ARCHIV DER PHARMACIE.

22. Band, 1. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.

1. Ueber die Arsenprobe der Pharmacopöe und einige neue Silberverbindungen.

Von Th. Poleck und K. Thümmel.

Die von H. Gutzeit¹ vorgeschlagene und vorzugsweise auf Veranlassung des Einen von uns in die zweite Auflage der deutschen Pharmacopöe aufgenommene Prüfung auf Arsen, die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf concentrirte Silberlösung, ist ebenso charakteristisch, wie empfindlich. In einem Reagircylinder wird Zink mit verdünnter Schwefelsäure und der auf Arsen zu prüfenden Substanz zusammengebracht, in das obere Ende ein Pfropf von Watte eingeschoben und die Oeffnung mit einem Blatt Filtrirpapier überdeckt, auf dessen Mitte vorher ein Tropfen einer, aus gleichen Theilen Silbernitrat und Wasser bereiteten Lösung gebracht worden ist. Bei Gegenwart von Arsen färbt sich die benetzte Stelle zunächst auf der unteren, dann auf der oberen Seite citronengelb, während an der Peripherie des Flecks sich ein braunschwarzer Rand bildet, welcher allmählich nach der Mitte zu sich verbreitert und endlich den ganzen Fleck schwärzt, während dies auf der unteren Seite des Papiers schon weit früher stattgefunden hat. Bei grösseren Mengen Arsen und stürmischer Entwicklung des Gases tritt die gelbe Farbe nur vorübergehend auf, der Fleck wird rasch schwarz. Wird der Fleck, so lange er noch gelb und nur schwarz umrandet ist, mit Wasser benetzt, so wird er sofort auf seiner ganzen Oberfläche schwarz, gleichzeitig röthet er blaues Lackmuspapier, trotzdem die concentrirte Silberlösung völlig neutral ist.

Es stellte sich bald heraus, dass Schwefel- und Phosphorwasserstoff ganz ähnliche Flecke hervorrufen, während Antimonwasserstoff sich in etwas abweichender Weise verhält.

1) Pharmaceutische Zeitung 1870. S. 263.

Die praktische Verwerthung und das Verständniss des chemischen Vorgangs dieser Reaction, sowie die vielfach missverständliche Auffassung und auch abfällige Kritik dieser Arsenprobe machten ein eingehendes Studium derselben nothwendig, welches uns längere Zeit beschäftigt und zur Entdeckung einiger neuen Doppelverbindungen des Silbers geführt hat, von denen allerdings nur ein Theil isolirt und in fester Form erhalten werden konnte. Es erscheint zweckmässig, die Beschreibung derselben der eingehenden Besprechung der Arsenprobe voranzuschicken.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf concentrirte Silbernitrat-Lösung.

Wenn man ein, mit einem Tropfen concentrirter Silberlösung benetztes Papier — wir verstehen unter concentrirter Silberlösung stets eine Lösung von einem Theil Silbernitrat in 0,7 oder 1 Theil Wasser — der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aussetzt, so erscheint ein gelber bis gelblich grüner Fleck, welcher sich mit einem schwarzen Rande umgiebt und von diesem aus nach längerer Einwirkung schwarz wird. Wird er mit Wasser benetzt, so verändert sich die gelbe bis gelbgrüne Farbe zunächst nicht, erst nach längerer Zeit geht sie in Schwarz über. Der Fleck zeigt deutlich saure Reaction. Wendet man statt einer concentrirten Silberlösung eine solche aus einem Theile Nitrat und zwei Theilen oder mehr Wasser an, so erhält man keine gelbgrüne Färbung des Spiegels, sondern die befeuchtete Stelle wird gleichmässig braunschwarz oder schwarz je nach der Stärke und Zeit der Einwirkung des Gases.

Zur Isolirung dieser gelben Verbindung wurde in eine concentrirte Silberlösung unter beständigem Schütteln so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, als noch eine Reaction stattfand und zwar bis zu dem Zeitpunkt, wo durch das aus der Silberlösung austretende Gas Jodzinkstärkelösung geblaut wurde. Unter lebhafter Absorption des Gases und beträchtlicher Temperaturerhöhung entstand ein gelbgrüner Niederschlag. Wurde die Silberlösung beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff nicht geschüttelt, so bildete sich um das Gasrohr und an der Wandung der Vorlage schwarzes Schwefelsilber, welches dann beim Schütteln wieder verschwand. Der Niederschlag zersetzt sich beim Auswaschen mit Wasser und mit Alkohol, er wird schwarz durch Abscheidung von Schwefelsilber, es geht Silbernitrat in Lösung. Durch verdünnte Salpetersäure — 1 Theil Salpetersäure

vom spec. Gew. 1,18 und 2 Theile Wasser — wird er nicht wesentlich verändert, er lässt sich dann bis auf eine ganz geringe Silberreaction im Filtrat auswaschen. Bei längerem Auswaschen tritt aber auch hier eine Zersetzung der grüngelben Verbindung ein. Das Filtrat vom Niederschlage reagirt stark sauer, es enthält noch unzersetztes Silbernitrat, aber keine Spur Schwefelsäure und giebt nach dem Uebersättigen mit Kaliumhydroxyd ein stark ammoniakhaltiges Destillat.

Der lufttrockne Niederschlag verlor bei 150° C. nur 0,54 % an Gewicht und blieb auch bei 180° C. unzersetzt. Er ist dann ein dunkelgrünes Pulver mit einem Stich ins Gelbe, ohne krystallinische Structur und empfindlich gegen die Einwirkung des Lichts. Durch Wasser wird er in Schwefelsilber und Silbernitrat zerlegt. Beim vorsichtigen Erhitzen entwickeln sich zunächst rothe Dämpfe, gleichzeitig schwärzt sich die Verbindung, bei stärkerem Erhitzen geht dann Schwefel als Schwefeldioxyd fort und endlich bleibt beim starken Glühen mit Hilfe des Gebläses nur metallisches Silber zurück.

Zur Analyse wurde die Verbindung durch Erhitzen mit Königswasser zersetzt, das Silber als Chlorsilber und im Filtrat die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt. Ein anderer Theil des Niederschlags wurde zur Bestimmung der Salpetersäure vorsichtig erhitzt, so lange sich noch rothe Dämpfe entwickelten, und dann gewogen. Durch starkes Glühen wurde dann das Silber als solches bestimmt.

1,0038 g. der Verbindung gaben 1,0373 g. AgCl und 0,6138 g. BaSO⁴.

0,9465 g. gaben 0,0925 g. NO² und 0,7330 g. Ag.

