid beigemischt (siehe oben beim Vorgang), so löst das Ammoniumcarbonat dieses als Ammoniumsulfarseniat und Ammoniummetarseniat auf (a).

Wird diese Lösung mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich Arsenpentasulfid wieder aus (b).

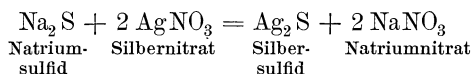




2. Man schüttele 1 g Goldschwefel mit 20 ccm Wasser und filtriere. Je 10 ccm des Filtrats versetze man

a) mit Silbernitratlösung; es darf nur schwach opalisierende Trübung, aber keine Bräunung entstehen. Entsteht eine starke Trübung oder Fällung, so ist ein zu hoher Gehalt an Natriumchlorid zugegen. Letzteres rührt davon her, daß der Goldschwefel statt mit Schwefelsäure mit Salzsäure gefällt, und der Niederschlag nicht genug ausgewaschen wurde.

Enthält der Goldschwefel ein lösliches Sulfid, so entsteht eine bräunliche Trübung von Silbersulfid;



b) mit Baryumnitratlösung; es darf nicht sofort getrübt werden. Sind mehr als Spuren von Natriumsulfat zugegen, herrührend von unvollständigem Auswaschen des Niederschlags, so entsteht sofort ein weißer Niederschlag von Baryumsulfat.

### Stöchiometrische Berechnungen.

Atomgewicht des Schwefels = 32,06.

Molekulargewicht des Natriumhydroxyds = 40,06.

Molekulargewicht des Antimontrisulfids = 439,18.

Molekulargewicht des Natriumkarbonats = 286,3.

Molekulargewicht des Natriumsulfantimoniats = 479,57.

Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,08.

Molekulargewicht des Antimonpentasulfids = 400,03.

1. Wieviel Natriumhydroxyd und wieviel Schwefel ist nötig, um 144 g Antimontrisulfid in Natriumsulfantimoniats und Natriummetantimoniats zu verwandeln?

4 Moleküle Antimontrisulfid brauchen 8 Atome Schwefel und 18 Moleküle Natriumhydroxyd.

$$\begin{array}{rcc}
 4 \text{Sb}_2\text{S}_3 & 8 \text{S} & \text{Sb}_2\text{S}_3 \\
 1356,72 & : 256,48 & = 144 : x \\
 x & = 27,2 \text{ g S.}
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 & 18 \text{ NaOH} \\
 & 1356,72 : 721,08 = 144 : x \\
 & x = 76,5 \text{ g NaOH.}
 \end{aligned}$$

**2.** Wieviel kristallisiertes Natriumkarbonat braucht man zur Bildung von 76,5 g Natriumhydroxyd?

Zur Bildung von 2 Molekülen Natriumhydroxyd ist 1 Molekül Natriumkarbonat nötig.

$$\begin{aligned}
 2 \text{ NaOH} & \quad \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O} & \quad \text{NaOH} \\
 80,12 & : \quad 286,3 & = \quad 76,5 : x \\
 x & = 273,4 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O.}
 \end{aligned}$$

**3.** Wieviel Natriumsulfantimoniat erhält man von 144 g Antimontrisulfid?

4 Moleküle Antimontrisulfid geben 5 Moleküle Natriumsulfantimoniat.

$$\begin{aligned}
 4 \text{ Sb}_2\text{S}_3 & \quad 5 (\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}) & \quad \text{Sb}_2\text{S}_3 \\
 1356,72 & : \quad 2397,85 & = \quad 144 : x \\
 x & = 254,5 \text{ g Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O.}
 \end{aligned}$$

**4.** Wieviel 95prozentige Schwefelsäure braucht man zur Fällung von 50 g Natriumsulfantimoniat?

2 Moleküle Natriumsulfantimoniat brauchen 3 Moleküle Schwefelsäure.

$$\begin{aligned}
 2 (\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}) & \quad 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 & \quad \text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O} \\
 959,14 & : \quad 294,24 & = \quad 50 : x \\
 x & = 15,34 \text{ g H}_2\text{SO}_4.
 \end{aligned}$$

Diese Menge Schwefelsäure entspricht 95prozentiger Schwefelsäure:

$$\begin{aligned}
 95 : 100 & = 15,34 : x \\
 x & = 16,15 \text{ g.}
 \end{aligned}$$

**5.** Wieviel Antimonpentasulfid erhält man von 144 g Antimontrisulfid?

4 Moleküle Antimontrisulfid geben 5 Moleküle Natriumsulfantimoniat und je 2 Moleküle des letzteren geben 1 Molekül Antimonpentasulfid. Es entsprechen also 8 Moleküle Antimontrisulfid 5 Molekülen Antimonpentasulfid.

$$\begin{aligned}
 8 \text{ Sb}_2\text{S}_3 & \quad 5 \text{ Sb}_2\text{S}_5 & \quad \text{Sb}_2\text{S}_3 \\
 2713,44 & : \quad 2000,15 & = \quad 144 : x \\
 x & = 106,14 \text{ g Sb}_2\text{S}_5.
 \end{aligned}$$

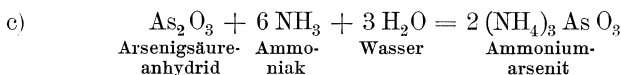
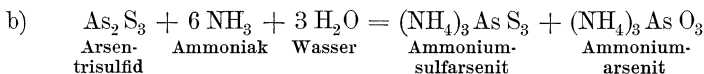
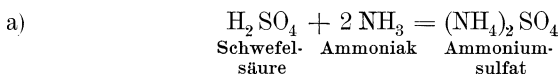
**Sulfur depuratum.**

*Sulfur lotum. Flores sulfuris loti. Gereinigter Schwefel.  
Gewaschener Schwefel.*

**S.**

**Darstellung.** 1000 g frisch gesiebte Schwefelblumen rühre man in einer Schüssel mit 200 g heißem Wasser mit einem hölzernen Pistill zu einem Brei an, bringe denselben in einen Steintopf, vermische ihn noch mit 500 g Wasser und 100 g Ammoniakflüssigkeit, lasse unter öfterem Durchmischen einen Tag lang stehen, bringe die breiige Masse auf ein leinenes Kolatorium oder einen Spitzbeutel und wasche den Schwefel so lange mit destilliertem Wasser aus, bis die abfließende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert (rotes Lackmuspapier nicht mehr bläut). Man lasse dann die Flüssigkeit abfließen, presse den Schwefel gelinde aus, breite ihn in dünnen Schichten aus und trockne ihn bei 25° bis 35° gut aus. Nach dem Trocknen schlage man ihn durch ein Sieb und bewahre ihn in gut verschlossenen Gefäßen, vor Licht geschützt auf.

**Vorgang.** Die Schwefelblumen enthalten stets Schwefelsäure sowie meist Arsen, sowohl in Form von Arsentrisulfid wie als Arsenigsäureanhydrid. Die mechanisch beigemengten Stoffe werden durch Absieben entfernt. Die Schwefelsäure, entstanden durch Oxydation der den Schwefelblumen anhängenden schwefeligen Säure, sowie die Arsenverbindungen werden durch Maceration mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit entfernt. Die Schwefelsäure verbindet sich nämlich mit dem Ammoniak zu Ammoniumsulfat (a), das Arsentrisulfid zu Ammoniumsulfarsenit und Ammoniumarsenit (b), die Arsenigsäure zu Ammoniumarsenit (c). Alle diese Verbindungen sind in Wasser löslich und werden durch Auswaschen entfernt.



**Aufbewahrung.** Da der gereinigte Schwefel im feuchten Zustande, in nicht gut verschlossenen Gefäßen, dem direkten Lichte

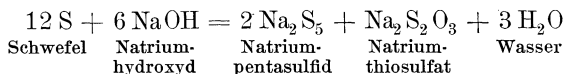
ausgesetzt bald wieder Spuren von schwefliger Säure und Schwefelsäure zeigt, so muß derselbe vollkommen ausgetrocknet, in gut verschlossenen Gefäßen, vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Der gereinigte Schwefel stellt ein gelbes, trocknes Pulver dar, ohne Geruch und Geschmack.

**Prüfung.**

**1.** Man verbrenne 2 g Schwefel in einem tarierten Porzellantiegel; es darf höchstens 0,02 g Rückstand bleiben. Ein größerer Rückstand würde von fremden Beimengungen, wie Ton, Calciumsulfat, Sand u. s. w. herrühren.

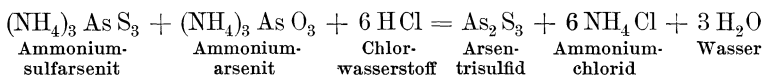
**2.** Man erwärme 1 g Schwefel mit 10 g Natronlauge gelinde; es muß vollständige Lösung erfolgen, indem sich Natriumpentasulfid und Natriumthiosulfat bildet.



**3.** Man befeuchte eine kleine Menge Schwefel mit Wasser und bringe den Brei auf blaues Lackmuspapier; dasselbe darf nicht gerötet werden. Letzteres wäre der Fall, wenn Schwefelsäure zugegen wäre.

**4.** Man lasse 1 g Schwefel mit 20 g Ammoniakflüssigkeit bei 35° bis 40° etwa 1/2 Stunde unter bisweiligem Umschütteln stehen; filtriere und übersättige das Filtrat mit Salzsäure; es darf keine gelbe Färbung eintreten.

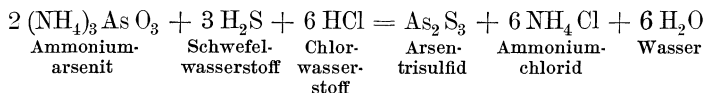
Enthält der Schwefel Arsentrisulfid, so löst sich dieses beim Behandeln mit Ammoniak als Ammoniumsulfarsenit und Ammoniumarsenit auf. (Formel siehe beim Vorgang.) Wird das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, so scheidet sich Arsentrisulfid unter Gelbfärbung der Flüssigkeit aus.



**5.** Man versetze obiges mit Salzsäure angesäuertes und dabei klar und farblos gebliebenes Filtrat (Nr. 4) mit etwa 1/2 Volumen Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine gelbe Färbung oder Fällung entstehen.

Enthält der Schwefel Arsenigsäureanhydrid, so löst sich dieses beim Behandeln des Schwefels mit Ammoniak als Ammoniumarsenit auf. (Formel siehe beim Vorgang.) Wird das angesäuerte Filtrat

mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so scheidet sich gelbes Arsen-trisulfid aus.



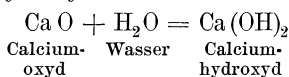
### Sulfur praecipitatum.

*Lac sulfuris Präcipitierter Schwefel. Schwefelmilch.*

#### S.

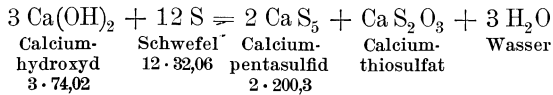
**Darstellung.** In einen eisernen Kessel bringe man 100 g frisch gebrannten Kalk und lösche denselben durch Besprengen mit Wasser, worauf man das Pulver mit 600 g Wasser zu einem Brei anrührt. Zu diesem füge man 200 g gereinigten Schwefel und 2000 g Wasser hinzu und koche unter beständigem Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers 1 Stunde lang, worauf man die Flüssigkeit durch einen Spitzbeutel koltiert und den Rückstand nochmals mit 1200 g Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde lang kocht. Man bringe nun die Flüssigkeit samt dem ungelösten Rückstand in den Spitzbeutel, wasche den Rückstand mit heißem Wasser gut aus, lasse die vereinigten Flüssigkeiten in einem gut verschlossenen Glase einige Tage zum Absetzen stehen und filtriere. Das Filtrat bringe man mit Wasser auf etwa 4800 g und füge zu der Flüssigkeit an einem freien, zugigen Orte unter Umrühren allmählich etwa 265 g Salzsäure, welche man zuvor mit 500 g Wasser verdünnt hat, hinzu, mit der Vorsicht daß die über dem ausgeschiedenen Schwefel stehende Flüssigkeit noch hellgelb erscheint und noch alkalisch reagiert. Nachdem sich der Schwefel abgesetzt hat, gieße man die überstehende Flüssigkeit sofort ab, wasche den Schwefel zuerst durch Dekantieren mehrere Male aus, bringe ihn auf ein Kolatorium oder in einen Spitzbeutel und wasche denselben so lange mit Wasser aus, bis die abfließende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert und mit Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird. Ist dieses der Fall, so presse man den Schwefel aus und trockne ihn bei einer  $30^{\circ}$  nicht übersteigenden Temperatur.

**Vorgang.** Wird gebrannter Kalk mit Wasser gelöscht, so bildet sich Calciumhydroxyd.

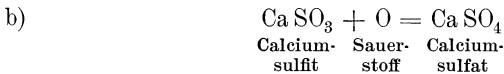
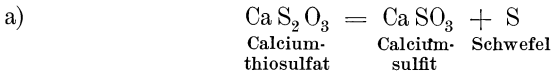




Wird Calciumhydroxyd mit Schwefel und Wasser gekocht, so entsteht zuerst Calciumpentasulfid und Calciumthiosulfat.

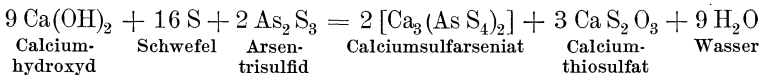


Bei längerem Kochen setzt sich ein Teil des Calciumthiosulfats in Calciumsulfid und Schwefel um (a). Ein Teil des Calciumsulfids oxydiert sich zu Calciumsulfat, das sich ausscheidet.

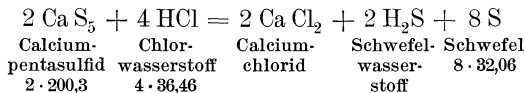


Die rotgelbe Flüssigkeit enthält also Calciumpentasulfid, Calciumthiosulfat und Calciumsulfid gelöst.

