

ARCHIV DER PHARMACIE.

CXC. Bandes erstes und zweites Heft.

A. Originalmittheilungen.

I. Chemie, Pharmacie und chemische Pharmacognosie.

Chemische Analyse der Badequelle von Alexisbad;

von Theodor Pusch, Apotheker in Dessau.

Das zu untersuchende Wasser wurde, — da die Quelle selbst unzugänglich ist und durch eine Röhrenleitung, wohl eine Viertelstunde weit, dem Alexisbade zugeführt wird, wo es als Fontaine zu Tage tritt, aus welcher die Bäder gespeist werden, — aus dieser letzteren entnommen.

Vorprüfung.

Frisch gefüllt, erscheint das Wasser klar, geruchlos und zugleich ungefärbt. Der Geschmack ist eisenhaft. Das spec. Gew. beträgt bei 17°,5 C. 1,0076. Die Reaction ist sauer, doch rührt sie nicht von freier Kohlensäure her, da das mit Kalkwasser versetzte Wasser wohl einen Niederschlag gab, der sich aber in mehr Wasser nicht löste; ferner weil das in einem Kochfläschchen erhitzte Wasser, dessen Dämpfe durch ein Röhrchen sowohl in Kalk-, wie in Barytwasser geleitet wurden, keinen Niederschlag darin verursachte und endlich, weil das gekochte Wasser dieselbe saure Reaction beibehielt. Auch blieben, wie schon die Geruchlosigkeit des Wassers in Aussicht stellte, die Reactionen mit in Natronlauge gelöstem Bleioxyd, sowie mit Bleizucker und kohlensaurer Ammoniaklösung befeuchteten Fliesspapierstreifen, erfolglos und bewiesen die Abwesenheit von Schwefelwasserstoffgas und eines Schwefel-Alkalimetalles.

Eine mit Gerbsäure versetzte Quantität dieses Wassers zeigte eine rothviolette Färbung und damit die Anwesenheit von Eisenoxydul an. Auch trübte sich nach einiger Zeit, schneller bei Berührung mit der Luft, das auf Flaschen gefüllte Wasser und setzte braungelbliche Flocken von Eisenoxydhydrat ab.

Qualitative Untersuchung.

Es wurden 2000 Grm. des zu untersuchenden Wassers in einem Glaskolben auf die Hälfte eingekocht, wobei ein Niederschlag entstand, der auf einem Filter gesammelt, gewaschen und in Chlorwasserstoffsäure gelöst wurde. Dabei zeigte sich kein Aufbrausen und die Lösung wurde zunächst der Untersuchung unterworfen.

1) Ein Theil dieser Lösung gab mit Rhodankalium eine rothe Färbung und verrieth die Anwesenheit von Eisen.

2) Eine zweite Probe mit Ammoniak aufgekocht, filtrirt und mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, gab bald einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk.

3) Nachdem der Kalk vollständig ausgefällt, wurde filtrirt und mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron versetzt. Es entstand kein Niederschlag von phosphoraurer Ammoniak-Magnesia.

4) Eine neue Probe gab mit Chlorbaryum versetzt einen (in Salpetersäure nicht löslichen) Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und lieferte zugleich den Beweis, dass der Kalk an Schwefelsäure gebunden in dem Niederschlag vorhanden war.

5) Eine letzte Probe wurde zur Trockne verdampft, mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser behandelt und das Filtrat einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure zugesetzt, bis 30° Cels. erwärmt und 4 Stunden stehen gelassen. Es entstand kein gelber Niederschlag, der das Vorhandensein von Phosphorsäure dargethan hätte.

Es bestand also der, beim Einkochen des Wassers zur Hälfte, entstandene Niederschlag aus: Eisenoxyd und

schwefelsaurem Kalk. Das von jenem Niederschlag getrennte Filtrat wurde nun untersucht.

1) Eine Probe, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Chlorbaryum versetzt, gab sofort einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

2) Mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, gab eine andere Probe einen Niederschlag von Chlor-Silber.

3) Eine Reaction auf Phosphorsäure mit molybdänsaur. Ammoniak blieb erfolglos.

4) Eine grössere Quantität jenes Filtrats wurde eingedampft und ein kleiner Theil auf Salpetersäure vergeblich geprüft. Der Rest wurde nun weiter bis zur Trockne gebracht, dann mit starkem Weingeist wiederholt ausgekocht, das weingeistige Filtrat verdampft und die zurückbleibende Salzmasse in wenig Wasser gelöst. Die nähere Untersuchung gab Chlor und Magnesium.