0,8580 g. gaben 0,0840 g. NO² und 0,6600 g. Ag.

	Berechnet für Ag ² S . AgNO ³ .	1.	Gefunden. 2.	3.
Ag ³	77,46 %	77,70	77,44	76,92
S	7,67 -	8,39	—	—
NO ³	14,87 -	—	13,16	13,19
	100,00 %.			

Die Verbindung entsteht nach der Gleichung

und zersetzt sich beim gelinden Erhitzen

Wird durch Fällung erhaltenes Schwefelsilber mit rauchender Salpetersäure anhaltend erhitzt, so scheidet sich nach einiger Zeit

ein gelbes bis grüngelbes Pulver ab unter Bildung von Silbernitrat und -sulfat. Es ist dies wesentlich die vorstehend beschriebene Doppelverbindung.

Bei Behandlung des Schwefelsilbers mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,18 erfolgt die Oxydation rascher. Auch hier entsteht zuweilen anfangs die Verbindung $\text{Ag}^2\text{S} \cdot \text{AgNO}^3$, oft aber scheidet sich ein violettbraunes, kermesfarbiges Pulver ab, welches beim Kochen mit erneuter Salpetersäure endlich aufgelöst wird. Dieselbe Verbindung wurde durch Eintragen von Schwefel in mässig erwärmte concentrirte Silberlösung unter Entwicklung von Stickstoffdioxid erhalten nach folgender Gleichung

Zur Darstellung dieser Doppelverbindung trägt man in eine im Wasserbade erwärmte Lösung von 40 Theilen Silbernitrat in 30 bis 35 Theilen Wasser nach und nach 5 Theile reinen Schwefel unter beständigem Umrühren ein. Anfangs scheidet sich grüngelbes Doppelnitrat ab, welches wechselnde Mengen von $\text{Ag}^2\text{S} \cdot \text{Ag}^2\text{SO}^4$ enthält. Bei fortschreitender Oxydation durch wiederholtes Befeuchten mit verdünnter Salpetersäure und Eindampfen zur Trockne, zersetzt sich das Doppelnitrat vollständig in die Sulfatverbindung des Schwefelsilbers. Sobald kein freier Schwefel mehr vorhanden ist, welcher durch Behandeln des trocknen Pulvers mit Schwefelkohlenstoff nachgewiesen wird, wäscht man das braunviolette Pulver zuerst mit sehr verdünnter Salpetersäure (1 Theil Salpetersäure und 25 Wasser), schliesslich mit etwas Weingeist aus und trocknet bei 100^0 im Luftbade.

Die Verbindung ist ein schweres, kermesfarbiges Pulver ohne krystallinische Structur. Es löst sich beim Kochen in Salpetersäure, wird durch siedendes Wasser in Schwefelsilber und Silbersulfat, durch Chlorwasserstoffsäure in der Kälte in Chlorsilber und Schwefelsilber zerlegt, während im letzteren Falle beim Erhitzen sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Bis 180^0 erhitzt bleibt die Verbindung unzersetzt, beim Glühen giebt sie Schwefeldioxid aus und hinterlässt metallisches Silber.

1,6657 g. der Verbindung gaben 0,7175 g. Ag^2S und 0,8926 g. AgCl .

1,5629 g. gaben 1,2250 g. Ag .

1,9366 g. gaben 1,9810 g. AgCl und 0,8249 g. BaSO^4 .

Berechnet für		Gefunden.		
$\text{Ag}^2\text{S} \cdot \text{Ag}^2\text{SO}^4$.		1.	2.	3.
Ag^4	77,09 %	77,79	78,37	76,92
S	5,72 -	5,56	—	—
SO^4	17,19 -	—	—	17,54.
<hr/>				
100,00 %.				

Diese beiden Doppelverbindungen des Silbers zeigen grosse Analogien mit den von H. Rose¹ und Jacobsen² beschriebenen Doppelverbindungen des Quecksilbersulfids mit Quecksilbernitrat und -sulfat.

Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf Silbernitrat.

Durch die Arbeiten von Lassaigne³ Simon⁴ und A. W. Hofmann⁵ kennen wir das Verhalten des Arsenwasserstoffs zu einer verdünnten Silbernitratlösung. Es scheidet sich hierbei metallisches Silber ab, und arsenige Säure und freie Salpetersäure befinden sich in der Lösung. Lassaigne benutzte zuerst diese Reaction zum Nachweis des Arsens.

Ganz anders wirkt Arsenwasserstoff auf eine concentrirte Silberlösung ein. Wie bereits im Eingang des Artikels erwähnt, färbt Arsenwasserstoff bei langsamer Einwirkung ein mit dieser Lösung betupftes Filtrirpapier citronengelb, während an der Peripherie des Flecks sich ein braunschwarzer Rand bildet, und sich gleichzeitig saure Reaction einstellt. Wenig Salpetersäure verändert die gelbe Farbe nicht, während grössere Mengen derselben nur durch ihren Wassergehalt den Fleck schwärzen. Wird die so benutzte Salpetersäure dann vorsichtig mit Ammoniak überschichtet, so entsteht an der Berührungsfläche eine gelbe Zone von Silberarsenit. Mit Wasser befeuchtet wird der gelbe Spiegel des Flecks sofort schwarz. Es ist dies ein prägnanter Unterschied gegenüber den gelben Flecken, welche durch Schwefelwasserstoff entstehen und zunächst durch Wasser unverändert bleiben. Ammoniakgas färbt sofort den Fleck schwarz. Die Grenze für die Entstehung der gelben Färbung ist in der Concentration der Silberlösung, ein Theil Silbernitrat auf 2 Theile Wasser gegeben; darüber hinaus, schon bei 3 Theilen Wasser, entsteht ein brauner oder schwarzer Fleck.

1) Poggend. Annal. Bd. 13. S. 67.

2) Poggend. Annal. Bd. 68. S. 410.

3) J. Chimie med. Bd. 16. S. 685.

4) Gmelin, Lehrb. d. Chem. Bd. II. S. 758.

5) Liebig's Annal. Bd. 115. S. 287.