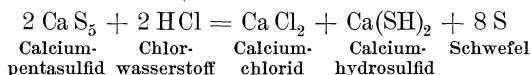
Enthält der Schwefel Arsentrisulfid, so bildet sich beim Kochen mit Calciumhydroxyd Calciumsulfarseniat, welches in Lösung geht.



Versetzt man die Flüssigkeit so lange mit verdünnter Salzsäure, daß dieselbe noch schwach gelblich erscheint und noch alkalisch reagiert, so wird nur das Calciumpentasulfid zerlegt, während das Calciumthiosulfat und auch das etwa vorhandene Calciumsulfarseniat unzerlegt bleiben. Das Calciumpentasulfid wird durch die Salzsäure in der Weise zerlegt, daß Schwefel abgeschieden wird, Schwefelwasserstoff entweicht und Calciumchlorid in Lösung bleibt.

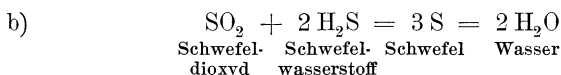
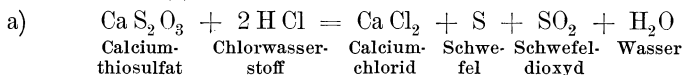


Eine gleiche Menge Schwefel scheidet sich aus dem Calciumpentasulfid aus, wenn man statt 4 Moleküle Chlorwasserstoff 2 Moleküle (also die Hälfte Salzsäure) zur Fällung verwendet. Es entweicht dann kein Schwefelwasserstoff und in Lösung ist Calciumchlorid und Calciumhydrosulfid.



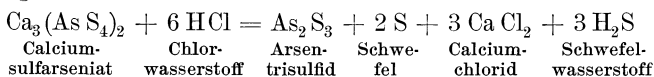
Man muß die verdünnte Säure in die rotgelbe Flüssigkeit schütten und nicht umgekehrt, weil sich in letzterem Falle sehr übelriechende, ölige Polyschwefelwasserstoffe ausscheiden würden.

Fährt man mit dem Zusatz von Salzsäure so lange fort, bis die Flüssigkeit sauer reagiert, so wird auch das Calciumthiosulfat in der Weise zerlegt, daß sich Schwefel abscheidet und Schwefeldioxyd bildet (a). Letzteres setzt sich aber mit dem gleichzeitig in der Flüssigkeit vorhandenen Schwefelwasserstoffe in Wasser und Schwefel um (b).



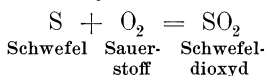
Der auf diese Weise sich ausscheidende Schwefel ist aber nicht so fein verteilt, sondern weich und klumpig zusammengeballt, und würde daher den aus Calciumpentasulfid abgeschiedenen Schwefel verschlechtern. Man vermeidet daher die Abscheidung des Schwefels aus dem Calciumthiosulfat, indem man bei der Fällung des Schwefels nur so viel Salzsäure zufügt, als zur Zersetzung des Calciumpentasulfids nötig ist.

Enthält die Flüssigkeit Calciumsulfarseniat, so wird auch dieses zerlegt, wenn man Salzsäure bis zur sauren Reaktion zusetzt, indem sich Arsentrisulfid ausscheidet, das sich dem präcipitierten Schwefel beimengt.



**Aufbewahrung.** Der präcipitierte Schwefel muß vollkommen trocken, in einem gut verschlossenen Glase, vor Sonnenlicht geschützt aufbewahrt werden. Durch Einwirkung von Feuchtigkeit, Luft und Licht nimmt er alsbald saure Reaktion an, indem sich Spuren von schwefliger Säure und Schwefelsäure bilden.

**Eigenschaften.** Der präcipitierte Schwefel stellt ein feines, gelblichweißes, in Schwefelkohlenstoff leicht lösliches, nicht kristallinisches Pulver dar. An der Luft erhitzt, schmilzt er und verbrennt dann zu Schwefeldioxyd.



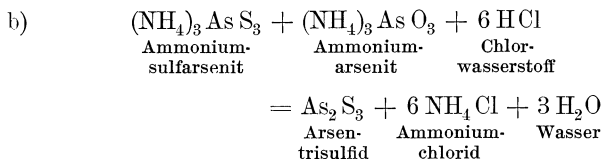
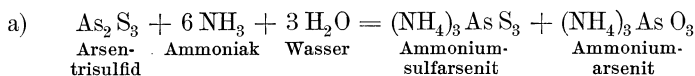
**Prüfung.**

**1.** Man erhitze eine kleine Menge des Präparats in einem Porzellantiegel; es darf kein wägbarer Rückstand bleiben. Ein Rückstand würde Beimengungen wie Calciumoxyd, Ton, Schwerspat u. s. w. anzeigen.

**2.** Man rühre eine kleine Menge des Präparats mit Wasser zu einem Brei an und bringe diesen auf blaues Lackmuspapier; dasselbe darf sich nicht röten. Letzteres ist der Fall, wenn der Schwefel Spuren von Schwefelsäure enthält.

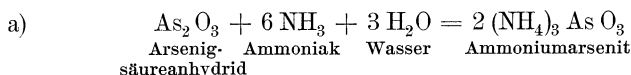
**3.** Man lasse 1 g des Präparats mit 20 cem Ammoniakflüssigkeit bei 35° bis 40° unter wiederholtem Umschütteln etwa 1/2 Stunde lang stehen, filtriere und säure das Filtrat mit Salzsäure an; es darf sich nicht gelb färben.

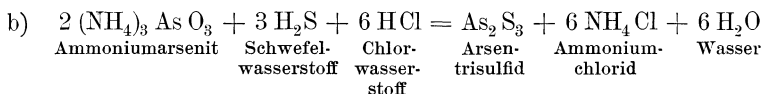
Enthält das Präparat Arsentrisulfid beigemengt, so löst sich dieses beim Behandeln mit Ammoniak als Ammoniumsulfarsenit und Ammoniumarsenit auf (a). Wird das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, indem sich Arsentrisulfid wieder ausscheidet.



**4.** Man versetze obiges, mit Salzsäure angesäuertes und dabei klar und farblos gebliebenes Filtrat (Nr. 3) mit etwa 1/2 Volumen Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine gelbe Färbung oder Fällung eintreten.

Enthält das Präparat Arsenigsäureanhydrid, so löst sich dieses beim Behandeln mit Ammoniakflüssigkeit als Ammoniumarsenit auf (a), und aus dem angesäuerten Filtrate scheidet Schwefelwasserstoff gelbes Arsentrisulfid aus (b).



**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Schwefels = 32,06.

Molekulargewicht des Calciumhydroxyds = 74,02.

Molekulargewicht des Calciumpentasulfids = 200,3.

Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 36,46.

**1.** Wieviel Calciumhydroxyd ist nötig, um 200 g Schwefel als Calciumpentasulfid und Calciumthiosulfat aufzulösen?

12 Atome Schwefel brauchen 3 Moleküle Calciumhydroxyd; also 4 Atome Schwefel 1 Molekül Calciumhydroxyd.

$$\begin{array}{ccc} 4 \text{ S} & \text{Ca (OH)}_2 & \text{S} \\ 128,24 & : 74,02 & = 200 : x \\ x & = 115,4 \text{ g} & \text{Ca(OH)}_2. \end{array}$$

**2.** Wieviel Calciumpentasulfid erhält man von 300 g Schwefel und wieviel 25prozentige Salzsäure ist zur Zersetzung dieser Menge Calciumpentasulfid nötig?

6 Atome Schwefel geben 1 Molekül Calciumpentasulfid und letzteres braucht 2 Moleküle Chlorwasserstoff zur Zersetzung.

$$\begin{array}{ccc} 6 \text{ S} & \text{Ca S}_5 & \text{S} \\ 192,36 & : 200,3 & = 200 : x \\ x & = 208,2 \text{ g} & \text{Ca S}_5. \\ \text{Ca S}_5 & 2 \text{ HCl} & \text{Ca S}_5 \\ 200,3 & : 72,92 & = 208,2 : x \\ x & = 75,8 \text{ g} & \text{HCl}. \end{array}$$

Diese Menge Chlorwasserstoff entspricht  $4 \times 75,8 = 303,2$  g 25prozentiger Salzsäure.

Es genügt aber schon die Hälfte Salzsäure, um die gleiche Menge Schwefel aus dem Calciumpentasulfid niederzuschlagen.

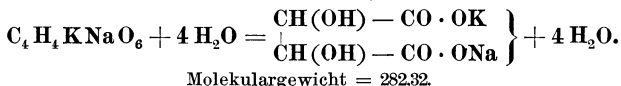
**3.** Wieviel präcipitierter Schwefel wird aus obiger Menge Calciumpentasulfid durch Salzsäure gefällt?

1 Molekül Calciumpentasulfid liefert 4 Atome Schwefel.

$$\begin{array}{ccc} \text{Ca S}_5 & 4 \text{ S} & \text{Ca S}_5 \\ 200,3 & : 128,24 & = 208,2 : x \\ x & = 133,3 \text{ g} & \text{S}. \end{array}$$

**Tartarus natronatus.**

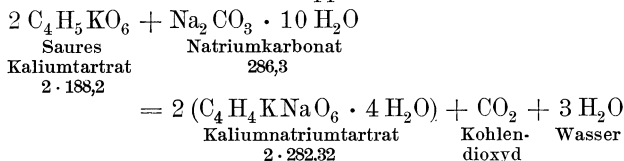
*Kalium-Natrium tartaricum. Sal polychrestum Seignetti. Kalium-natriumtartrat. Seignettesalz.*



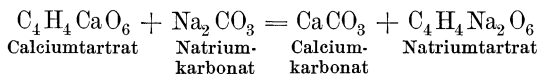
**Darstellung.** 200 g kristallisiertes Natriumkarbonat löse man in 1500 g Wasser unter Erwärmen, bringe die Lösung in einer Porzellanschale oder einem zinnernen Gefäße zum Kochen und setze nach und nach in kleinen Portionen 250 g feingepulverten, gereinigten Weinstein hinzu, so daß die Flüssigkeit noch alkalisch reagiere. Nachdem die Kohlensäure durch Kochen entfernt ist, ver dünne man die Flüssigkeit in einem Topfe mit 800 g Wasser und lasse sie 2 Tage an einem kühlen Orte zum Absetzen des Calciumkarbonats stehen. Man filtriere sodann und dampfe das Filtrat so weit ein, daß ein herausgenommener Tropfen auf einer Glasplatte mit einem Glasstabe umgerührt, Kriställchen abscheidet, worauf man kristallisieren läßt. Um schön ausgebildete und große Kristalle zu erhalten, darf die Lösung beim Kristallisieren nicht zu konzentriert sein. Die Kristalle bringe man auf einen Trichter, lasse gut abtropfen, breite sie auf Fließpapier aus und lasse sie bei gewöhnlicher Temperatur trocknen.

Die Mutterlauge verdampfe man wieder zur Kristallisation und behandle die Kristalle, wenn sie farblos sind, wie oben. Man verdampfe die Mutterlauge so oft zur Kristallisation, als man noch farblose Kristalle erhält. Aus der letzten Mutterlauge kann man auf Zusatz von Salzsäure den Weinstein fällen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 300 g.

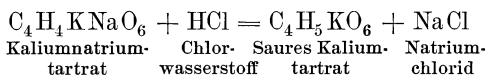
**Vorgang.** Der Weinstein ist saures Kaliumtartrat, in welchem von den zwei vertretbaren Wasserstoffatomen der Weinsäure nur eines durch Kalium vertreten ist. Er besitzt die Formel  $\text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6$ . Wird Natriumkarbonat mit saurem Kaliumtartrat gesättigt, so wird das zweite vertretbare Wasserstoffatom der Weinsäure durch Natrium vertreten und man erhält das Doppelsalz: Kaliumnatriumtartrat.



Da der käufliche Weinstein stets Calciumtartrat enthält, welches beim Sättigen mit Natriumkarbonat als Calciumkarbonat gefällt wird, so neutralisiert man die Natriumkarbonatlösung nicht vollkommen mit Weinstein und läßt die verdünnte, schwach alkalisch reagierende Lauge einige Tage an einem kühlen Orte zur Abscheidung des Calciumkarbonats stehen. Auch muß die Kohlensäure vollständig durch Kochen vertrieben werden, weil das Calciumkarbonat in Kohlensäure haltigem Wasser etwas löslich ist.

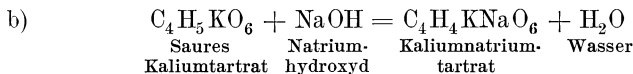
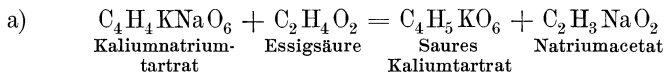


Wird die letzte Mutterlauge mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich saures Kaliumtartrat aus und Natriumchlorid geht in Lösung.



**Aufbewahrung.** Da die Kristalle des Seignettesalzes an trockner Luft etwas verwittern, so bewahre man sie in einem gläsernen oder porzellanen Gefäße gut verschlossen auf.

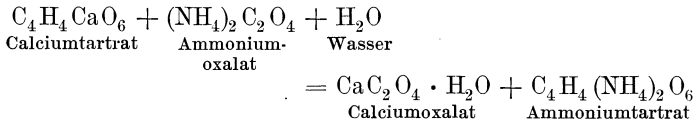
**Eigenschaften.** Das Seignettesalz stellt farblose, durchsichtige Säulen von mild salzigem Geschmacke dar, löslich in 1,4 Teilen Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit, in welcher Essigsäure einen weißen, kristallinischen Niederschlag von saurem Kaliumtartrat unter Bildung von Natriumacetat erzeugt (a). Dieser Niederschlag ist in Natronlauge leicht löslich, indem sich wieder Kaliumnatriumtartrat bildet (b).