5) Der noch übrige Rest des Filtrats wurde mit Chlorammonium, Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak versetzt, wobei ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk entstand.

6) Nachdem der Kalk vollständig ausgefällt war, wurde das Filtrat getheilt; 1 Thl. mit Ammoniak und phosphors. Natron versetzt, gab einen Niederschlag von phosphors. Ammoniak-Magnesia. Der 2. Thl., zur Trockne verdunstet und geglüht, wurde zur Entfernung der Magnesia mit frischem Barytwasser im Ueberschuss versetzt, gekocht und filtrirt; das Filtrat mit Salmiakzusatz zur Trockne verdampft, gelinde geglüht und nachher in Wasser gelöst, dann, nachdem diese Operation noch einmal wiederholt worden, der Rückstand in ein wenig Wasser gelöst und in 2 Thl. getheilt.

Der eine wurde vergeblich mit Platinchlorid auf Kali geprüft, der andere aber gab mit antimonsaurem Kali einen kryst. Niederschlag von antimonsaurem Natron.

Zur Ermittlung der etwa in geringerer Menge vorhandenen festen Bestandtheile des Wassers, wurden 10 Pfund desselben in einem verschlossenen Arbeitsorte in einer Porcellanschale im Sandbade bis fast zur Trockne verdampft.

1) Ein Theil des fast trocknen Rückstandes wurde im Platintiegel gelind geglüht. Die eintretende Schwärzung war ein Beweis für die Anwesenheit organischer Materie.

2) Ein anderer kleinerer Theil des Rückstandes wurde mit Kalilauge erhitzt, entwickelte jedoch kein Ammoniak.

3) Ein Theil wurde im Wasserbade mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und scharf ausgetrocknet; dann mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser aufgenommen, wobei ein feines Pulver zurückblieb, das sich vor dem Löthrohr als Kieselsäure erwies.

4) Der ganze Rest jenes Rückstandes wurde portionenweise im Platintiegel geglüht.

a) Eine Probe davon mit Wasser erwärmt und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, gekocht und filtrirt, gab keine Reaction auf Phosphorsäure.

b) Eine zweite Probe des geglühten Rückstandes mit Wasser erhitzt, mit Chlorcalcium versetzt, filtrirt, der Niederschlag geglüht, mit Wasser und Essigsäure behandelt, zur Trockne verdampft, mit Wasser erhitzt, filtrirt und gewaschen, nun getrocknet und geglüht gab keine Reaction auf Fluor.

c) Der noch übrige geglühte Rückstand wurde wiederholt mit Wasser, dann, nachdem etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt war, ausgekocht, von der Kieselsäure abfiltrirt, mit wenig Salpetersäure gekocht, Ammoniak zugesetzt, vom Eisen-niederschlag abfiltrirt und mit Schwefelammon versetzt, im verschlossenen Kölbchen einen Tag stehen gelassen. Der Niederschlag abfiltrirt, in Salzsäure gelöst, gekocht, mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt, wieder gekocht, filtrirt und mit Chlorammonium auf Thonerde vergeblich geprüft. Dagegen erwies sich der Rückstand vor dem Löthrohr mit Soda als Mangan. Alle weiteren Reactionen namentlich auf Jod, Brom u. Lithion waren vergeblich. — Es waren also bei der qualitativen Analyse gefunden worden: Eisen, Kalk, Magnesia, Natron, organ. Materie, Kieselsäure, Mangan, Schwefel- und Chlorwasserstoff-Säure. Auch lässt sich auf Grund der Beobachtungen bei der qualitat. Untersuchung schon schliessen, wie die Körper verbunden waren. So dürfte

der Kalk als schwefelsaurer Kalk, die Magnesia zum Theil als Chlormagnesium, zum Theil als schwefelsaure Magnesia, das Mangan vermuthlich als schwefelsaures Manganoxydul in dem Wasser vorkommen. Ob das Eisen nur als Eisenchlorür oder auch als schwefelsaures Eisenoxydul in dem Wasser enthalten ist, bleibt der Berechnung nach angestellter quantitativer Analyse vorbehalten.

Quantitative Untersuchung.