Um das Verständniss dieser Reactionen zu gewinnen, wurden concentrirte Silberlösungen direct mit Arsenwasserstoff behandelt. Wir benutzten dazu nicht reinen Arsenwasserstoff, sondern entwickelten denselben in gewohnter Weise aus Zink, arseniger Säure und Schwefel- oder Salzsäure. Schon die ersten Blasen des Gases färben concentrirte Silberlösung intensiv citronengelb, ohne einen Niederschlag zu bilden, die Flüssigkeit röthet aber sofort Lackmus. Diese Gelbfärbung bleibt bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei Zusatz von Salpetersäure, ein- bis zwei Tage bestehen, dann wird die Lösung farblos und enthält neben arseniger Säure auch Arsensäure, während sich eine entsprechende Menge metallisches Silber abscheidet. Beim Erwärmen wird die gelbe Lösung jedoch sofort entfärbt unter Abscheidung von metallischem Silber und dasselbe geschieht, wenn die Lösung mit Wasser verdünnt wird; sie schwärzt sich und giebt dann ein farbloses Filtrat. Dieselbe Schwärzung tritt ein, wenn auf die gelbe Lösung Arsenwasserstoff nachhaltig einwirkt. Sie wird durch Ferrosulfat nicht, wohl aber durch metallisches Zink leicht zersetzt. Setzt man zu der gelben Verbindung eine kleine Menge Schwefelwasserstoffwasser, so scheidet sich Schwefelsilber ab, welches aber beim Umschütteln sich fast ganz wieder auflöst, wahrscheinlich unter Bildung der im vorigen Abschnitt beschriebenen Verbindung.

Wenn man in eine concentrirte Silberlösung vorsichtig fein gepulvertes reines Arsen in kleinen Portionen einträgt, so färbt sich die Lösung sofort gelb und reagirt sauer durch freie Salpetersäure. Bei grösseren Mengen von Arsen tritt eine heftige Reaction ein, unter Entwicklung von Stickoxyd scheidet sich metallisches Silber ab und bildet sich arsenige Säure. Auch verdünntere Silberlösungen zeigen gegen metallisches Arsen dieselben Erscheinungen, wenn sie im Wasserbade erwärmt werden.

Schliesslich bildet sich diese Verbindung, wenn Arsenwasserstoff über Silbernitrat geleitet wird, welches man in einer Röhre schmelzend vertheilt und erkalten gelassen hat. Die ersten Gasblasen rufen die gelbe Färbung hervor, während wenige Sekunden nachher Schwärzung des Silbers eintritt.

Um die fragliche gelbe Arsenverbindung zu isoliren und rein darzustellen, wurden eine grosse Anzahl der verschiedenartigsten Versuche, leider ohne Erfolg angestellt.

Ein rascher Strom Arsenwasserstoff wurde in die unter 0° abgekühlte concentrirte Silberlösung geleitet. Die ganze Flüssigkeit erstarrte zu einer eigelbgefärbten krystallinischen Masse, welche sich beim Aufthauen unter Abscheidung von Silber rasch schwärzte.

Als wir unter denselben Verhältnissen der Silberlösung $\frac{1}{4}$ Volumen absoluten Alkohol zusetzten, fand eine Abscheidung von gelben Krystallen statt, welche sofort von der Flüssigkeit getrennt wurden, aber beim Abpressen und Trocknen sich zersetzten.

Sowohl trocknes, wie frisch gefälltes, noch feuchtes Silberarsenit wurde theils mit Silberlösung theils mit trockenem Silbernitrat zusammengerieben, ohne dass eine Umsetzung in die gelbe Verbindung stattfand.

Da es nicht gelang, die gelbe Silberverbindung für die Analyse zu isoliren, so konnte nur die Untersuchung ihrer Zersetzungsproducte zur Kenntniss ihrer Constitution führen.

Die Thatsache, dass die gelbe Verbindung sich durch Wasser in metallisches Silber zerlegt, während das Filtrat arsenige Säure und freie Salpetersäure neben überschüssigem Silbernitrat enthält, liess über den einzuschlagenden Weg keinen Zweifel. Wurde das relative Verhältniss des abgeschiedenen Silbers zur arsenigen Säure und Salpetersäure festgestellt, so war die Zusammensetzung der gelben Verbindung gegeben, auch wenn nur unbestimmte Mengen derselben in Arbeit genommen wurden, wie dies hier nicht anders möglich war.

Wir lösten fast immer 20 — 25 g. Silbernitrat in gleichen Theilen Wasser auf und leiteten in diese Lösung so lange Arsenwasserstoff, bis die gelbe Farbe derselben in eine grüngelbe überging. Dann wurde die 5 — 6fache Wassermenge zugesetzt und das abgeschiedene Silber als solches gewogen. Im Filtrat wurde das Silbernitrat durch Chlornatrium entfernt und dann die freie Salpetersäure mit $\frac{1}{10}$ Normalkali und die arsenige Säure mit $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung bestimmt, letztere in einem Fall auch als arsensaures Ammon-Magnesium gefällt. Einmal wurde durch Destillation des Filtrats vom Silber mit überschüssigem Kaliumhydroxyd das entstandene Ammoniak mit Nessler'scher Lösung in dem vortrefflichen Wolf'schen Colorimeter bestimmt. Die Menge des vorhandenen Ammoniaks, 0,001 g., war so gering, dass dessen Bildung für die Entstehung der gelben Verbindung völlig gleichgültig und sicher nur durch die Einwirkung des freien Wasserstoffs auf die vorhandene Salpetersäure bezw. das Silbernitrat bedingt ist.

- 1) Auf 0,2267 g. Silber wurden 0,0089 g. Arsen gefunden.
Das Atom-Verhältniss zwischen As und Ag ist hier wie 1 : 6,9.
- 2) Auf 0,7644 g. Ag. wurden 0,4216 g. NO^3 und 0,0757 g. As gefunden.
Es verhalten sich daher $\text{As} : \text{Ag} : \text{NO}^3 = 1 : 7 : 7$.
- 3) Auf 5,8581 g. Ag wurden 3,3573 g. NO^3 und 0,636 g. As gefunden.
Mithin $\text{As} : \text{Ag} : \text{NO}^3 = 1 : 6,4 : 6,4$.
- 4) Auf 1,9125 g. wurden 0,2202 g. As gefunden.
Atomverhältniss wie 1 As : 6,05 Ag.

Bei den Analysen 1 und 2 ist etwas zu wenig Arsen gefunden worden, weil die vollständige Zersetzung der Doppelverbindung und die Trennung der arsenigen Säure vom metallischen Silber nur durch langes Auswaschen zu ermöglichen ist, doch lassen sämtliche Analysen keinen Zweifel darüber, dass die gelbe Verbindung durch nachstehenden Process entsteht

und ihre Zersetzung durch Wasser durch die Gleichung ausgedrückt wird

Es liegt also hier eine bisher unbekannte Doppelverbindung des Arsens mit Silbernitrat $\text{Ag}^3\text{As} \cdot 3\text{AgNO}^3$ vor, welche bei starker Abkühlung ihrer Lösung in gelben Krystallen neben Silbernitrat erhalten wurde, welche aber schon beim Trocknen sich zersetzen, in wenig Wasser mit intensiv gelber bis gelbgrüner Farbe leicht löslich sind, durch Salpetersäure nicht, wohl aber durch Wasser zersetzt werden und bei der in Rede stehenden Arsenprobe die gelben Flecke veranlassen.