Auf dem Wasserbade schmelzen die Kristalle in ihrem Kristallwasser zu einer farblosen Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen verlieren sie ihr Kristallwasser und verwandeln sich unter Verbreitung des Karamelgeruchs in eine schwarze Masse, ein Gemenge von Kohle, Kalium- und Natriumkarbonat. Dieselbe liefert beim Auslaugen mit Wasser eine alkalische Flüssigkeit, die beim Verdunsten einen weißen, die Flamme gelb färbenden Rückstand von Kalium- und Natriumkarbonat hinterläßt.

**Prüfung.**

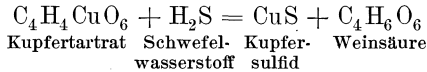
1. Man löse 1 g des Salzes in 10 ccm Wasser und schüttele die Lösung mit 5 ccm verdünnter Essigsäure. Es scheidet sich ein Kristallbrei von saurem Kaliumtartrat aus und Natriumacetat geht in Lösung. (Formel siehe bei den Eigenschaften.) Die vom Niederschlage abgegossene Flüssigkeit verdünne man mit der gleichen Menge Wasser und setze 8 Tropfen Ammoniumoxalatlösung zu; es darf innerhalb 1 Minute keine Veränderung entstehen. Ist Calciumtartrat zugegen, so scheidet sich ein weißer Niederschlag von Calciumoxalat aus.



2. Man löse 3 g des Präparats in 57 g Wasser.

Je 10 ccm dieser Lösung versetze man

A. mit der doppelten Menge Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Veränderung eintreten. Eine dunkle Färbung oder Fällung würde Metalle, Kupfer, Blei, anzeigen.



B. 30 ccm der Lösung säure man mit 12 bis 15 Tropfen Salpetersäure an, wobei sich saures Kaliumtartrat ausscheidet, das durch Filtrieren entfernt wird, und Natriumnitrat ist in Lösung.

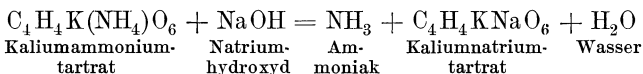
Formel ganz analog wie bei Zusatz von Essigsäure; siehe oben.

Je 10 ccm des Filtrats versetze man

a) mit Baryumnitratlösung; es darf keine Veränderung eintreten. Bei Gegenwart eines Sulfats scheidet sich ein weißer Niederschlag von Baryumsulfat aus;

b) mit Silbernitratlösung; es darf höchstens opalisierende Trübung eintreten. Chloride erzeugen eine weiße Fällung von Silberchlorid.

3. Man zerreiße einige Kristalle des Salzes, übergieße sie mit Natronlauge und erwärme; es darf sich kein Geruch nach Ammoniak entwickeln. Ist eine Ammoniumverbindung zugegen, so setzt das Natriumhydroxyd das Ammoniak in Freiheit.



**Stöchiometrische Berechnungen.**

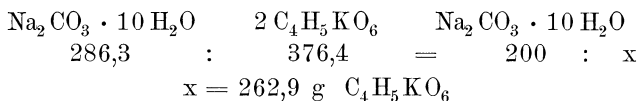
Molekulargewicht des sauren Kaliumtartrats = 188,2.

Molekulargewicht des Natriumkarbonats = 286,3.

Molekulargewicht des Kaliumnatriumtartrats = 282,32.

1. Wieviel saures Kaliumtartrat braucht man zur Sättigung von 200 g kristallisiertem Natriumkarbonat?

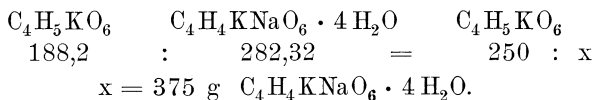
1 Molekül Natriumkarbonat braucht 2 Moleküle saures Kaliumtartrat.



Man wendet aber in der Praxis etwas weniger an, damit das Natriumkarbonat im Überschusse bleibt und der Kalkgehalt des Weinstein's gefällt wird.

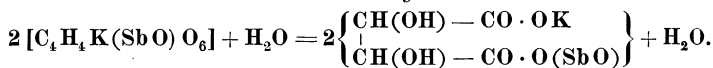
2. Wieviel Kaliumnatriumtartrat erhält man von 250 g saurem Kaliumtartrat?

1 Molekül saures Kaliumtartrat entspricht 1 Molekül Kaliumnatriumtartrat.

**Tartarus stibiatus.**

*Tartarus emeticus. Stibio-Kali tartaricum. Brechweinstein.*

*Kalium-Antimonyltartrat.*



Molekulargewicht = 666,4.

**Darstellung.** 200 g rohe Salzsäure von 1,16 spezifischem Gewichte (32prozentige) und 50 g fein gepulvertes, schwarzes Schwefelantimon bringe man in einen geräumigen Kolben, setze denselben auf ein Sandbad und erhitze an einem zugigen Orte so lange, als Schwefelwasserstoffentwicklung stattfindet. Ist dieses nicht mehr der Fall, so füge man vorsichtig in kleinen Portionen 20 g Salpetersäure hinzu und erwärme, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen. Man lasse dann die Flüssigkeit absetzen, gieße sie ab,

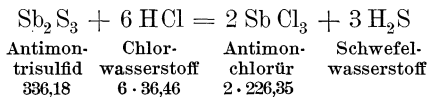


bringe wiederum 200 g Salzsäure und 50 g schwarzes Schwefelantimon in den Kolben und verfähre wie das erste Mal. Die vereinigten Flüssigkeiten lasse man durch Absetzen klären, gieße sie in eine tubulierte Retorte klar ab und filtriere den Rest durch Glaswolle. Man setze die Retorte auf ein Sandbad und destilliere so lange, bis einige Tropfen des Destillats mit Wasser vermischt eine Trübung erzeugen.

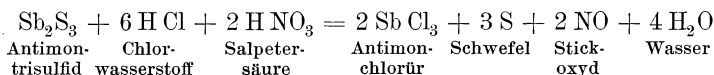
Den Destillationsrückstand wiege man und gieße ihn unter Umrühren in die zwanzigfache Menge heißen Wassers. Den entstehenden Niederschlag lasse man absetzen, gieße die überstehende Flüssigkeit ab, rühre den Niederschlag wiederum mit heißem Wasser an, lasse absetzen und wasche den Niederschlag auf diese Weise noch ein paarmal aus. Zuletzt bringe man ihn noch feucht in eine Porzellanschale, erwärme im Wasserbade und füge unter Umrühren so viel einer heißen Lösung von Natriumkarbonat hinzu, daß die Flüssigkeit stark alkalisch reagiere. Das weiße Pulver wasche man mit Wasser in der Porzellanschale so lange aus, bis das Wasser mit Salpetersäure angesäuert durch Silbernitratlösung keine Trübung mehr erleidet, worauf man das Pulver im Wasserbade trocknet.

5 Teile dieses Pulvers reibe man mit 6 Teilen kalkfreiem Weinstein zusammen und trage dieses Gemisch in 60 Teilen siedenden Wassers portionenweise unter fortwährendem Umrühren ein. Man erhitze so lange unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis fast alles gelöst ist, filtriere noch heiß durch einen erwärmten Trichter in ein erwärmtes Glas, wasche das Filter aus, verdampfe das Filtrat bis zur Salzhautbildung und lasse an einem kühlen Orte kristallisieren. Die Kristalle sammle man auf einen Trichter, wasche sie mit wenig kaltem Wasser ab und trockne sie zwischen Fließpapier bei gelinder Wärme. Die Mutterlauge verdampfe man zur Gewinnung weiterer Kristalle und behandle die Kristalle auf gleiche Weise. 100 Teile Weinstein geben ungefähr 150 Teile Brechweinstein.

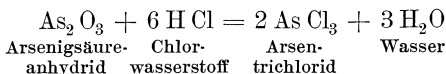
**Vorgang.** Wird Antimontrisulfid mit Salzsäure erwärmt, so wird Schwefelwasserstoff frei und Antimonchlorür geht in Lösung.



Um das Antimonchlorür in Lösung zu erhalten, muß Salzsäure im Überschusse angewendet werden. Da die Einwirkung der Salzsäure auf das Antimontrisulfid alsbald aufhört, so setzt man eine kleine Menge Salpetersäure zu. Diese oxydiert den Wasserstoff des Chlorwasserstoffs zu Wasser, und das dadurch frei gewordene Chlor verbindet sich mit dem Antimon zu Antimonchlorür, während Schwefel abgeschieden wird. Die Salpetersäure wird dadurch zu Stickoxyd, welches an der Luft Sauerstoff anzieht und als Stickstoffdioxid in roten Dämpfen entweicht.

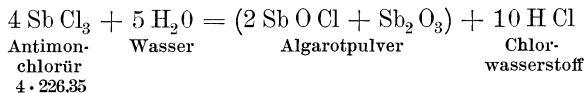


Enthält das Antimontrisulfid Arsenigsäureanhydrid, so geht dieses beim Erwärmen mit Salzsäure in Arsentrichlorid über, welches sich bei der Destillation samt der überschüssigen Salzsäure verflüchtigt.

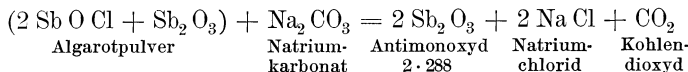


Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Destillat mit Wasser gemischt eine Trübung erleidet. Letzteres ist der Fall, wenn Antimonchlorür überzudestillieren beginnt. Letzteres zersetzt sich nämlich mit Wasser, indem sich ein weißes Pulver, eine Verbindung von Antimonoxychlorid und Antimonoxyd, welche den Namen Algarotpulver führt, ausscheidet und Chlorwasserstoff in Lösung geht.

Um diese Verbindung zur Ausscheidung zu bringen, gießt man den Destillationsrückstand in die zwanzigfache Menge heißen Wassers.

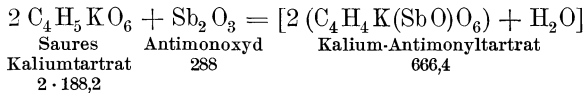


Wird dieses Algarotpulver mit einer heißen Lösung von Natriumkarbonat versetzt, so wird Antimonoxyd gebildet, Kohlendioxid entweicht und Natriumchlorid geht in Lösung.



Das Antimonoxyd wird so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser durch Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird, bis also alles Natriumchlorid entfernt ist.

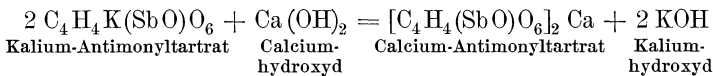
Wird das Antimonoxyd mit Weinstein, saurem Kaliumtartrat und Wasser gekocht, so wird das zweite, durch Metall vertretbare Wasserstoffatom der Weinsäure durch die einwertige Atomgruppe Antimonyl, Sb O, vertreten und es entsteht Kalium-Antimonyltartrat. Beim Kristallisieren binden 2 Moleküle des Doppelsalzes 1 Molekül Wasser als Kristallwasser.



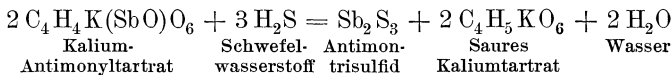
**Aufbewahrung.** Wegen seiner Giftigkeit und des Verwitterns an trockner, warmer Luft, ist der Brechweinstein vorsichtig in einem gut verschlossenen Gefäße aufzubewahren.

**Eigenschaften.** Der Brechweinstein stellt weiße Kristalle oder ein kristallinisches Pulver dar, welches allmählich verwittert, in 17 Teilen kaltem und 3 Teilen siedendem Wasser löslich, unlöslich in Weingeist ist und beim Erhitzen verkohlt.

Die wässrige, schwach sauer reagierende Lösung von widerlichem, süßlichem Geschmack gibt mit Kalkwasser einen weißen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag von Calcium-Antimonyltartrat.



Mit Schwefelwasserstoffwasser gibt die wässrige Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure einen orangeroten Niederschlag von Antimontrisulfid. Das sich bildende saure Kaliumtartrat bleibt in der sauren Flüssigkeit gelöst.

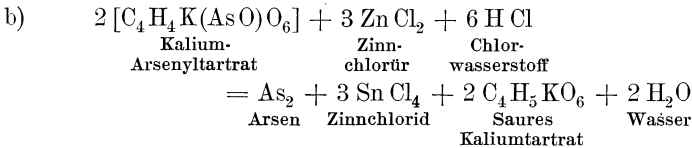
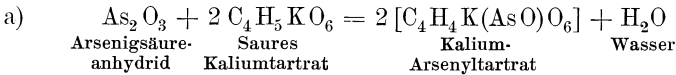


### Prüfung.

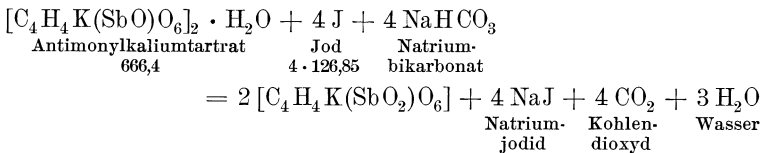
**1.** Man schüttele 1 g gepulverten Brechweinstein mit 3 ccm Zinnchlorürlösung; es darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

Enthält das zur Darstellung von Brechweinstein verwendete Antimonoxyd Arsen, so löst sich dieses beim Erwärmen mit saurem Kaliumtartrat als Kalium-Arsenyltartrat, indem das zweite durch Metall vertretbare Wasserstoffatom der Weinsäure durch die einwertige Atomgruppe Arsenyl, As O, ersetzt wird, und diese Doppel-

verbindung kristallisiert mit dem Brechweinstein heraus (a). Wird letztere mit Zinnchlorürlösung geschüttelt, so wird das Arsen metallisch als graues Pulver abgeschieden, es entsteht Zinnchlorid und das saure Kaliumtartrat bleibt in der salzsauren Flüssigkeit gelöst (b).