20 Pfund = 10,000 Grm. von dem fraglichen Wasser wurden in einer Porzellanschale im Wasserbade, im verschlossenen Arbeitsort, unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur Trockne verdampft und die Kieselsäure abgeschieden. Sie wog geglüht 0,1870 Grm.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit etwas Salpetersäure gekocht und das Eisenoxyd mit Ammoniak ausgefällt. Nachdem das überschüssige Ammoniak verjagt war, wurde der Niederschlag im Filter gesammelt, etwas ausgewaschen und aufs Neue (um mitgefallene Magnesia zurück zugewinnen) in Chlorwasserstoffsäure gelöst und nochmals niedergeschlagen. Dieser Eisenoxydniederschlag wurde wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und maassanalytisch mit Zinnchlorür und Jodlösung (nach Fresenius) bestimmt. Es wurden gefunden: 0,6690 Grm. Eisen = 0,8604 Grm. Eisenoxydul.

Bei der Lösung des Eisenoxydniederschlages in Chlorwasserstoffsäure war in der Filterspitze ein kleiner Rückstand, jedenfalls von Kieselsäure, geblieben, der geglüht und gewogen 0,008 Grm. betrug und sich bei nachheriger Untersuchung auch als aus Kieselsäure bestehend ergab.

Die von dem zweimal niedergeschlagenen Eisenoxyd abfiltrirten und vereinigten Flüssigkeiten wurden in einem sie gerade fassenden Kolben mit Ammoniak und Schwefelammonium in mässigem Ueberschuss versetzt und einen Tag lang in verkorktem Kolben stehen gelassen. Hierauf wurde der Mangansulfur-Niederschlag abfiltrirt, mit Schwefelammon. haltigem Wasser gewaschen, in einem Kölbchen sammt Filter mit

Chlorwasserstoffsäure gelöst, erwärmt bis zur Vertreibung des Schwefelwasserstoff, filtrirt, das Filter gut ausgewaschen und die Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt. Der Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet und schliesslich geglüht, bis zwei Wägungen übereinstimmten. Der Rückstand war Manganoxidoxydul und wog 0,1271, was 0,09164 Mangan oder 0,1183 Grm. Manganoxidoxydul entspricht.

Das von dem Mangansulfür-Niederschlag getrennte und mit den Waschwässern vereinigte Filtrat wurde in einem Becherglase unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur Hälfte eingekocht, filtrirt, der abgeschiedene Schwefel gut ausgewaschen und das Filtrat mit Chlorammonium, Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak, letzteres im Ueberschuss, versetzt. Der Niederschlag wurde nach 24 Stunden abfiltrirt, gewaschen, wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und nochmals in derselben Art niedergeschlagen. Gewaschen, getrocknet und vorsichtig geglüht, wog derselbe 0,6344 (kohlensaurer Kalk) entsprechend 0,4353 Grm. Kalk.

Die von dem oxalsauren Kalkniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak und phosphorsaurem Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt, gab nach kurzer Zeit einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, die im Filter gesammelt, gewaschen und durch Glühen in pyrophosphorsaure Magnesia übergeführt 0,699 Grm. wog, was 0,2518 Grm. Magnesia entspricht.

Das von dem Magnesia-Niederschlag gesonderte Filtrat, wurde im Becherglase zur Trockne verdampft, mit wenig Wasser und Chlorwasserstoffsäure aufgenommen und im Platintiegel bei ganz schwacher Hitze zur Trockne gebracht. Hierauf die Hitze allmählich bis zum Rothglühen gesteigert und der Rückstand gewogen. Er wog 0,01872 Grm. (= NaCl^{*)}) was 0,00993 Grm. Natron entspricht.

Eine neue Quantität von 10 Pfund = 5000 Grm. des fraglichen Wassers wurde im Wasserbade abgedampft bis

^{*)} Dem NaCl muss phosphorsaures Natron beigemischt geblieben sein. L.

eine breiige, dunkelbraune Masse zurückblieb. Diese wurde mit Weingeist von 90° so lange und wiederholt ausgekocht, bis sich derselbe nicht mehr färbte. Die weingeistige Lösung wurde im Wasserbade abgedampft, der extractartige Rückstand wiederholt mit Wasser ausgekocht, um das Chlormagnesium in Lösung zu bringen, diese dann in einem gewogenen Porzellantiegel im Wasserbade verdampft, eine kleine Messerspitze von Quecksilberoxyd hinzugerührt, ausgetrocknet und bedeckt geglüht, bis zwei Wägungen übereinstimmendes Resultat lieferten, resp. bis alles Quecksilberchlorid und überschüssiges Oxyd verdampft waren. Der Rückstand war Magnesia, wog 0,02508 Grm., was 0,0609 Grm. Chlormagnesium entspricht. Die hier gefundene Magnesia ist von der früher gefundenen natürlich abzuziehen und als Chlormagnesium zu berechnen.