Ihre Zusammensetzung wurde zweifellos bestätigt durch die in analoger Weise ausgeführte Analyse des Products der oben beschriebenen Einwirkung von Arsen auf concentrirte Silberlösung, wobei dieselbe Doppelverbindung entsteht.

Auf 0,6198 g. metallischem Silber wurden 0,150 g. Arsen gefunden. Atomverhältniss des Arsens zum Silber wie 1 zu 3.

Der Process ihrer Entstehung wird hier durch nachstehende Gleichung ausgedrückt:

Diese Verbindung ist völlig analog den vorstehend beschriebenen Doppelverbindungen des Schwefelsilbers, nur spricht sich in ihrer Zusammensetzung der chemische Charakter des dreierwerthigen Arsens aus.

Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf concentrirte Silberlösung.

Phosphorwasserstoff verhält sich gegen concentrirte Silbernitratlösung und gegen damit benetztes Papier in jeder Beziehung wie Arsenwasserstoff. Die benetzte Stelle wird zuerst eigelb, dann umsäumt sie sich zunächst mit einem braunen, später schwarzen Rande und wird schliesslich bei längerer Einwirkung des Gases schwarz. Der gelbe Fleck lässt sich in Nichts von dem Arsenfleck unterscheiden, er wird durch wenig Salpetersäure nicht verändert, dagegen beim Benetzen mit Wasser oder, wenn man ihn Ammoniakdämpfen aussetzt, sofort schwarz. Beim Einleiten von Phosphorwasserstoff in concentrirte Silbernitratlösung treten ganz dieselben Erscheinungen auf wie bei Arsenwasserstoff, die Analogie ist eine vollständige. Die Lösung färbt sich sofort gelb bis grüngelb und wird schliesslich schwarz. Auch hier gelingt es nicht, die gelbe Verbindung zu isoliren, ihre der Arsenverbindung analoge Zusammensetzung wurde aus der Untersuchung ihrer Zersetzungsproducte durch Wasser erschlossen.

Bei dem ständigen Arsengehalt des Phosphors eignete sich Phosphorzink und phosphorige Säure nicht zur Darstellung von Phosphorwasserstoff. Es wurde dagegen ein arsenfreies Phosphorwasserstoffgas durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf Jodphosphonium erhalten. Wird das Gas unverdünnt in die concentrirte Silberlösung geleitet, so entzündet sich sofort jede Blase. Wir liessen daher während der Operation einen langsamen Kohlensäurestrom durch den Apparat gehen und regelten die Entwicklung des Phosphorwasserstoffs durch tropfenweises Zufliessen der verdünnten Kalilauge. Die Vorlage wurde mit Eis gekühlt und die Operation unterbrochen, sobald die grüngelbe Farbe der Lösung eintrat. Wurde letztere dann mit 20—25 Theilen Wasser verdünnt, so bildete sich ein schwarzer Niederschlag unter schwacher Entwicklung von Stickstoffdioxyd. Der Niederschlag wurde, nachdem die Flüssigkeit öfter umgerührt war, nach einigen Tagen abfiltrirt, ausgewaschen und dann mit Salpetersäure oxydirt. Sein Silbergehalt

wurde als Chlorsilber und sein Phosphorgehalt als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. Im Filtrat wurde das Silbernitrat durch Chlornatrium entfernt und die Phosphorsäure und freie Salpetersäure nach Zusatz einer entsprechenden Menge Chlorbaryum nebeneinander nach der Methode von Maly¹ mit $\frac{1}{10}$ Normalkali gemessen, erstere dann durch molybdänsaures Ammon abgeschieden und als Magnesium-Pyrophosphat gewogen, während die ihr entsprechenden Cubikcentimeter Normalkalilösung von der Gesamtmenge der verbrauchten Cubikcentimeter abgezogen wurden. Der Rest derselben entsprach der vorhandenen Salpetersäure.

Die Bildung und Zersetzung dieser gelben Phosphorverbindung erfolgt analog jener des Arsens.

Die phosphorige Säure oxydirt sich zum Theil auf Kosten der freien Salpetersäure und des salpetersauren Silbers zu Phosphorsäure, wie aus nachstehenden Zahlen hervorgeht.

Auf 2,4504 g. Silber wurden 0,0169 g. Phosphor im Niederschlag und 0,3030 g. Phosphorsäure, entsprechend 0,0958 g. Phosphor, und 1,3104 g. Salpetersäure im Filtrat gefunden.

Es verhalten sich daher die Atom- und Molekulargewichte des Phosphors zum Silber und der Salpetersäure wie 1 : 6,2 : 5,5.

Das fehlende Gewicht an der Salpetersäure ist zur Oxydation der phosphorigen Säure verbraucht.

Wenn daher sowohl bezüglich der analogen Eigenschaften und der Entstehung der gelben Verbindung, sowie nach den Resultaten der Analyse ihrer Zersetzungsproducte kaum ein Zweifel bestehen kann, dass sie auch jene der Arsenverbindung analoge Zusammensetzung $\text{Ag}^3\text{P} \cdot 3\text{AgNO}^3$ besitzt, so vollzieht sich doch ihre Zersetzung durch Wasser nicht so glatt, wie beim Arsen. Es bildet sich zuerst immer schwarzes Phosphorsilber und nun beginnt ein wechselndes Spiel der Verwandtschaften, indem das Phosphorsilber zu metallischem Silber reducirt, die entstehende phosphorige Säure zu Phosphorsäure auf Kosten eines Theils der freigewordenen Salpetersäure oxydirt wird, so zwar, dass man je nach der Länge der Zeit, in welcher man den schwarzen Niederschlag, welcher bald seine Farbe in Grau ändert, mit dem Wasser in Berührung lässt, stets wech-

1) Zeitschrift für analytische Chemie 15, 417.

selnde Gemische von Silber und Phosphorsilber im Niederschlag und gleich wechselnde Mengen von phosphoriger und Phosphorsäure in der Lösung findet.