2. Zur Blaufärbung einer Lösung von 0,2 g Brechweinstein und 0,2 g Weinstein in 100 ccm Wasser soll nach Zusatz von 2 g Natriumbikarbonat und einigen Tropfen Stärkelösung 12 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung erforderlich sein. Das Jod oxydiert das Antimonylkaliumtartrat bei Gegenwart von Natriumbikarbonat. Der Zusatz von Weinsäure bezweckt, einen Antimonniederschlag zu verhindern. Hat vollständige Oxydation durch das Jod stattgefunden, so verbindet sich das Jod mit dem Stärkemehl zur blauen Jodstärke.



4 Atome Jod oxydieren 1 Molekül Antimonylkaliumtartrat.  
1 Atom Jod = 126,85 oxydiert  $\frac{1}{4}$  Molekül Antimonylkaliumtartrat =  $\frac{666,4}{4} = 166,1$ .

Zehntel-Normal-Jodlösung		Jod
1000 ccm	enthalten	12,685 g
1 ccm	enthält	0,012685 g
		Antimonylkaliumtartrat
1 ccm	oxydiert	0,01661 g
12 ccm	oxydieren	$12 \times 0,01661 = 0,19932$ g

Diese Menge Antimonylkaliumtartrat soll in 0,2 g Brechweinstein enthalten sein; in 100 Teilen des letzteren  $500 \times 0,19932 = 99,66$  Teile.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 36,46.

Molekulargewicht des Antimontrisulfids = 336,18.

Molekulargewicht des Antimonchlorürs = 226,35.

Molekulargewicht des Antimonylkaliumtartrats = 666,4.

**1.** Wieviel 32prozentige Salzsäure braucht man zur Zersetzung von 100 g Antimontrisulfid?

1 Molekül Antimontrisulfid braucht 6 Moleküle Chlorwasserstoff zur Zersetzung.

$$\begin{array}{rcccl} \text{Sb}_2\text{S}_3 & & 6 \text{HCl} & & \text{Sb}_2\text{S}_3 \\ 336,18 & : & 218,76 & = & 100 : x \\ & & x = 65,07 \text{ g} & \text{HCl.} & \end{array}$$

Diese Menge Chlorwasserstoff entspricht 32prozentiger Salzsäure:

$$\begin{array}{rcl} 32 : 100 = 65,07 : x \\ x = 203 \text{ g.} \end{array}$$

In der Praxis verwendet man nahezu das Doppelte, da man das gebildete Antimonchlorür in Lösung erhalten will und sich beim Erwärmen viel Salzsäure verflüchtigt.

**2.** Wieviel Antimonchlorür erhält man von 100 g Antimontrisulfid?

1 Molekül Antimontrisulfid gibt 2 Moleküle Antimonchlorür.

$$\begin{array}{rcccl} \text{Sb}_2\text{S}_3 & & 2 \text{Sb Cl}_3 & & \text{Sb}_2\text{S}_3 \\ 336,18 & : & 452,7 & = & 100 : x \\ & & x = 134,6 \text{ g} & \text{Sb Cl}_3. & \end{array}$$

**3.** Wieviel Antimonoxyd erhält man von 100 g Antimontrisulfid?

2 Moleküle Antimontrisulfid geben 4 Moleküle Antimonchlorür und letztere 1 Molekül Algarotpulver; dieses entspricht 2 Molekülen Antimonoxyd. 1 Molekül Antimontrisulfid entspricht also 1 Molekül Antimonoxyd.

$$\begin{array}{rcccl} \text{Sb}_2\text{S}_3 & & \text{Sb}_2\text{O}_3 & & \text{Sb}_2\text{S}_3 \\ 336,18 & : & 288 & = & 100 : x \\ & & x = 87,7 \text{ g} & \text{Sb}_2\text{O}_3. & \end{array}$$

**4.** Wieviel saures Kaliumtartrat braucht man zur Lösung von 87,7 g Antimonoxyd?

1 Molekül Antimonoxyd braucht 2 Moleküle saures Kaliumtartrat zur Lösung.

$$\begin{array}{rcccl} \text{Sb}_2\text{O}_3 & 2 \text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6 & \text{Sb}_2\text{O}_3 & & \\ 288 & : & 376,4 & = & 87,7 : x \\ & & x = 114,6 \text{ g} & \text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6. & \end{array}$$

In der Praxis wird etwas weniger saures Kaliumtartrat verwendet.

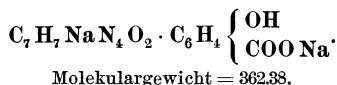
5. Wieviel Brechweinstein geben 100 g Weinstein?

2 Moleküle Weinstein geben 1 Molekül Antimonylkaliumtartrat.

$$\begin{array}{rcccl} 2 \text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6 & [\text{C}_4\text{H}_4\text{K}(\text{SbO})\text{O}_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O} & \text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6 & & \\ 376,4 & : & 666,4 & = & 100 : x \\ & & x = 177 \text{ g} & [\text{C}_4\text{H}_4\text{K}(\text{SbO})\text{O}_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}. & \end{array}$$

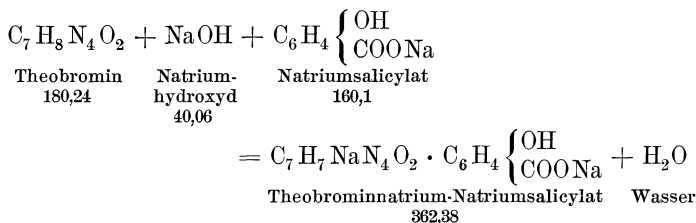
### Theobrominum natrio-salicylicum.

*Diuretin. Theobrominnatrium-Natriumsalicylat.*



**Darstellung.** In einer Porzellanschale löse man 36 g Theobromin in 50 bis 55 g Natronlauge auf und füge eine konzentrierte Lösung von 32 g Natriumsalicylat hinzu. Man filtriere die Lösung, wenn nötig, und dampfe auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Den Rückstand verreise man zu einem feinen Pulver, trockne dieses nochmals im Wasserbade aus und bringe es sogleich in ein gut zu verschließendes Glas.

**Vorgang.** Theobromin ist das Alkaloid der Kakaobohnen. Wird dasselbe in Natronlauge gelöst, so bildet sich Theobrominnatrium. Mit Natriumsalicylat zusammengebracht, entsteht das Doppelsalz Theobrominnatrium-Natriumsalicylat, das auch den Handelsnamen Diuretin führt.



**Aufbewahrung.** Da das Präparat durch die Kohlensäure der Luft unter Abscheidung von Theobromin zersetzt wird, so ist es in gut verschlossenem Gefäße aufzubewahren.

**Eigenschaften.** Das Präparat stellt ein weißes, geruchloses Pulver von süßsalzigem, zugleich etwas laugenhaftem Geschmacke dar, das in der gleichen Menge Wasser, besonders leicht beim Erwärmen löslich ist. Die wässrige Lösung (1 = 5) ist farblos, bläut rotes Lackmuspapier und wird durch Ferrichloridlösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure violettrot gefärbt. Die Essigsäure macht die Salicylsäure frei und diese gibt mit dem Eisen die Salicylsäurereaktion.

Aus obiger wässrigen Lösung wird durch Salzsäure zuerst Salicylsäure, dann nach einiger Zeit Theobromin als weißer Niederschlag gefällt. Dieser Niederschlag löst sich in Natronlauge, indem sich wieder Theobrominnatrium-Natriumsalicylat bildet. In Ammoniak ist dieser Niederschlag nur zum Teil löslich, indem sich die Salicylsäure mit dem Ammoniak zu Ammoniumsallylat verbindet, während Theobromin nicht gelöst wird.

#### **Prüfung.**

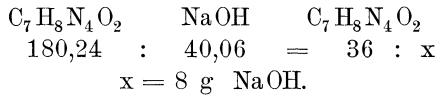
**1.** Man löse 2 g des Präparats in 8 g Wasser, säure mit Salzsäure an, bringe den Niederschlag mittels Natronlauge wieder zur Lösung (siehe oben bei den Eigenschaften) und schüttele diese Lösung mit 10 ccm Chloroform. Nach Verdunstung des Chloroforms soll nicht mehr als 0,005 g Rückstand bleiben. Enthält das Präparat Coffein, so löst sich dieses in Chloroform und bleibt beim Verdunsten desselben zurück.

**2.** 2 g des Präparats werden in einem Porzellanschälchen in 10 ccm Wasser durch gelindes Erwärmen gelöst, diese Lösung sodann mit 5 ccm oder so viel Normal-Salzsäure versetzt, daß blaues Lackmuspapier kaum merklich gerötet wird und hierauf mit 1 Tropfen verdünnter Ammoniakflüssigkeit (1 = 10) versetzt, und die jetzt sehr schwach alkalische Mischung nach gutem Umrühren 3 Stunden bei 15° bis 20° stehen gelassen.

Solange die Flüssigkeit noch alkalisch reagiert, wird durch Salzsäure das Theobrominnatrium in Theobromin und Natriumchlorid zerlegt (a) und ersteres scheidet sich aus. Erst wenn die Flüssigkeit saure Reaktion zeigt, wird ein kleiner Teil Natriumsalicylat zerlegt, indem sich Salicylsäure ausscheidet, welche aber auf Zusatz von Ammoniak als Ammoniumsallylat in Lösung geht (b).





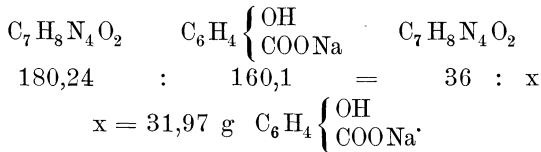


Diese Menge Natriumhydroxyd entspricht 15 prozentiger Natronlauge:

$$\begin{array}{l} 15 : 100 = 8 : x \\ x = 53,3 \text{ g.} \end{array}$$

**2.** Wieviel Natriumsalicylat brauchen 36 g Theobromin zur Bildung des Theobrominnatrium-Natriumsalicylat?

1 Molekül Theobromin braucht 1 Molekül Natriumsalicylat.



**3.** Wieviel Normal-Salzsäure ist nötig, um aus 2 g des Präparats das Theobromin zu fällen?

1 Molekül des Präparats braucht 1 Molekül Chlorwasserstoff.

$$\begin{array}{l} \text{HCl} \\ 362,38 : 36,46 = 2 : x \\ x = 0,201 \text{ g HCl.} \end{array}$$

1 ccm Normal-Salzsäure enthält 0,03646 g Chlorwasserstoff; 0,201 g Chlorwasserstoff sind enthalten in  $\frac{0,201}{0,03646} = 5,5$  ccm Normal-Salzsäure.

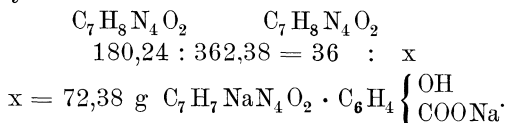
**4.** Wieviel Prozent Theobromin enthält das Theobrominnatrium-Natriumsalicylat?

1 Molekül Theobrominnatrium-Natriumsalicylat enthält 1 Molekül Theobromin.

$$\begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2 \\ 362,38 : 180,24 = 100 : x \\ x = 49,7 \text{ Prozent Theobromin.} \end{array}$$

**5.** Wieviel Theobrominnatrium-Natriumsalicylat erhält man von 36 g Theobromin?

1 Molekül Theobromin gibt 1 Molekül Theobrominnatrium-Natriumsalicylat.

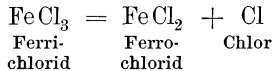


**Tinctura Ferri chlorati aetherea.**

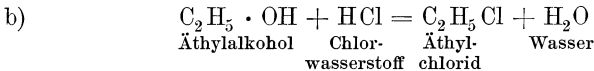
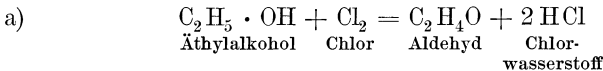
*Tinctura tonico-nervina Bestuscheffii. Spiritus Aetheris ferratus.  
 Spiritus Ferri chlorati aethereus. Ätherische Chloreisentinktur.*

**Darstellung.** In eine weiße, zylindrische Flasche, welche nur  $\frac{2}{3}$  ihres Rauminhalts mit der Flüssigkeit gefüllt werde, bringe man 10 g Ferrichloridlösung, 20 g Äther und 70 g Weingeist, verschließe die Flasche mit einem Korke und stelle sie so lange an das Sonnenlicht, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Sodann bringe man sie an einen schattigen Ort und lasse sie unter bisweiligem Öffnen des Stopfens so lange stehen, bis die Flüssigkeit wieder gelbe Farbe angenommen hat.

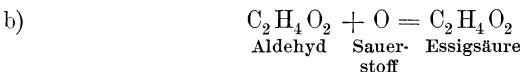
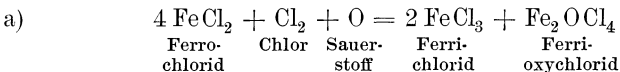
**Vorgang.** Das Ferrichlorid wird durch das Sonnenlicht in Ferrochlorid und freies Chlor zerlegt. Da das wasserfreie Ferrochlorid farblos ist, so findet dabei eine Entfärbung der Flüssigkeit statt.



Das freie Chlor oxydiert einen Teil des Weingeists (Äthylalkohol) zu Aldehyd (a) und die dabei entstehende Salzsäure setzt sich mit einem Teil Weingeist um in Äthylchlorid und Wasser (b).