Die nach dem Auswaschen mit Wasser zurückgebliebene organische Substanz (sog. Extractivstoff) wurde im Wasserbade getrocknet und betrug gewogen 0,3875 Grm.

1000 Grm. des Wassers mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, mit Chlorbaryum versetzt und 24 Stunden stehen gelassen, gaben einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, der gewaschen, getrocknet und geglüht 0,4520 Grm. wog, was 0,15563 Grm. Schwefelsäure entspricht.

Wieder 1000 Grm. des Wassers wurden mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so lange ein Niederschlag entstand, der gewaschen, getrocknet und geglüht 0,2660 Grm. wog, was 0,0676 Grm. Chlor und 0,0695 Grm. Chlorwasserstoff entspricht.

Alle Gewichtsangaben, bis auf die der organischen Materie und des Chlormagnesium sind das Mittel aus drei übereinstimmenden Versuchen:

Berechnung.

Nach vorstehender quantitativer Analyse wurden, auf 1000 Grm. Wasser berechnet, gefunden:

	In 1000 Grm.
Kieselsäure	0,01950
Eisenoxydul	0,08604
oder Eisen	0,06692
Manganoxydul	0,01183
Calciumoxyd	0,04353
Magnesiumoxyd *)	0,01750
Natriumoxyd	0,01282
Chlormagnesium	0,01219
Organ. Materie	0,07750
Schwefelsäure	0,15563
Chlorwasserstoffsäure	0,06950
entsprechend Chlor	0,06760

Der schwefelsaure Kalk erfordert:

Kalk	0,04353
Schwefelsäure	0,05975
	<u>0,10328.</u>

Die schwefelsaure Magnesia erfordert:

Magnesia	0,01750
Schwefelsäure	0,03497
	<u>0,05247.</u>

Es erfordern:

Natron	0,00993	
Schwefelsäure	0,01282	zur Bildung
von:	<u>0,02275</u>	schwefels. Natron.
Manganoxydul	0,01183	
Schwefelsäure	0,01332	zur Bildung
von:	<u>0,02515</u>	schwefels. Manganoxydul.

Nach Abzug der im Chlormagnesium enthaltenen Magnesia = 0,00768 wurde die schwefelsaure Magnesia berechnet. Aehnlich wird das in dem Chlormagnesium enthaltene Chlor mit 0,00911 von der Gesamtquantität des gefundenen Cl = 0,06761 abgerechnet.

*) Nach Abzug der im Chlormagnesium enthaltenen Magnesia.

Cl =	0,06761	
	<u>0,00911</u>	
bleiben	0,05850	die an Eisen erfordern
	<u>0,04620</u>	um zu bilden
	0,10470	Eisenchlorür
für das noch übrige Eisen, als		
	0,02665	Eisenoxydul
	<u>0,02964</u>	Schwefelsäure zur Bildung
von:	0,05629	schwefels. Eisenoxydul erforderlich.

Nach der vorhergehenden Berechnung enthält also die Alexisbader Badequelle folgende Verbindungen im wasserleeren Zustande:

	In 1000 Grm.	In 500 Grm. = 1 Zoll-Pf.
Kieselsäure	0,01950	0,00975 Grm.
Eisenchlorür	0,10470	0,05235 „
Schwefels. Eisenoxydul	0,05629	0,02814 „
Schwefels. Manganoxydul	0,02515	0,01257 „
Schwefelsauren Kalk	0,10328	0,05164 „
Schwefelsaure Magnesia	0,06015	0,03007 „
Chlormagnesium	0,01219	0,00609 „
Schwefels. Natron	0,02275	0,01137 „
Organische Materie	<u>0,07750</u>	<u>0,03875 „</u>
	0,48151	0,24073 Grm.

Arsenhaltiger Goldschwefel und Natr. bicarbonicum, sowie Prüfung anderer Antimonpräparate auf Arsen;

von Apotheker Ernst Biltz in Erfurt.

Es ist ein Irrthum, wenn man glaubt, dass sich Schwefelarsen in einer Auflösung von Natr. bicarbon. löse.

Allerdings wird Schwefelarsen in geringer Menge von dem gewöhnlichen (krystallisirten oder englischen) Natr. bicarbon. aufgenommen, allein nur in dem Maasse, als dasselbe einfach kohlen-saures Salz enthält (beide Sorten enthalten zwischen 3 und 6 Proc. davon). Behandelt