Analog ist das Verhalten des Phosphorsilbers, welches aus einer verdünnten, etwa dreiprocentigen Lösung von Silbernitrat durch Phosphorwasserstoff gefällt wird. In diesem Falle bildet sich zunächst schwarzes Phosphorsilber, während sich in der Flüssigkeit weder phosphorige Säure noch Phosphorsäure nachweisen lässt. Wird der Niederschlag nur kurze Zeit mit der Flüssigkeit stehen gelassen, so zersetzt er sich, seine Farbe ändert sich in die graue des reducirten Silbers und in der Flüssigkeit nimmt die Menge der Phosphorsäure beständig zu, ein Verhalten, welches bei toxikologischen Untersuchungen zur Vorsicht mahnt, um geringe Mengen Phosphor bei Benutzung der Blondlot-Dussart'schen Methode nicht zu übersehen.

Wenn man gewöhnlichen Phosphor in concentrirte Silberlösung einträgt, so scheidet sich sofort Phosphorsilber ab, die Lösung aber färbt sich gelb und reagirt sauer. Es bildet sich daher auch hier, analog dem gleichen Verhalten des Arsens, die gelbe Doppelverbindung nach der Gleichung

$$2P + 6AgNO^3 + 3H^2O = H^3PO^3 + 3HNO^3 + Ag^3P \cdot AgNO^3,$$

denn die gelbe Lösung, welche freie Salpetersäure enthält, schwärzt sich sowohl beim Verdünnen mit Wasser, wie beim Erwärmen.

Rother Phosphor bildet die gelbe Verbindung nicht, es entsteht in der concentrirten Silberlösung neben freier Säure nur Phosphorsilber, die Flüssigkeit bleibt farblos.

Die Analogie in Eigenschaften und Zusammensetzung mit den von H. Rose¹ beschriebenen Verbindungen des Phosphorquecksilbers mit Quecksilberchlorid und Nitrat ist unverkennbar.

Einwirkung des Antimonwasserstoffs auf concentrirte Silbernitrat-Lösung.

Simon² beobachtete, dass beim Einleiten von Antimonwasserstoff in eine verdünnte Silbernitratlösung aller Antimon als Antimon-silber nach der Gleichung

1) H. Rose, Handbuch der analytischen Chemie. 1867. I. S. 655.

2) Gmelin, Handbuch d. Chemie 1844. II. S. 758.

gefällt werde. Ist dem Gase Arsenwasserstoff beigemischt, so bleibt das Arsen als arsenige Säure in Lösung. A. W. Hofmann¹ schlug dies Verhalten zu einer Trennung von Arsen und Antimon vor, indem er gleichzeitig die Zersetzung des Antimonsilbers durch Weinsäure constatirte.

Aus diesem Verhalten des Antimons konnte mit Sicherheit auf die Existenz einer der Arsen- und Phosphor- analogen Doppelverbindung geschlossen werden. Zu ihrer Darstellung war die Verwendung eines Antimonwasserstoffs mit möglichst wenig freiem Wasserstoff geboten, weil der letztere aus concentrirter Silberlösung metallisches Silber in nicht unbedeutender Menge fällt. Die bekannten Methoden der gleichzeitigen Einwirkung von Zink, Schwefelsäure und einer Sauerstoff- oder Chlorverbindung des Antimons, die Einwirkung von verdünnten Säuren auf Antimonkalium oder eine Legirung von Zink und Antimon, ferner das von Humpert² vorgeschlagene Natriumamalgam in Wechselwirkung mit Antimonchlorid gaben keine befriedigenden Resultate. Relativ reines Gas neben wenig freiem Wasserstoff wurde erhalten durch Zusammenkneten von 400 Theilen zweiprocentigen Natriumamalgam mit 8 Theilen frisch reducirten und getrockneten Antimons und successives Behandeln dieser Mischung mit Wasser in einem Gasentwicklungs-Apparat, durch welchen gleichzeitig ein langsamer Kohlensäurestrom hindurchging.

Beim Einleiten des Gases in eine Lösung von 1 Theil Silbernitrat in 0,7 Theilen Wasser trat schon nach dem Eintritt der ersten Blasen saure Reaction ein, die Flüssigkeit färbte sich gelb und nahm nach einiger Zeit eine grüngelbe Farbe an. Enthält der Antimonwasserstoff zuviel freien Wasserstoff, dann tritt diese reine Farben-Nüance entweder gar nicht, oder nur sehr vorübergehend auf, dagegen eine Graufärbung von reducirtem Silber. Diese gelbe Doppelverbindung konnte ebensowenig wie jene des Arsens und Phosphors isolirt werden, ihre Zusammensetzung musste daher auch hier aus ihren Zersetzungsproducten erschlossen werden.

Zur Analyse wurde die Lösung bei Eintritt der grüngelben Färbung in die 15—20fache Menge Wasser gegossen, wobei sich ein schwarzer Niederschlag absonderte. Die Flüssigkeit wurde dann

1) Liebig, *Annalen*. Bd. 115. S. 287.

2) *Journal f. pract. Chemie*. Bd. 94. S. 395,

unter öfterem Umrühren bis 70 — 80 Grad erwärmt, um die Zersetzung zu vollenden und 24 Stunden bei Seite gestellt. In dem Filtrat wurde nach Beseitigung des überschüssigen Silbernitrats die freie Salpetersäure durch $\frac{1}{10}$ Normalkali und im Niederschlag das Silber als Chlorsilber und das Antimon mit $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung bestimmt.

1) Auf 0,1768 g. Silber wurden 0,1109 g. Salpetersäure und 0,0318 g. Antimon gefunden.

Es verhalten sich daher die Atom- und Molekulargewichte des Antimons, Silbers und der Salpetersäure wie 1 : 6,2 : 6,4.

2) Auf 0,2465 g. Silber wurden 0,1462 g. Salpetersäure und 0,0462 g. Antimon gefunden. Mithin $\text{Sb} : \text{Ag} : \text{HNO}^3 = 1 : 5,94 : 6,06$.

Um nun auch die absoluten Mengen des Silbers und des Antimons in dem Niederschlage kennen zu lernen, wurde derselbe für eine neue Analyse bei 100° getrocknet.

3) Auf 0,3803 g. Silber wurden 0,2265 g. Salpetersäure und 0,0652 g. Antimon gefunden.

Es verhalten sich $\text{Sb} : \text{Ag} : \text{HNO}^3 = 1 : 6,5 : 6,6$ und in dem Niederschlage würde auf 6 Atome Silber eine Molekel normale antimonige Säure enthalten sein.