Setzt man die Flüssigkeit an einen schattigen Ort und öffnet man von Zeit zu Zeit den Stopfen, so wird ein Teil Ferrochlorid durch den Sauerstoff der Luft in Ferrioxychlorid umgewandelt und die Flüssigkeit färbt sich wieder gelblich. Zugleich entsteht durch noch vorhandenes Chlor und den Sauerstoff der Luft Ferrioxychlorid und Ferrichlorid (a). Auch wird ein Teil des Aldehyds zu Essigsäure oxydiert (b).



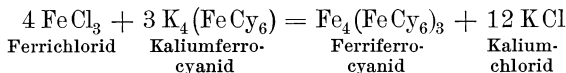
Die Tinktur stellt also eine ätherhaltige, weingeistige Flüssigkeit dar, welche Ferrochlorid, Ferrichlorid, Ferrioxychlorid, Äthylchlorid, Aldehyd und Essigsäure enthält.

**Aufbewahrung.** Die Tinktur muß, weil das Licht reduzierend darauf einwirkt, an einem kühlen Orte, vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

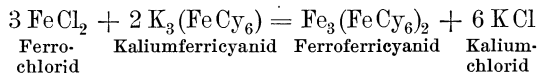
**Eigenschaften.** Die Tinktur stellt eine klare, gelbe Flüssigkeit dar, von ätherischem Geruche und brennendem, zugleich eisenartigem Geschmacke, welche in 100 Teilen 1 Teil Eisen enthält.

Werden 10 g Tinktur mit 40 g Wasser verdünnt, so geben je 10 cem dieser Flüssigkeit

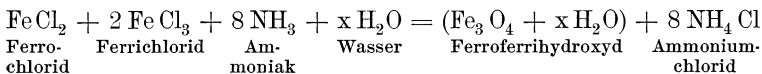
a) mit Kaliumferrocyanidlösung einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanid (Berlinerblau), weil Ferrichlorid zugegen ist;



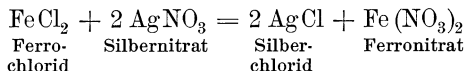
b) mit Kaliumferricyanidlösung ebenfalls einen blauen Niederschlag von Ferroferricyanid (Turnbulls Blau), weil in der Tinktur Ferrochlorid enthalten ist;



c) mit Ammoniakflüssigkeit einen schmutzig grünen bis braunen Niederschlag von Ferroferrihydroxyd und Ammoniumchlorid geht in Lösung;



d) mit Silbernitratlösung eine weiße Fällung von Silberchlorid, da Ferrochlorid und Ferrichlorid zugegen sind.



### Prüfung.

**1.** Bestimmung des spezifischen Gewichts; dasselbe betrage 0,850 bis 0,860.

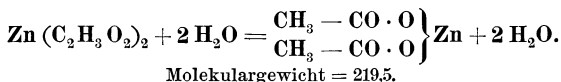
**2.** Man schüttle 10 cem der Tinktur mit 10 cem Kaliumacetatlösung in einem graduierten Probierrglase zusammen. In der Ruhe

müssen sich 3 bis 4 ccm ätherische Flüssigkeit auf der Oberfläche abscheiden.

Die Prüfung bezweckt, den richtigen Gehalt der Tinktur an Äther festzustellen.

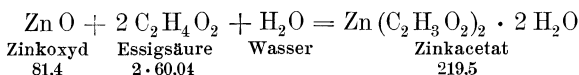
### Zincum aceticum.

#### Zinkacetat.

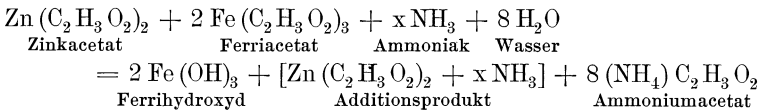


**Darstellung.** Das Zinkacetat läßt sich aus käuflichem Zinkoxyd darstellen, wenn dasselbe nicht eisenhaltig ist. Man prüft daher dasselbe vorher auf Eisen, indem man 1 g käufliches Zinkoxyd in 10 g verdünnte Essigsäure unter Erwärmen löst und die Lösung mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt. Es dürfen sich keine braune Flocken ausscheiden. Ist das käufliche Zinkoxyd eisenfrei, so rühre man 40 g desselben mit 160 g Wasser an, bringe das Gemisch in einen Glaskolben und füge 220 g verdünnte Essigsäure hinzu. Man erwärme nun auf dem Wasserbade, bis sich alles Zinkoxyd gelöst hat, füge 8 g eisenfreies, metallisches Zink hinzu und lasse 2 Tage an einem warmen Orte unter bisweiligem Umschwenken stehen. Zuletzt erwärme man im Wasserbade, filtriere noch warm in eine Porzellanschale und verdampfe das Filtrat auf etwa  $\frac{1}{2}$  Volumen ein. Nachdem man noch 8 g verdünnte Essigsäure zugefügt, lasse man bedeckt an einem kühlen Orte kristallisieren. Die Kristalle sammle man auf einen Trichter, lasse gut abtropfen und dampfe die Mutterlauge wieder auf ihr halbes Volumen ein. Die sich ausscheidenden Kristalle behandle man auf gleiche Weise, wie die zuerst erhaltenen. Die vereinigten Kristalle breite man in einer flachen Porzellanschale aus, bedecke letztere mit Papier und trockne die Kristalle bei etwa  $30^\circ$  unter öfterem Umrühren. Die Ausbeute beträgt ungefähr 100 g.

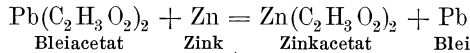
**Vorgang.** Wird Zinkoxyd mit verdünnter Essigsäure erwärmt, so löst sich Zinkacetat auf und beim Eindampfen kristallisiert dasselbe aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung mit 2 Molekülen Kristallwasser heraus.



Ein eisenhaltiges Zinkoxyd darf nicht zur Darstellung von Zinkacetat verwendet werden, weil das Eisen nicht wie andere fremde Metalle aus der Lösung durch metallisches Zink gefällt wird. Man prüft daher das Zinkoxyd zuvor auf Eisen, indem man eine Probe mit verdünnter Essigsäure erwärmt, wobei Zinkacetat und Ferriacetat in Lösung geht. Versetzt man die Lösung mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, so scheidet Ferrihydroxyd in braunen Flocken aus, während ein Additionsprodukt von Zinkacetat und Ammoniak sowie Ammoniumacetat in Lösung geht.



Enthält das Zinkoxyd andere fremde Metalle, wie Blei, Kupfer, Kadmium, so lösen sich diese ebenfalls bei Behandlung mit Essigsäure als Acetate auf, werden aber beim Digerieren der Lösung mit metallischem Zink wieder ausgefällt, indem sich eine entsprechende Menge Zink auflöst.

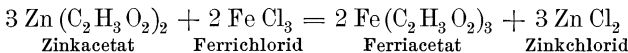


**Aufbewahrung.** Da das Zinkacetat giftig wirkt, leicht verwittert und Essigsäure verliert, so muß dasselbe vorsichtig in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt werden.

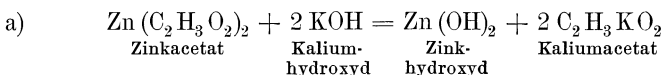
**Eigenschaften.** Das Zinkacetat stellt weiße, glänzende Blättchen dar, welche sich in 3 Teilen kaltem, in 2 Teilen heißem Wasser und 36 Teilen Weingeist auflösen. Die Lösung reagiert schwach sauer.

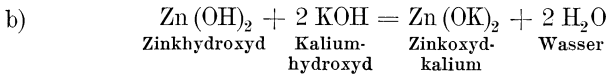
Löst man 2 g Zinkacetat in 20 ccm Wasser und versetzt je 10 ccm der Lösung

a) mit Ferrichloridlösung, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot, indem sich Ferriacetat bildet und mit Zinkchlorid in Lösung geht;

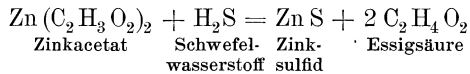


b) mit Kalilauge, so entsteht ein weißer Niederschlag von Zinkhydroxyd (a), der sich im Überschusse der Kalilauge als Zinkoxydkalium wieder auflöst (b).



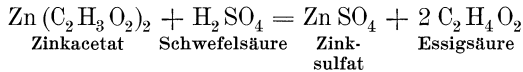
**Prüfung.**

**1.** Man löse 2 g Zinkacetat in 18 g Wasser und setze überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser hinzu und besser noch leite Schwefelwasserstoffgas in die Lösung. Das sich ausscheidende Zinksulfid muß rein weiß sein. Ist der Niederschlag gefärbt, so sind fremde Metalle, wie Blei, Kupfer oder Kadmium zugegen, welche ebenfalls als Sulfide gefällt werden.



**2.** Man filtriere das weiße Zinksulfid ab und verdampfe etwa 5 ccm des Filtrats in einem Porzellanschälchen; es darf kein Rückstand bleiben. Ein Rückstand würde Acetate der Alkalien und Erdalkalien anzeigen, welche durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wurden.

**3.** Man erwärme einige Zinkacetatkristalle mit Schwefelsäure gelinde, wobei sich Zinksulfat bildet und Essigsäure frei wird. Es darf dabei keine Schwärzung eintreten, was fremde organische Beimengungen (Empyreuma) anzeigen würde.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Molekulargewicht der Essigsäure = 60,04.

Molekulargewicht des Zinkoxyds = 81,4.

Molekulargewicht des Zinkacetats = 219,5.

**1.** Wieviel 30prozentige Essigsäure braucht man zur Auflösung von 40 g Zinkoxyd?

1 Molekül Zinkoxyd braucht 2 Moleküle Essigsäure.

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Zn O} & & 2 \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}_2 & & \text{Zn O} & & \\ 81,4 & : & 120,08 & = & 40 : x & & \\ & & & & x = 59 \text{ g C}_2\text{H}_4\text{O}_2. & & \end{array}$$

Diese Menge Essigsäure entspricht 30prozentiger Essigsäure:

$$\begin{array}{ccc} 30 : 100 = 59 : x \\ x = 196,6 \text{ g.} \end{array}$$

In der Praxis muß mehr Essigsäure verwendet werden, weil ein Teil Essigsäure beim Eindampfen entweicht und weil die Lösung, aus welcher das Salz herauskristallisiert, sauer reagieren muß.

**2.** Wieviel kristallisiertes Zinkacetat erhält man von 40 g Zinkoxyd?

1 Molekül Zinkoxyd entspricht 1 Molekül Zinkacetat.

$$\begin{array}{rcccl} \text{Zn O} & \text{Zn (C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} & \text{Zn O} & & \\ 81,4 & : & 219,5 & = & 40 : x \\ x = 107,8 \text{ g} & \text{Zn (C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}. & & & \end{array}$$

### **Zincum chloratum.**

*Zincum muriaticum. Zinkchlorid. Chlorzink.*

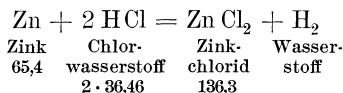


Molekulargewicht = 136,3.

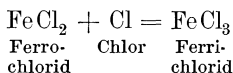
**Darstellung.** 30 g geraspelttes Zink bringe man in einen Kolben, setze 120 g Wasser und portionenweise 120 g Salzsäure zu. Die Operation nehme man im Freien oder an einem zugigen Orte vor, weil sich häufig auch giftiger Arsenwasserstoff entwickelt. Wenn die Einwirkung der Salzsäure auf das Zink nur mehr gering ist, so setze man den Kolben auf ein Sandbad und erwärme, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Die Lösung, in welcher noch metallisches Zink vorhanden sein muß, stelle man einen Tag an einen warmen Ort unter bisweiligem Umschwenken, filtriere sodann, erwärme das Filtrat und leite in dasselbe Chlorgas bis zur Sättigung ein. Man lasse die Flüssigkeit einen Tag in einem verschlossenen Glase stehen und prüfe dann, ob alles Eisen in Ferrichlorid verwandelt ist. Zu diesem Zwecke versetze man eine Probe der Flüssigkeit mit Kaliumferricyanidlösung, womit keine blaue Färbung entstehen darf, widrigenfalls nochmals Chlor in die erwärmte Flüssigkeit eingeleitet werden muß. Hierauf erhitze man die Flüssigkeit im Wasserbade, füge etwa 2 g reines Zinkoxyd, welches mit Wasser angerieben wurde, hinzu und setze die Erhitzung so lange fort, bis alles Eisen als Ferrihydroxyd gefällt ist. Man erkennt dieses daran, daß eine abfiltrierte Probe auf Zusatz von Gerbsäure sich nicht violett färbt. Man filtriere in eine Porzellanschale, säure das Filtrat mit Salzsäure stark an, erhitze über freiem Feuer unter Umrühren mit einem Porzellanspatel, bis eine

breiige Masse entstanden ist, setze nochmals einige Tropfen Salzsäure hinzu und bringe die Masse auf dem Sandbade unter fortwährendem Umrühren zur Trockne. Die noch warme Salzmasse bringe man in ein erwärmtes Glas und verschließe dasselbe gut mit einem Korke, der in Paraffin getaucht ist. Die Ausbeute beträgt gegen 60 g. Soll das Zinkchlorid in Stangen ausgegossen werden, so befeuchte man die trockne Salzmasse mit ein paar Tropfen Salzsäure, erhitze vorsichtig zum Schmelzen und gieße in die Form aus.

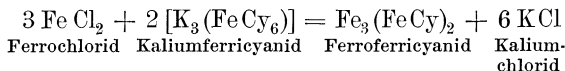
**Vorgang.** Wird Zink in verdünnter Salzsäure gelöst, so entweicht Wasserstoffgas und Zinkchlorid geht in Lösung.