Die Bildung und Zersetzung der gelben Verbindung des Antimonsilbers mit Silbernitrat werden daher in nachstehenden Gleichungen ihren Ausdruck finden

Die letztere Gleichung setzt in 100 Theilen des Niederschlags voraus

Berechnet.	Gefunden.
79,06 % Silber.	77,80 % Silber.
20,93 - antimonige Säure.	19,05 - antimonige Säure.

Der bei 100° getrocknete Niederschlag wird wohl noch nicht ganz wasserfrei gewesen sein, er enthielt keine Antimonsäure.

Um auch hier das Verhalten des metallischen Antimons gegen concentrirte Silbernitratlösung kennen zu lernen, wurden nach und nach 2 g. durch Reduction von Antimonchlorid erhaltenes Antimon in Mengen von 0,01 g. in eine abgekühlte Lösung von 5 g. Silbernitrat in 3,5 g. Wasser getragen. Die ersten Mengen von Antimon schwärzen sich durch Bildung von Antimonsilber, die Flüssigkeit

reagirt sauer, färbt sich aber nicht gelb. Bald aber tritt bei weiterem Eintragen eine überaus lebhafte Reaction ein, die Flüssigkeit erwärmt sich, es entwickeln sich Stickstoffoxyde, die schwarze Farbe macht einer grauen Platz und ihre saure Reaction verschwindet vollständig. Die breiartige Masse wird kurze Zeit im Wasserbade erwärmt, bis die Entwicklung der salpetrigen Säure aufhört und dann mit Wasser das überschüssige Silbernitrat ausgewaschen. Man erhält so nach dem Trocknen bei 100° ein hellgraues Pulver, welchem Salzsäure nur antimonige Säure und keine Spur Antimonsäure entzieht.

Bei der Analyse wurde das Silber als Chlorsilber und das Antimon mit $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung bestimmt.

- 1) 0,8261 g. des Präparats gaben 0,4478 g. Sb^2O^3 u. 0,3290 g. Ag.
- 2) 0,7723 g. gaben 0,4262 g. Sb^2O^3 und 0,3460 g. Ag.

	Gefunden.		Berechnet.
Sb^2O^3	54,21	55,18	57,21
2 Ag	39,82	44,80	42,77.

Es entsteht also in dieser Reaction nicht die gelbe Doppelverbindung wie beim Arsen, Phosphor und Schwefel, sondern im Anfang derselben wohl Ag^3Sb , welches aber rasch reducirt wird. Es findet dieser Process in nachstehender Gleichung seinen Ausdruck:

Die durch die Analyse gefundenen Zahlen entsprechen annähernd dem Verhältniss von 2 Atomen Silber zu einer Molekel Sb^2O^3 .

Wird eine verdünnte Silbernitratlösung, etwa 1 : 80 mit metallischem Antimon bei Wasserbadwärme behandelt, so bildet sich nur Antimonsilber, während die Flüssigkeit von freier Salpetersäure sauer reagirt.

Was nun den sichtbaren Verlauf der Einwirkung des Antimonwasserstoffs auf, mit concentrirter Silberlösung benetztes Papier anlangt, so färbt sich die betupfte Stelle an ihrer Peripherie dunkelbraunroth bis schwarz, während sich der Spiegel des Flecks je nach der Dauer oder Intensität der Reaction entweder gar nicht oder nur schwach grau färbt, saure Reaction annimmt und durch Ammoniak geschwärzt wird. Ist die Silberlösung verdünnter, ein Theil Silbernitrat in zwei Theilen Wasser, so wird der Spiegel braunroth, bei ein Theil Nitrat in 3 und mehr Theilen Wasser wird er schwarz.

Die beschriebenen Doppelverbindungen des Silbers zerfallen in zwei Gruppen, in die eine Gruppe des Schwefelsilbers, welches sich zu einer Molekel mit einer Molekel Silbernitrat oder Silbersulfat verbindet — dieses Verhalten lässt zweifellos auf analoge Verbindungen des Selen und Tellurs schliessen — und in eine zweite Gruppe, in welcher je eine Molekel Ag^3As , Ag^3P und Ag^3Sb mit drei Molekel Silbernitrat vereinigt ist. Wie zu erwarten war, zeigten diese letzteren Doppelverbindungen die grösste Analogie in ihren Eigenschaften und in ihrem chemischen Verhalten.

Einwirkung des Wasserstoffs auf concentrirte Silberlösung.

Da sämmtliche zu den beschriebenen Versuchen benutzten Gase mehr oder weniger freien Wasserstoff enthielten, so war es von Interesse, die Einwirkung dieses Gases auf concentrirte Silberlösung zu studiren. Setzt man ein mit dieser Lösung betupftes Filtrirpapier der Einwirkung von reinem Wasserstoff aus, so bildet sich nach einiger Zeit um den Fleck ein schwach bräunlich gefärbter Ring, während der innere Raum ungefärbt bleibt. Befeuchtet man einen solchen Fleck mit Wasser, so bleibt er unverändert, röthet aber blaues Lackmuspapier.

Reines Wasserstoffgas wurde so lange in eine concentrirte Silberlösung geleitet, als noch eine Abscheidung von metallischem Silber stattfand. Eine Bildung von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs konnte dabei nicht beobachtet werden, denn das durch die Silberlösung strömende Gas färbte weder Jodzinkstärkelösung noch Ferrosulfatlösung. Die Silberlösung reagirte aber nach kurzer Zeit sauer und gab, mit einem Ueberschuss von Kaliumhydroxyd in der Wärme behandelt, ein ammoniakhaltiges Destillat.

Silberlösungen mit einem geringeren Gehalt an Nitrat, auch noch bei einem Theil auf zehn Theile Wasser, gaben dasselbe Resultat, wenn auch in schwächerem Grade.

Die Arsenprobe der Pharmacopöe.

Was nun die Verwerthung dieser Doppelverbindungen des Silbers für analytische Zwecke anlangt, so ist der Verlauf der Arsenprobe der Pharmacopöe in ihren Farbenerscheinungen durch die successive Entstehung und Zersetzung der Doppelverbindung $\text{Ag}^3\text{As} \cdot 3\text{AgNO}_3$ bedingt. Die Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf concentrirte Silberlösung ist eine ebenso charakteristische, wie empfindliche und

dabei überaus einfach und rasch ausführbare Reaction zum Nachweis der kleinsten Mengen Arsen, wenn sie in der Eingangs dieser Arbeit und der im Text der Pharmacopöe beschriebenen Weise angestellt wird. Die charakteristischen ei- bis citronengelben Flecken der Arsenverbindung mit ihrem braunschwarzen Rande werden beim Benetzen mit Wasser sofort schwarz, während die durch Schwefelwasserstoff entstandenen, etwas mehr grünlich gelben Flecken durch Wasser zunächst völlig unverändert bleiben und die Flecken der Antimonverbindung im braunen Rande einen grauweisen Spiegel zeigen.

Nur die durch die Phosphorverbindung veranlassten Flecken sind weder in ihrer Farbe, noch in ihrem Verhalten gegen Wasser von den Flecken des Arsens zu unterscheiden. Da aber alle hier in Betracht kommenden Phosphorverbindungen, Phosphormetalle, Hypophosphite und phosphorige Säure ihren Phosphor durch Behandlung mit Chlor oder Brom leicht zu Phosphorsäure oxydiren lassen und diese durch nascirenden Wasserstoff nicht zu Phosphorwasserstoff reducirt wird, während die analoge Reduction bei der Arsensäure stattfindet, so kann in den gewiss nur selten vorkommenden Fällen die in Frage stehende Phosphorverbindung leicht aus dem Untersuchungsobject beseitigt werden, ohne die Erkennung des Arsens irgend wie zu beeinträchtigen. Etwa vorhandener Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure können ebenso leicht in der Lösung durch Zusatz von ein Paar Tropfen Jodlösung bis zur Gelbfärbung entfernt werden, wie dies die deutsche Pharmacopöe bereits vorschreibt.

Im Uebrigen müssen natürlich auch bei dieser Arsenprobe dieselben Bedingungen, wie bei der Benutzung des Marsh'schen Apparats eingehalten werden, namentlich sind salpetersaure Salze im Untersuchungsobjecte vorher zu beseitigen. Daher ist die von der Pharmacopöe aufgenommene Prüfung des Bismuthum subnitricum als eine verfehlt zu bezeichnen. Der in alkalischer Lösung sich entwickelnde Wasserstoff reducirt hier zunächst die vorhandene Salpetersäure und erst dann tritt Arsenwasserstoff und damit die Wirkung auf das mit concentrirter Silberlösung benetzte Papier ein. Das vorhandene freie Ammoniak verhindert aber die Entstehung der gelben Doppelverbindung Ag^3As . 3AgNO_3 und damit geht das Charakteristische der in Rede stehenden Arsenprobe verloren, das Papier färbt sich nur dunkel und die Anwesenheit des Arsens wird zweifel-

haft. Das alkalische Filtrat von 0,5 g. Bismuthum subnitricum gab bei Zusatz von 5 Tropfen Solutio Fowleri und Behandlung mit Zink und Eisen in der ersten Viertelstunde gar keine Färbung des Silbernitrats, während unter denselben Umständen in salpetersäurefreier Lösung in der ersten Minute deutlich Gelbfärbung und die charakteristischen braunschwarzen Ränder des mit concentrirter Silberlösung benetzten Papiers auftraten.

Gegenüber den mancherlei falschen Vorstellungen und Einwürfen gegen diese Methode, sowie den angeblichen Verbesserungen derselben dürften nachstehende Bemerkungen über ihre Ausführung am Platz sein.

Die Pharmacopöe lässt mit Recht bei ihrer Arsenprobe stets nur verdünnte Säuren auf Zink wirken. Bei stürmischer Gasentwicklung und grösserem Arsengehalt tritt die charakteristische Gelbfärbung des Silbernitratflecks nur ganz vorübergehend auf und kann bei der raschen Schwärzung des Papiers leicht übersehen werden. Das Einschieben eines Baumwollenpfropfs in den Reagircylinder soll die durch die Gasentwicklung verstäubte Flüssigkeit zurückhalten.

Von besonderer Wichtigkeit ist die richtige Benetzung und Benutzung des Filtrirpapiers. Man stellt sich durch Ueberstreifen eines Stückchens weissen Filtrirpapiers über die Oeffnung des Reagircylinders eine Verschlusskappe her, nimmt diese ab und lässt dann auf ihre Mitte aus einer engen Pipette, am besten aus einem Tropfglas, wie man sie für die Anwendung der Augenwasser benutzt, ein Tröpfchen der 50 procentigen Silberlösung fallen. Es empfiehlt sich, den Fleck auf dem Papier nicht grösser als etwa 0,5 bis 0,75 Centimeter im Durchmesser zu machen, da bei grösseren Tropfen die Flüssigkeit nicht vollständig aufgesogen wird, das Papier durchscheinend bleibt und die Färbung desselben durch die Arsenverbindung dann nicht grell genug hervortritt. Der benetzte Fleck darf nicht bis an die Peripherie der Oeffnung des Reagircylinders reichen. Erst nach Benetzung des Papiers wird die Verschlusskappe wieder auf den Reagircylinder gebracht, in welchem inzwischen die Gasentwicklung eingeleitet worden ist. Man lässt den Cylinder senkrecht im zerstreuten Tageslicht stehen und beobachtet von Zeit zu Zeit, ob eine Gelbfärbung der benetzten Stelle eintritt. Diese macht sich zunächst auf der Unterseite des Papiers bemerkbar und umgiebt sich bei weiterer Einwirkung mit einem braunen bis schwarzen Rande, welcher von der Peripherie nach der Mitte sich allmählich ver-

grössert und endlich die Gelbfärbung zum Verschwinden bringt, was auf der unteren Seite des Flecks schon weit früher geschieht. Ist Arsen nicht vorhanden, dann bildet sich nach längerer Zeit nur ein brauner bis braunschwarzer Ring um den Fleck, während der innere Raum ungefärbt oder nur schwach grau gefärbt erscheint.

Nur jene Flecken können als Arsenflecken angesprochen werden, bei welchen die charakteristische Gelbfärbung mit braunem bis braunschwarzem Rande auftritt und durch Benetzen mit Wasser in Schwarz übergeht.

Auf der letzteren Erscheinung, welche in verdünnten Silberlösungen, welche mehr als drei Theile Wasser auf ein Theil Nitrat enthalten, sofort eintritt, beruht die von Hager vorgeschlagene Arsenprobe der ersten Auflage der deutschen Pharmacopöe. Die hier in Rede stehende Gutzeit'sche Arsen-Reaction kann daher nicht, wie Hager¹ meint, als „eine verfehlte modificirte Hager'sche Probe“ angesehen werden, sie ist im Princip vielmehr wesentlich davon verschieden. Alle Vorschläge, wie die Anwendung von Pergamentpapier, das Einklemmen von Papierstreifen durch Korke, die Anwendung von verdünnten Silberlösungen vernichten daher das Charakteristische dieser Methode und lassen die Vermuthung aufkommen, dass man den Verlauf der Probe nicht correct beobachtet hat.