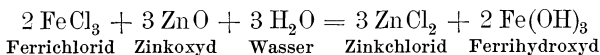
Man wendet überschüssiges Zink an, um zu verhindern, daß fremde Metalle, wie Blei, Kupfer oder Kadmium, sowie Arsen in Lösung gehen. Diese bleiben in Gestalt einer schwarzen, schwammigen Masse ungelöst, das Arsen entweicht zum größten Teil als Arsenwasserstoff. Eisen wird durch Zink nicht an der Auflösung verhindert; es löst sich als Ferrochlorid. Um das Eisen aus der Lösung zu fällen, muß dasselbe zuerst in Ferrichlorid umgewandelt werden. Es geschieht dieses durch Sättigung der Lösung mit Chlor.



Solange die Lösung noch Ferrochlorid enthält, entsteht durch Kaliumferricyanidlösung eine blaue Färbung oder Niederschlag von Ferroferricyanid (Turnbulls Blau). Ist alles Ferrochlorid in Ferrichlorid umgewandelt, so entsteht dadurch nur braune Färbung.



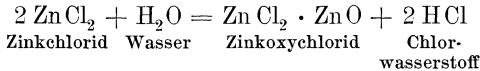
Digiert man die Ferrichlorid haltige Lösung mit Zinkoxyd, so geht Zinkchlorid in Lösung und Ferrihydroxyd scheidet sich aus.



Das überschüssig zugesetzte Zinkoxyd bildet beim Erwärmen mit der Zinkchloridlösung Zinkoxychlorid. Um dieses wieder in



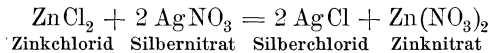
Zinkchlorid zu verwandeln, säuert man das Filtrat vor dem Eindampfen mit Salzsäure stark an. Auch beim Eindampfen der Zinkchloridlösung findet eine teilweise Zersetzung des Zinkchlorids statt, indem sich unter Beihilfe von Wasser Chlorwasserstoff und Zinkoxyd bildet; ersterer entweicht, letzteres verbindet sich mit Zinkchlorid zu Zinkoxychlorid. Man säuert deshalb die breiige Masse nochmals, bevor man sie zur Trockne verdampft mit einigen Tropfen Salzsäure an. Vollständig läßt sich die Bildung von Zinkoxychlorid nicht vermeiden.



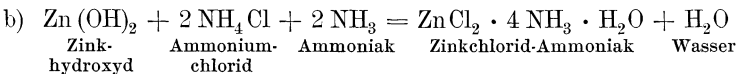
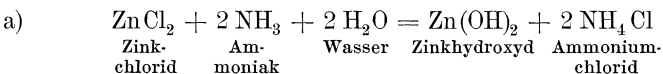
**Aufbewahrung.** Da das Zinkchlorid sehr hygroskopisch ist, so muß dasselbe in einem sehr gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt werden.

**Eigenschaften.** Das Zinkchlorid stellt ein weißes, an der Luft leicht zerfließliches Pulver oder kleine, weiße Stangen dar, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich sind, beim Erhitzen schmelzen, unter Ausstoßung weißer Dämpfe sich zersetzen und einen in der Hitze gelben Rückstand hinterlassen. Es entweicht dabei eine kleine Menge Zinkchlorid und Chlor und der Rückstand besteht aus basischem Zinkchlorid von wechselnder Zusammensetzung.

Die wässrige Lösung reagiert sauer und gibt mit Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag von Silberchlorid.



Mit Ammoniakflüssigkeit gibt sie einen weißen Niederschlag von Zinkhydroxyd (a), der sich im Überschusse vom Ammoniak auflöst, indem sich Additionsprodukte, wie  $\text{ZnCl}_2 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  bilden (b).



### Prüfung.

1. Man löse 1 g Zinkchlorid in 1 g Wasser, die Lösung sei klar oder höchstens schwach getrübt. Eine stärkere Trübung würde

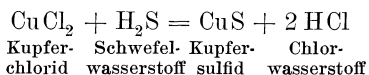
einen zu hohen Gehalt an Zinkoxychlorid anzeigen; eine gelbe Lösung verrät Eisen.

**2.** Man vermische obige wässrige Lösung mit 3 g Weingeist. Der dadurch entstehende flockige Niederschlag von Zinkoxychlorid muß auf Zusatz von 1 Tropfen Salzsäure wieder verschwinden. Bleibt eine Trübung, so ist zu viel Zinkoxychlorid im Präparate enthalten.

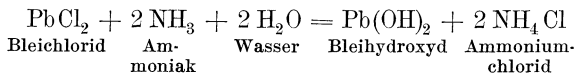
**3.** Man löse 2 g Zinkchlorid in 18 g Wasser und versetze mit einigen Tropfen Salzsäure. Je die Hälfte der Lösung versetze man

a) mit Baryumnitratlösung; es darf keine Trübung erfolgen. Sulfate erzeugen eine weiße Fällung von Baryumsulfat;

b) mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf keine Färbung entstehen. Kupfer oder Blei würden eine dunkle, Kadmium oder Arsen eine gelbe Färbung oder Fällung hervorrufen.



**4.** Man löse 1 g Zinkchlorid in 10 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit. Das Zinkchlorid löst sich unter Bildung eines Additionsproduktes von Zinkchlorid und Ammoniak (siehe bei den Eigenschaften!). Ist Kupfer zugegen, so ist die Lösung blau gefärbt, indem sich lösliches Kupferchlorid-Ammoniak,  $\text{CuCl}_2 + 4\text{NH}_3$ , bildet. Sind Spuren von Kadmium, Blei oder Eisen zugegen, so ist die Lösung trübe, indem sich Hydroxyde dieser Metalle ausscheiden.



**5.** Man versetze obige ammoniakalische Lösung mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser oder leite in die Lösung Schwefelwasserstoffgas ein. Es scheidet sich weißes Zinksulfid, ZnS, aus.

Enthält das Zinkchlorid Spuren von Kadmium, Kupfer, Blei oder Eisen, so ist der Niederschlag von Zinksulfid durch beigemengte Metallsulfide gefärbt.

**6.** Man filtriere das Zinksulfid ab, verdampfe 5 ccm des Filtrats in einem Porzellanschälchen zur Trockne und glühe den Rückstand; derselbe muß sich vollkommen verflüchtigen. Ein Glührückstand zeigt Salze der Alkalien oder alkalischen Erden an.

**Stöchiometrische Berechnungen.**

Atomgewicht des Zinks = 65,4.

Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 36,46.

Molekulargewicht des Zinkchlorids = 136,3.

**1.** Wieviel 25prozentige Salzsäure braucht man zur Lösung von 30 g Zink?

1 Atom Zink braucht 2 Moleküle Chlorwasserstoff.

$$\begin{array}{rcc} \text{Zn} & 2 \text{HCl} & \text{Zn} \\ 65,4 & : 72,92 & = 30 : x \\ x & = 33,4 \text{ g HCl.} \end{array}$$

Diese Menge Chlorwasserstoff entspricht  $4 \times 33,4 = 133,6$  g 25prozentiger Salzsäure.

In der Praxis wendet man etwas weniger an, um die fremden Metalle ungelöst zu lassen.

**2.** Wieviel Zinkchlorid erhält man von 30 g Zink?

1 Atom Zink entspricht 1 Molekül Zinkchlorid.

$$\begin{array}{rcc} \text{Zn} & \text{ZnCl}_2 & \text{Zn} \\ 65,4 & : 136,3 & = 30 : x \\ x & = 62,58 \text{ g ZnCl}_2. \end{array}$$

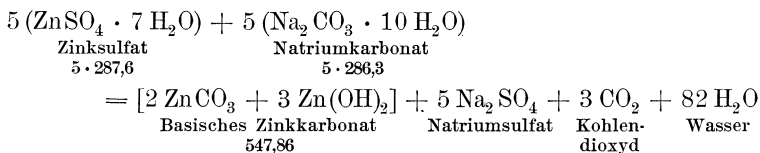
**C Zincum oxydatum.***Flores Zinci. Zinkoxyd.***ZnO.**

Molekulargewicht = 81,4.

**Darstellung.** 110 g kristallisiertes Natriumkarbonat löse man in einer geräumigen Porzellanschale in 1 Liter Wasser unter Erwärmen, bringe die Lösung zum Sieden und setze derselben unter beständigem Umrühren und weiterem Erhitzen eine Lösung von 100 g kristallisiertem Zinksulfat in 400 g Wasser hinzu. Die Flüssigkeit muß nach der Fällung noch deutlich alkalisch reagieren. Wenn dieses nicht mehr der Fall sein sollte, so setze man noch etwas Natriumkarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion hinzu und erhitze noch einmal zum Sieden. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, gieße man die überstehende Flüssigkeit ab, rühre den Niederschlag nochmals mit heißem Wasser an und bringe wiederum zum Sieden. Nach dem Absetzen des Niederschlags gieße man die

Flüssigkeit ab und sammle den Niederschlag auf ein leinenes Kolatorium, auf dem man ihn so lange auswäscht, bis eine Probe der Kolatur durch Baryumnitratlösung nicht mehr getrübt wird. Man lasse dann gut abtropfen, presse den Niederschlag vorsichtig aus und trockne ihn. Den Rückstand zerreibe man fein, bringe ihn in einen trocknen, kurzhalsigen Glaskolben, der nur  $\frac{1}{3}$  seines Raumes damit angefüllt sein darf und setze letzteren über ein gelindes Kohlenfeuer. Von Zeit zu Zeit mische man den Inhalt des Kolbens, indem man den Kolben in einem horizontalen Kreise bewegt und reinige den Kolbenhals mittels einer Federfahne vom anhängenden Pulver. Gegen das Ende der Operation wird sich das Pulver an die Wände des Kolbens anlegen. Man nehme nun eine Probe aus dem Kolben heraus, schüttele sie in einem Reagenzglase mit Wasser und füge verdünnte Schwefelsäure zu. Findet ein Entweichen von Kohlensäure, erkennbar an dem Aufschäumen der Flüssigkeit oder an dem Aufsteigen von vielen Gasbläschen, statt, so muß die Erhitzung weiter fortgesetzt werden. Ist dieses aber nicht mehr der Fall, so fülle man das noch warme Pulver in ein Gefäß, welches gut zu verschließen ist. Die Ausbeute beträgt ungefähr 28 g.

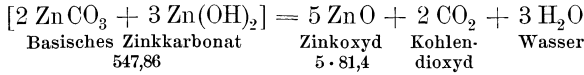
**Vorgang.** Wird eine Auflösung von Natriumkarbonat mit einer Lösung von Zinksulfat versetzt, so scheidet sich basisches Zinkkarbonat aus, welches je nach der Konzentration der Lösungen und je nach der Temperatur derselben eine verschiedene Zusammensetzung besitzt. Das nach obiger Vorschrift bereitete basische Zinkkarbonat besitzt meist die Formel  $2 \text{ZnCO}_3 + 3 \text{Zn(OH)}_2$ .



Damit sich der Niederschlag in dichter Form ausscheidet, muß die Fällung bei Siedehitze vorgenommen werden. Auch muß die Zinksulfatlösung in die Natriumkarbonatlösung eingetragen werden, indem sich im entgegengesetzten Falle basisches Zinksulfat ausscheiden würde.

Der Niederschlag muß so lange ausgewaschen werden, bis alles Natriumsulfat entfernt ist, was man daran erkennt, daß im Waschwasser auf Zusatz von Baryumnitratlösung keine weiße Trübung

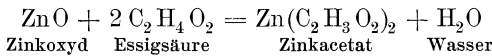
von Baryumsulfat mehr entsteht. Wird das getrocknete basische Zinkkarbonat stärker erhitzt, so entweicht Kohlendioxyd und Wasser und Zinkoxyd bleibt zurück.



Solange noch basisches Zinkkarbonat zugegen ist, erfolgt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine Entwicklung von Kohlendioxyd.

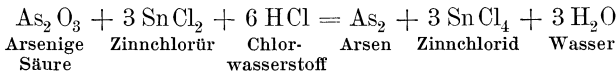
**Aufbewahrung.** Das Zinkoxyd zieht an feuchter Luft Kohlen- säure an und muß deshalb sofort nach der Bereitung noch warm in gut zu verschließende Gefäße gebracht werden.

**Eigenschaften.** Das Zinkoxyd stellt ein zartes, amorphes, weißes, einen Stich ins Gelbliche zeigendes Pulver dar, das in der Hitze gelb wird, in Wasser unlöslich ist, in verdünnter Essigsäure aber sich unter Bildung von Zinkacetat auflöst.



### Prüfung.

**1.** Man schüttele 1 g Zinkoxyd mit 3 cem Zinnchlorürlösung; es darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. Ist arsenige Säure zugegen, so entsteht eine braune Färbung, indem sich braune Flocken von metallischem Arsen ausscheiden.



**2.** Man schüttele 2 g Zinkoxyd mit 20 cem Wasser und ver- setze je die Hälfte des Filtrats

a) mit Baryumnitratlösung; es darf nur opalisierend getrübt werden. Eine stärkere Trübung würde einen zu hohen Gehalt an Sulfaten anzeigen, indem sich Baryumsulfat ausscheidet;

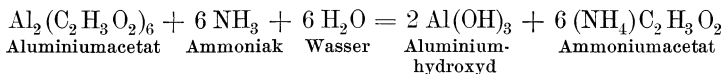
b) mit Silbernitratlösung; es darf nur opalisierende Trübung entstehen. Eine stärkere Trübung würde einen zu hohen Gehalt an Chloriden ergeben, indem sich Silberchlorid ausscheidet.

**3.** Man löse 3 g Zinkoxyd in 30 g verdünnter Essigsäure; dasselbe löst sich ohne Aufbrausen und ohne Rückstand zu Zink- acetat. (Formel siehe bei den Eigenschaften!) Ist basisches Zink- karbonat zugegen, so findet Aufbrausen statt, indem Kohlendioxyd entweicht.

Ein unlöslicher Rückstand würde fremde Beimengungen, wie Calciumsulfat, Baryumsulfat u. s. w. anzeigen.

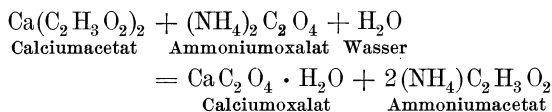
4. Man versetze die essigsäure Auflösung des Zinkoxyds mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit; es muß eine klare, farblose Flüssigkeit entstehen, indem sich ein Additionsprodukt von Zinkacetat und Ammoniak,  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + x\text{NH}_3$ , bildet.

Enthält das Präparat Tonerde, so wird diese von der Essigsäure als Aluminiumacetat gelöst und auf Zusatz von Ammoniak scheiden sich weiße Flocken von Aluminiumhydroxyd aus. Auf ganz analoge Weise wird bei Gegenwart von Eisen Ferrihydroxyd in braunen Flocken gefällt. Ist das Zinkoxyd mit Kupfer verunreinigt, so ist die ammoniakalische Lösung blau, indem Cupriammoniumacetat,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , in Lösung geht.

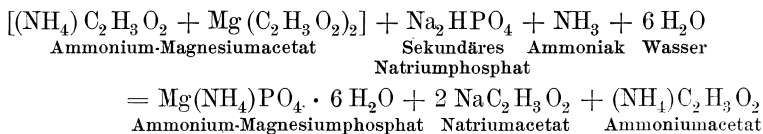


5. Je 10 ccm obiger ammoniakalischer Lösung (Nr. 4) versetze man

a) mit Ammoniumoxalatlösung; es darf keine Veränderung erfolgen. Calciumverbindungen würden eine weiße Fällung von Calciumoxalat erzeugen;

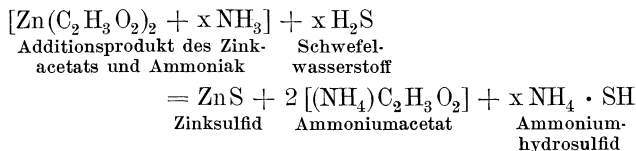


b) mit Natriumphosphatlösung; es darf keine Trübung eintreten. Enthält das Zinkoxyd eine Magnesiumverbindung, so geht diese als Ammonium-Magnesiumacetat in Lösung und auf Zusatz von Natriumphosphat entsteht eine weiße Trübung von Ammonium-Magnesiumphosphat.



c) 10 ccm der ammoniakalischen Lösung überschichte man mit Schwefelwasserstoffwasser; es darf nur eine rein weiße Zone von

Zinksulfid entstehen. Fremde Metalle, wie Kupfer, Eisen, Kadmium, würden ebenfalls als Metallsulfide gefällt und die Zone dunkel färben.



### Stöchiometrische Berechnungen.

Molekulargewicht des Natriumkarbonats = 286,3.

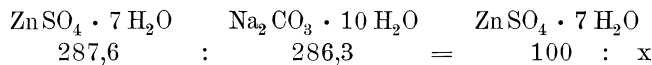
Molekulargewicht des Zinksulfats = 287,6.

Molekulargewicht des basischen Zinkkarbonats = 547,86.

Molekulargewicht des Zinkoxyds = 81,4.

**1.** Wieviel kristallisiertes Natriumkarbonat braucht man zur Fällung von 100 g kristallisiertem Zinksulfat?

1 Molekül Zinksulfat braucht 1 Molekül Natriumkarbonat.

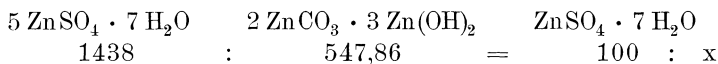


$$x = 99,54 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}.$$

In der Praxis verwendet man etwas mehr Natriumkarbonat, da letzteres im Überschusse vorhanden sein muß.

**2.** Wieviel basisches Zinkkarbonat erhält man von 100 g Zinksulfat?

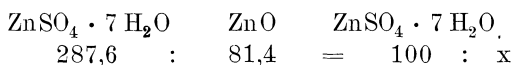
5 Moleküle Zinksulfat geben 1 Molekül basisches Zinkkarbonat.



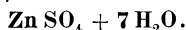
$$x = 39,97 \text{ g } 2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2.$$

**3.** Wieviel Zinkoxyd erhält man von 100 g Zinksulfat?

5 Moleküle Zinksulfat geben 1 Molekül basisches Zinkkarbonat und letzteres gibt 5 Moleküle Zinkoxyd. Es entsprechen daher 1 Molekül Zinksulfat 1 Molekül Zinkoxyd.



$$x = 28,3 \text{ g ZnO}.$$

**Zincum sulfuricum.***Zinksulfat. Schwefelsaures Zink. Reiner Zinkvitriol.*

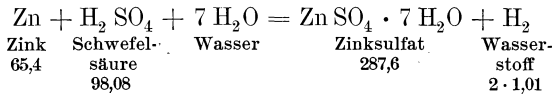
Molekulargewicht = 287,6.

**Darstellung.** 100 g englische Schwefelsäure verdünne man mit 600 g destilliertem Wasser in einer Porzellanschale, indem man die Schwefelsäure in dünnem Strahle unter Umrühren in das Wasser gießt, und füge 80 g geraspelttes Zink hinzu. Die Operation nehme man im Freien oder an einem zugigen Orte vor, weil sich neben Wasserstoff meist auch giftiges Arsenwasserstoffgas entwickelt. Nachdem die Gasentwicklung in der Kälte nachgelassen hat, erhitze man, bis keine Einwirkung der Säure auf das Zink wahrzunehmen ist, und filtriere noch heiß. Das ungelöste Zink wasche man mit wenig Wasser ab. Man prüfe nun, ob die Lösung eisenhaltig ist, indem man eine Probe mit frisch bereiteter Kaliumferrocyanidlösung versetzt. Ist kein Eisen zugegen, so entsteht dadurch ein gelbroter Niederschlag; ist aber Eisen vorhanden, so ist der Niederschlag blaugrün. Um das Eisen aus der Lösung zu entfernen, verdünne man die Lösung auf 1000 g, leite in dieselbe Chlorgas bis zur Sättigung ein und lasse 24 Stunden in einem verschlossenen Glase stehen. Riecht die Flüssigkeit nach dieser Zeit noch stark nach Chlor, so ist alles Ferrosulfat in Ferrisulfat umgewandelt. Man erhitze nun die Flüssigkeit zur Verjagung des Chlors in einer Porzellanschale und setze, nachdem die Flüssigkeit wieder erkaltet ist, so viel mit Wasser angeriebenes reines Zinkoxyd hinzu, bis letzteres beim Umschütteln nicht mehr gelöst wird. Nachdem man die Mischung 12 Stunden unter bisweiligem Umschütteln beiseite gestellt, filtriere man und prüfe, ob alles Eisen ausgefällt ist, was man daran erkennt, daß eine Probe der Flüssigkeit mit Kaliumferrocyanidlösung keine blaue Färbung mehr hervorbringt. Man säure dann das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an und verdampfe zur Kristallisation. Die ausgeschiedenen Kristalle sammle man auf einen Trichter, wasche sie mit wenig kaltem Wasser ab, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird, und trockne sie, auf Fließpapier ausgebreitet bei gewöhnlicher Temperatur. Die Mutterlauge verdampfe man wieder zur Kristallisation und verfare mit den Kristallen wie oben. Die letzte Mutterlauge gieße man weg. Sollten die Kristalle chlorhaltig

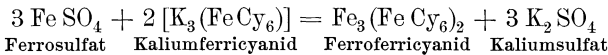


sein, so löse man sie in wenig Wasser und lasse nochmals kristallisieren. Die Ausbeute beträgt ungefähr 200 g.

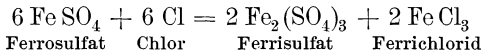
**Vorgang.** Das käufliche Zink enthält meist fremde Metalle, wie Eisen, Kupfer, Blei, Kadmium, Mangan, Zinn, Arsen, Antimon, auch Kohlenstoff und Schwefel, beigemengt. Beim Auflösen von Zink entweichen Arsen, Antimon, Kohlenstoff und Schwefel zum Teil in Form von Wasserstoffverbindungen, teils bleiben dieselben ungelöst zurück. Auch Kupfer, Blei, Kadmium und Zinn bleiben in Gestalt einer schwammigen, schwarzen Masse ungelöst oder werden aus der Lösung wieder gefällt, wenn metallisches Zink im Überschusse vorhanden. Dagegen lösen sich Eisen und Mangan, ebenso wie das Zink als Sulfate auf und Wasserstoffgas entweicht.



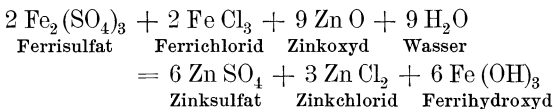
Zur Prüfung der Zinksulfatlösung auf Eisen wird eine Probe derselben mit Kaliumferricyanidlösung versetzt. Das Eisen ist als Ferrosulfat gelöst und dieses gibt mit Kaliumferricyanid eine blaue Fällung von Ferroferricyanid (Turnbulls Blau).



Um das Eisen aus der Lösung zu fällen, muß dasselbe in die höhere Oxydationsstufe übergeführt werden und dieses geschieht durch Einleiten von Chlor. Aus dem Ferrosulfat entsteht dadurch Ferrisulfat und Ferrichlorid.

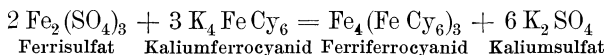


Digert man nun diese Lösung mit Zinkoxyd, so wird das Eisen als Ferrihydroxyd gefällt und Zinksulfat und Zinkchlorid geht in Lösung.



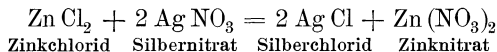
Das Manganosulfat, welches durch Behandlung mit Zinkoxyd nicht gefällt wird, bleibt mit dem Zinkchlorid in der letzten Mutterlauge.

Um zu prüfen, ob alles Eisen ausgefällt ist, versetzt man eine abfiltrierte Probe mit Kaliumferrocyanidlösung. Solange noch Ferrisulfat oder Ferrichlorid in der Lösung enthalten, erhält man eine blaue Fällung von Ferriferrocyanid (Berlinerblau).



Da sich durch die Behandlung der Zinklösung mit überschüssigem Zinkoxyd etwas basisches Zinksulfat gebildet hat, so muß die Lösung vor dem Eindampfen zur Kristallisation mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert werden.

Die Kristalle müssen so lange mit Wasser abgespült werden, bis das Waschwasser kein Zinkchlorid mehr enthält und demnach mit Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird.

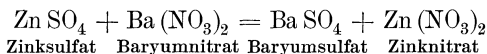


**Aufbewahrung.** Da das Zinksulfat, wie alle Zinksalze, giftig wirkt und an der Luft langsam verwittert, so muß dasselbe vorsichtig, in einem gut verschlossenen Gefäße aufbewahrt werden.

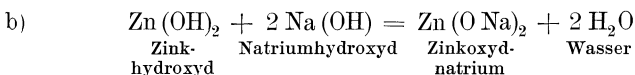
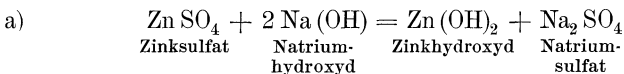
**Eigenschaften.** Das Zinksulfat stellt farblose, an trockner Luft langsam verwitternde, in 0,6 Teilen Wasser lösliche, in Weingeist aber unlösliche Kristalle dar. Löst man 2 g Zinksulfat in 18 g Wasser, so erhält man eine sauer reagierende Lösung von scharfem Geschmack.

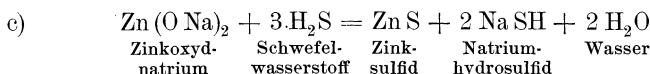
Versetzt man die Hälfte der Lösung

a) mit Baryumnitratlösung, so entsteht ein weißer, in Salzsäure unlöslicher Niederschlag von Baryumsulfat;



b) mit Natronlauge, so scheidet sich ein weißer Niederschlag von Zinkhydroxyd aus (a). Dieser ist im Überschusse des Fällungsmittel als Zinkoxydnatrium zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit löslich (b). Wird letztere mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so scheidet sich weißes Zinksulfid aus (c).

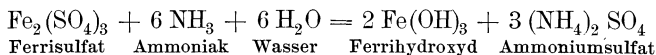


**Prüfung.**

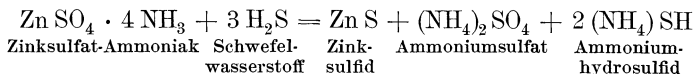
**1.** Man löse 0,5 g Zinksulfat in 10 ccm Wasser und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit. Es löst sich ein Additionsprodukt von Zinksulfat und Ammoniak,  $\text{Zn SO}_4 + 4 \text{NH}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ , klar auf.

Enthält das Präparat Kupfersulfat, so ist die ammoniakalische Lösung blau gefärbt, indem sich Cupriammoniumsulfat,  $\text{Cu SO}_4 + 4 \text{NH}_3$ , bildet.

Ist Tonerde oder Eisen zugegen, so werden diese durch Ammoniak als Hydroxyde gefällt und es entsteht im ersteren Falle eine weiße Fällung von Aluminiumhydroxyd, im letzteren eine braune von Ferrihydroxyd.

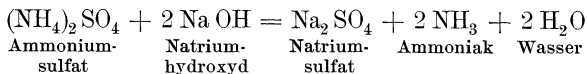


Man versetze die ammoniakalische Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser; es entstehe eine weiße Fällung von Zinksulfid.