Die Pharmacopöe lässt mit vollem Recht den von Gutzeit vorgeschlagenen Zusatz von Salpetersäure zur concentrirten Silberlösung weg, da die Reaction ebenso scharf und rasch bei Anwendung von neutraler Silberlösung eintritt. Auch darf man weder in der Wahl des weissen Filtrirpapiers noch in jener des Operationsraumes so scrupulös sein, wie dies von manchen Seiten verlangt wird.² Verwendbar ist jedes weisse Filtrirpapier, welches beim Betupfen mit concentrirter Silberlösung im zerstreuten Tageslicht nach einer halben Stunde unverändert bleibt. Gewöhnlich enthält das Papier kleine Mengen Thonerde und Eisenoxyd und wohl nur selten Spuren von Calciumcarbonat. Alle derartigen Beimischungen, welche doch nur in Spuren vorhanden sind, beeinflussen die Reaction nicht.

Ja selbst bei Anwendung eines mit arseniger Säure getränkten Papiers tritt die Reaction scharf hervor, während sie bei Abwesen-

1) Hager, Commentar 1883. Bd. I. S. 112.

2) Salzer, Pharmac. Zeitung 1883. S. 204. Hager, Commentar 1883. Bd. I. S. 115. von Gartzon, Pharmac. Zeitung 1883. S. 287.

heit von Arsenwasserstoff ausbleibt, ein solches Papier daher nicht verändert wird. Selbstverständlich erscheint bei einem mit Natrium-Arsenit oder Arseniat benetzten Papier beim Betupfen mit concentrirter Silberlösung sofort ein gelber oder brauner Fleck. Andererseits lässt sich die Arsenprobe in jedem Raum anstellen, in welchem Menschen unbelästigt athmen können.

Was nun die Empfindlichkeit dieser Arsenprobe anlangt, so gaben 0,006 mg. arseniger Säure, entsprechend 0,005 mg. Arsen nach 15 — 20 Minuten noch einen deutlich erkennbaren gelben Fleck, welcher durch Wasser, wenn auch nicht schwarz, so doch noch braun gefärbt wurde. Bei 0,015 mg. Arsen tritt die charakteristische Gelbfärbung bereits nach fünf Minuten auf und der Fleck wird beim Benetzen mit Wasser schwarz. Dagegen soll der Marsh'sche Apparat noch den Nachweis von 0,01 mg. Arsen gestatten.¹ Bei mehrfach wiederholten Versuchen wollte es erst bei 0,04 mg. Arsen gelingen, einen deutlichen Spiegel im Glasrohr zu erhalten, aber auch mit diesem konnten weitere Versuche zur Feststellung seiner Identität nicht angestellt werden.

Der Einwurf, dass diese Probe für pharmaceutische Zwecke zu empfindlich sei, ist nicht zutreffend, da sie in der Art und Zeit der Beobachtung ihres Verlaufs den verschiedenen Abstufungen eines zulässigen Arsen-, Schwefel- oder Phosphorgehalts Rechnung trägt. Bei geringem Gehalt treten die charakteristischen Erscheinungen immer langsam auf, und diesen Verhältnissen hat die Pharmacopöe Rechnung getragen durch die Zeitbestimmungen sofort bei Ferrum reductum und pulveratum, nach einer halben Stunde bei Acid. hydrochloricum, -sulfuricum, -phosphoricum, Natrium carbonicum, -phosphoricum. Unter sofort möchte jene Zeit zu verstehen sein, welche bis zum Eintritt der Reaction verläuft, wenn die Gasentwicklung unter Zusatz des zu prüfenden Präparats in dem Reagircylinder eingeleitet ist und dann die mit Silberlösung benetzte Papierkappe aufgelegt und nach 3 — 5 Sekunden wieder abgenommen wird. Diese Probe haben die meisten der von uns untersuchten Muster von Ferrum pulveratum und reductum ausgehalten. Bei diesen Präparaten ist es natürlich gleichgültig, ob die gelbe oder braune Färbung von Arsen, Schwefel oder Phosphor herrührt, da bei ihrem Auftreten das Präparat die vorschriftsmässige Beschaffenheit überhaupt nicht besitzt.

1) Otto, Anleitung zur Ausmittlung der Gifte. 1875. S. 121.

Bei den Säuren, dem Natrium-Carbonat und dem metallischen Zink sind die Forderungen der Pharmacopöe keine zu weitgehenden, da die chemische Industrie ihnen vollständig Genüge leisten kann und auch leistet.

Es bedarf wohl keiner weiteren Ausführung, dass die Arsenprobe der Pharmacopöe die Arbeiten einer Apotheken-Revision wesentlich erleichtert und bei ihrer ausserordentlichen Empfindlichkeit auch bei toxikologischen Untersuchungen schwer ins Gewicht fällt. Diese Reaction ist daher als ein ausgezeichneter Erwerb für die chemische Analyse anzusehen.

Eingesandt am 16. October 1883.

II. Ueber Chlorkalk der Pharmacopöe.

Von K. Thümmel.

Die erste Auflage der deutschen Pharmacopöe forderte für Chlorkalk einen Gehalt von 25 % wirksamen Chlor. Diese Forderung hat die zweite Auflage, entgegen ihrem sonst befolgten Princip, auf 20 % herabgesetzt.

Wie es scheint, ist die Pharmacopöe-Commission bei Redaktion dieses Artikels lediglich dem Vorschlage von Biltz¹ gefolgt, welcher die Forderung von 25 % zu hoch fand.

Um zu untersuchen, ob die Ermässigung eine berechtigte sei, habe ich aus einigen hiesigen und mehreren auswärtigen Apotheken Proben von Chlorkalk entnommen und dieselben theils nach Empfang, theils nach zweimonatlichem Aufbewahren (während der Monate Juni und Juli) in offenen Gefässen, an einer vor Licht geschützten Stelle des Laboratoriums, und zwar nach der von der Pharmacopöe angegebenen Methode auf ihren Gehalt an wirksamem Chlor untersucht.

Bei den aufbewahrten Proben erstreckte sich die Untersuchung einerseits auf die obere, der Zersetzung am meisten, andererseits auf die mehrere Ctm. darunterliegende, der Einwirkung der Luft weniger ausgesetzte Schicht, um so das Fortschreiten der Zersetzung zu verfolgen.

Die nachstehenden Untersuchungen geben den Gehalt an wirksamem Chlor nach dem Durchschnitt von 2—3 Analysen an.

1) Biltz, Notizen zur Pharm. germ. 1878. S. 123.