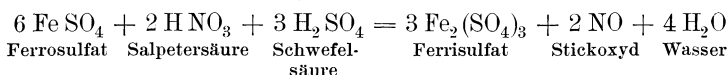
Sind fremde Metalle, wie Kupfer, Blei, Eisen, Kadmium, zugegen, so werden diese als Metallsulfide gefällt und Zinksulfid erscheint nicht weiß, sondern mehr oder weniger gefärbt.

**2.** Man übergieße 1 g Zinksulfat mit Natronlauge und erwärme gelinde. Es darf sich kein Geruch nach Ammoniak entwickeln. Enthält das Präparat Ammoniumsalze, so wird das Ammoniak durch das Natriumhydroxyd ausgetrieben.



**3.** Man löse 0,5 g Zinksulfat in 4,5 g Wasser, versetze 2 ccm dieser Lösung mit 2 ccm Schwefelsäure, lasse erkalten und schichte 2 ccm Ferrosulfatlösung darüber; es darf sich auch nach längerem Stehen keine gefärbte Zone zeigen. Enthält das Präparat Nitrate, so wird durch die Schwefelsäure die Salpetersäure in Freiheit gesetzt, diese oxydiert einen Teil Ferrosulfat zu Ferrisulfat und wird dadurch

zu Stickoxyd, das sich mit einem anderen Teil Ferrosulfat zu einer braunen Verbindung  $\text{Fe SO}_4 + \text{NO}$  vereinigt.



4. Man löse 0,5 g Zinksulfat in 9,5 g Wasser und versetze die Lösung mit Silbernitratlösung; es darf keine Trübung entstehen. Enthält das Präparat ein Chlorid, so entsteht eine weiße Fällung von Silberchlorid.

5. Man schüttele 2 g Zinksulfat mit 10 ccm Weingeist, filtriere nach 10 Minuten, verdünne das Filtrat mit 10 ccm Wasser und tauche blaues Lackmuspapier in dasselbe; letzteres darf nicht gerötet werden. Enthält das Präparat freie Schwefelsäure, so wird diese beim Schütteln des Salzes mit Weingeist gelöst, nicht aber das Salz, und das Filtrat reagiert sauer.

#### Stöchiometrische Berechnungen.

Atomgewicht des Zinks = 65,4.

Atomgewicht des Wasserstoffs = 1,01.

Molekulargewicht der Schwefelsäure = 98,08.

Molekulargewicht des Zinksulfats = 287,6.

1. Wieviel Zink vermögen 100 g 92prozentige Schwefelsäure mit Hilfe von Wasser aufzulösen?

1 Molekül Schwefelsäure löst 1 Atom Zink.

$$\begin{array}{ccc} \text{H}_2 \text{ SO}_4 & \text{Zn} & \text{H}_2 \text{ SO}_4 \\ 98,08 & : & 65,4 = 92 : x \\ & & x = 61,35 \text{ g Zn.} \end{array}$$

In der Praxis verwendet man mehr Zink, um die das Zink verunreinigenden Metalle nicht in Lösung zu bringen.

2. Wieviel kristallisiertes Zinksulfat erhält man von 61 g Zink?

1 Atom Zink entspricht 1 Molekül Zinksulfat.

$$\begin{array}{ccc} \text{Zn} & \text{Zn SO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2 \text{ O} & \text{Zn} \\ 65,4 & : & 287,6 = 61 : x \\ & & x = 266,7 \text{ g } \cdot \text{Zn SO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2 \text{ O.} \end{array}$$

In der Praxis bekommt man weit weniger Zinksulfat, weil ein Teil Zink als Zinkchlorid entfernt wird.

3. Wieviel Wasserstoffgas dem Gewichte nach werden beim Auflösen von 60 g Zink in verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt?

1 Atom Zink liefert 2 Atome Wasserstoff.

$$\begin{array}{ccc} \text{Zn} & 2 \text{ H} & \text{Zn} \\ 65,4 & : 2,02 = 60 & : x \\ x = 1,8532 & \text{ g H.} & \end{array}$$

4. Welchen Raum nehmen obige 1,8532 g Wasserstoff bei 15° und 750 mm B ein, wenn 1000 ccm Wasserstoff bei 0° und 760 mm B 0,089578 g wiegen?

Der Raum, welchen 1,8532 g Wasserstoff bei 0° und 760 mm B einnehmen, beträgt:

$$\begin{array}{ccc} \text{g} & \text{ccm} & \text{g} \\ 0,089578 & : 1000 = 1,8532 & : x \\ x = 20688,1 & \text{ ccm.} & \end{array}$$

Nach dem Mariotteschen Gesetze verhält sich das Volumen der Gase umgekehrt dem Drucke, welchem sie ausgesetzt sind. Obige Menge Wasserstoff wird daher bei 750 mm B einen Raum einnehmen von:

$$\begin{array}{ccc} & \text{ccm} & \\ 750 & : 760 = 20688,1 & : x \\ x = 20963,9 & \text{ ccm.} & \end{array}$$

Da das Volumen der Gase der Temperatur direkt proportional ist und für jeden Temperaturgrad 273 Volumina eines Gases um 1 Volumen zu- oder abnehmen, so wird obige Menge Wasserstoff bei 15° einen Raum einnehmen von:

$$\begin{array}{ccc} & \text{ccm} & \\ 273 & : (273 + 15) = 20963,9 & : x \\ x = 22115,7 & \text{ ccm.} & \end{array}$$

1,8532 g Wasserstoff, welche 60 g Zink beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit setzen, nehmen bei 15° und 750 mm B einen Raum ein von 22115,7 ccm oder 22,1157 Liter.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

---

## Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis

für

**Apotheker, Ärzte, Drogisten und Medizinalbeamte.**

Unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner vollständig neu bearbeitet  
und herausgegeben von

**B. Fischer** und **C. Hartwich**

Breslau    Zürich.

*Zwei Bände. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten.*

Preis je M. 20.—; elegant in Halbleder geb. je M. 22.50.

Auch in 20 Lieferungen zum Preise von je M. 2.— zu beziehen.

---

## Pharmakognostischer Atlas.

Mikroskopische Darstellung und Beschreibung der in Pulverform gebräuchlichen Drogen.

Von **Dr. J. Moeller.**

*110 Tafeln in Lichtdruck mit erklärendem Texte.*

Preis M. 25.—; in Halbleder geb. M. 28.—.

Auch in 5 Lieferungen zu je M. 5.— zu beziehen.

---

## Medizinalflorea.

Eine Einführung in die allgemeine und angewandte Morphologie und Systematik der Pflanzen  
mit besonderer Rücksicht auf das Selbststudium für Pharmazeuten, Mediziner und Studierende  
bearbeitet von

**Dr. Carl Müller.**

*Mit 380 in den Text gedruckten Figuren.*

Preis M. 8.—; in Leinwand gebunden M. 9.—.

---

## Kommentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich.

**Vierte Ausgabe.**

(Pharmacopoea Germanica editio IV.)

Ergänzungsband zum Kommentar für die III. Ausg. des Arzneibuches,  
enthaltend

Nachträge und Veränderungen der IV. Ausgabe des Arzneibuches,  
herausgegeben von

**B. Fischer** und **C. Hartwich**

Breslau    Zürich.

360 Seiten Lex. 8<sup>o</sup>. — In Leinwand gebunden M. 7.—.

Der obige Kommentar, in erster Linie für die Besitzer des Hager-Fischer-Hartwich'schen Kommentars zur III. Ausgabe berechnet, wird sich vermöge seiner praktischen Anlage auch für die Besitzer anderer Kommentare als ein wertvoller Führer für die IV. Ausgabe des Arzneibuches erweisen. — Um denjenigen deutschen Apothekern, welche den Hager-Fischer-Hartwich'schen Kommentar zur III. Ausgabe noch nicht besitzen, die Möglichkeit zu geben, mit Hilfe des Nachtrages einen absolut zuverlässigen, auf der Höhe der Zeit stehenden Kommentar zu einem wohlfeilen Preise zu erwerben, hat eine

Preisermässigung für den Hager-Fischer-Hartwich'schen Kommentar

III. Ausgabe des Arzneibuches, 2. Auflage 1896, 2 Bände

stattgefunden, wonach derselbe, soweit der hierfür bestimmte Vorrat reicht, zum Preise von M. 12.— (statt bisher M. 26.—) für das broschirierte Exemplar,

M. 16.— (statt bisher M. 30.—) für das in 2 Halbfranzbänden gebundene Exemplar zu beziehen ist.

---

**Zu beziehen durch jede Buchhandlung.**

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

---

## Schule der Pharmazie.

Herausgegeben von

**Dr. J. Holfert, Prof. Dr. H. Thoms, Dr. E. Mylius, Dr. K. F. Jordan.**

In 5 Bänden.

**Band I: Praktischer Teil.** Bearbeitet von Dr. E. Mylius. Zweite Auflage. Mit 120 in den Text gedruckten Abbildungen. In Leinwand geb. Preis M. 4.—.

**Band II: Chemischer Teil.** Bearbeitet von Prof. Dr. H. Thoms. Dritte Auflage. Mit 83 in den Text gedruckten Abbildungen. In Leinwand geb. Preis M. 7.—.

**Band III: Physikalischer Teil.** Bearbeitet von Dr. K. F. Jordan. Zweite Auflage. Mit 142 in den Text gedruckten Abbildungen. In Leinwand geb. Preis M. 4.—.

**Band IV: Botanischer Teil.** Bearbeitet von Dr. J. Holfert. Zweite Auflage. Mit 465 in den Text gedruckten Abbildungen. In Leinwand geb. Preis M. 5.—.

**Band V: Warenkunde.** Bearb. von Prof. Dr. H. Thoms u. Dr. J. Holfert. Zweite Aufl. Mit 194 in den Text gedruckten Abbildungen. In Leinwand geb. Preis M. 6.—.

Jeder Band ist einzeln käuflich.

---

## Spezialitäten und Geheimmittel

mit Angabe ihrer Zusammensetzung.

Eine Sammlung von Analysen, Gutachten und Literatur - Angaben.

Zusammengestellt von

**Eduard Hahn und Dr. J. Holfert.**

Fünfte, sehr vermehrte Auflage.

Preis M. 4.—; in Leinwand gebunden M. 5.—.

---

## Volkstümliche Arzneimittelnamen.

Eine Sammlung der im Volksmunde gebräuchlichen Benennungen der Apothekerwaren.

Von **Dr. J. Holfert.**

Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage,

bearbeitet von G. Arends.

Preis M. 3.—; in Leinwand gebunden M. 4.—.

---

## Pharmazeutische Synonyma

nebst ihren deutschen Bezeichnungen und ihren volkstümlichen Benennungen.

Ein Handbuch für Apotheker und Ärzte.

Zusammengestellt

von **C. F. Schulze**, Apotheker.

Preis M. 3.—; in Leinwand gebunden M. 4.—.

---

## Englische Apotheken-Praxis.

Eine Anleitung für Rezeptur, Handverkauf und Umgangssprache in den englischen Apotheken.

Von **Franz Capelle.**

Preis M. 2.40; in Leinwand gebunden M. 3.20.

---

## Französische Apotheken-Praxis.

Anleitung zur Erlernung der französischen Pharmazie mit besonderer Berücksichtigung der Apothekenbetriebe in der französ. Schweiz.

Herausgegeben von **Dr. A. Brunstein**, Apotheker.

Preis M. 3.—; in Leinwand gebunden M. 4.—.

---

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

---

Anleitung zur **Erkennung und Prüfung**  
aller im  
**Arzneibuche für das Deutsche Reich (IV. Ausgabe)**  
aufgenommenen Arzneimittel.

Zugleich ein Leitfaden bei Apothekenvisitationen für Apotheker und Ärzte.

Von **Dr. Max Biechele.**

Elfte, vielfach vermehrte Auflage.

In Leinwand gebunden Preis M. 5.—.

---

**Die chemischen Prozesse**  
und **stöchiometrischen Berechnungen**

bei den  
Prüfungen und Wertbestimmungen der im Arzneibuche für das Deutsche Reich  
(IV. Ausgabe) aufgenommenen Arzneimittel.

Von **Dr. Max Biechele.**

Gleichzeitig

Theoretischer Teil der vorstehenden „Anleitung“ desselben Verfassers.

In Leinwand gebunden Preis M. 4.—.

---

Anleitung zur **Erkennung, Prüfung und Wertbestimmung**  
**der gebräuchlichsten Chemikalien**  
für den technischen, analytischen und pharmazeutischen Gebrauch.

Von **Dr. Max Biechele.**

In Leinwand gebunden Preis M. 5.—.

---

**Die neuen Arzneidrogen aus dem Pflanzenreiche.**

Von **Dr. Carl Hartwich,**

Professor der Pharmakognosie am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Preis M. 12.—; in Leinwand gebunden M. 13.20.

---

**Mikroskopische Untersuchungen,**

vorgeschrieben vom

**Deutschen Arzneibuche.**

Leitfaden für das mikroskopisch-pharmakognostische Praktikum an Hochschulen  
und für den Selbstunterricht.

Von **Dr. Carl Mez,**

a. o. Professor der Botanik an der Universität Halle.

Mit 113 vom Verfasser gezeichneten, in den Text gedruckten Figuren.

Preis M. 5.—; in Leinwand gebunden M. 6.—.

---

**Das Mikroskop und seine Anwendung.**

Ein Leitfaden bei mikroskopischen Untersuchungen  
für Apotheker, Ärzte, Medizinalbeamte, Techniker, Gewerbetreibende etc.

Von **Dr. Hermann Hager.**

Nach dessen Tode vollständig umgearbeitet und neu herausgegeben von Dr. Carl Mez,  
Professor an der Universität Breslau.

Achte, stark vermehrte Auflage.

Mit 236 in den Text gedruckten Figuren. — In Leinwand geb. Preis M. 7.—.

---

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.