	ber.	beobachtet
100. 111	= 44° 45'	45°
133. 111	= 38° 25'	38° 25'
811. 111	} = 56° 37'	56° 50'
455. 111		
511. 111	} = 63° 14'	64 appr.
111. 221		
100. 010	= 75° 8'	—

Die Krystalle sind, wie die beistehende Figur zeigt, durch das Vorherrschen der Fläche 111 plattenförmig; die Rhomboëder 811; 511 und deren verwendete Formen 455, 111 treten nur untergeordnet auf. Mit Ausnahme von 111 sind die Flächen alle schlecht spiegelnd und daher nicht geeignet zu genauern Messungen.

Die Krystalle besitzen eine hellgelbe Farbe, sind hart und spröde und liefern beim Zerreiben ein weisses Pulver. Bei längerem Liegen am Lichte überziehen sie sich mit einer grünlichen Schicht.

Höchst charakteristisch für diese Verbindung ist die Eigenschaft, beim Reiben oder Schütteln im Dunklen mit blaugrünem Lichte zu phosphoresciren.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser und kann, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisirt werden. Beim schwachen Erhitzen verknistert es, in höherer Temperatur verpufft es fast so heftig wie Schiesspulver.

LXV.

Ueber die Anwendung gesättigter wässeriger Lösungen zur Bestimmung der Dichte der ihnen entsprechenden löslichen Körper.

Von

Franz Stolba.

Um die Dichte der in Wasser löslichen Salze, Säuren u. dgl. zu bestimmen, muss man bekanntlich im Allgemeinen nur solche Flüssigkeiten anwenden, in denen sich der betreffende

Körper nicht verändert, also entweder Alkohol, Terpentinöl oder Benzin. Zu den Flüssigkeiten, in welchen sich, bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln, die sich auf die Temperatur und Sättigung beziehen, derlei Substanzen nicht lösen, müssen auch ihre wässerigen, vollkommen gesättigten Lösungen gezählt werden.

Diese Anwendung gesättigter Salzlösungen zur Bestimmung der Dichte bietet dort, wo sie statthaft ist, manche Annehmlichkeit. So ist man bei manchen Verbindungen, wie z. B. der Chromsäure, in Verlegenheit, welche Flüssigkeit man nehmen soll, da Alkohol und Kohlenwasserstoffe oxydirt werden; bei anderen Verbindungen muss erst eine umständliche Prüfung des Verhaltens der Substanz zu denselben Flüssigkeiten vorhergehen. Auch ist dort, wo man wenig Material hat, die eintretende Verunreinigung durch das betreffende Mittel sehr unangenehm.

Aus diesem Grunde kam ich öfters in die Lage, mit Hilfe solcher gesättigten Lösungen die Dichte einer Reihe von Salzen und Säuren von allen Graden der Löslichkeit bestimmen zu müssen; wozu jedoch bemerkt werden muss, dass von dieser Bestimmungsweise natürlich alle jene Verbindungen ausgeschlossen sind, welche, wie z. B. viele Anhydride, der Lösung Wasser entziehen oder, wie gewisse in der Frostkälte entstandene Hydrate, an dieselbe Wasser abtreten könnten.

Die am Schlusse in einer kleinen Tabelle mitgetheilten Resultate stimmten, wenn die Dichte nach diesem Verfahren mehrmals bestimmt wurde, sowohl untereinander, als auch mit den anderseits ermittelten recht gut überein. Ehe ich das bei diesen Bestimmungen von mir befolgte Verfahren angebe, muss vorher noch von den Umständen gesprochen werden, die bei der Darstellung der betreffenden gesättigten Lösungen zu berücksichtigen sind.

Gewöhnlich pflegt man gesättigte Lösungen auf doppelte Weise darzustellen; entweder man löst den Körper in der entsprechenden Menge kochenden Wassers und lässt erkalten, oder man lässt ihn fein zertheilt und im Ueberschuss unter fleissigem Schütteln mit dem Wasser in Berührung. Ueberlässt man eine auf erstere Art bereitete Lösung dem allmäh-

lichen Erkalten und lässt, da sich bei sehr vielen Salzen der gelöste Ueberschuss nur sehr langsam abscheidet, über Nacht stehen, während welcher gewöhnlich eine Temperatur-Erniedrigung stattfindet, so findet man am andern Tage, selbst dann, wenn die Flüssigkeit mehrere Stunden bei der Versuchstemperatur über den Krystallen stand, dieselbe stets, bisweilen bedeutend, unter dem Sättigungspunkte. Offenbar kann wegen Ermangelung der Beweglichkeit und wegen der Cohäsion der glatten Krystalle eine solche Lösung sich ihrem Sättigungspunkte nur sehr langsam nähern, und ihre Dichte entspricht dem Sättigungspunkte einer niederen Temperatur. — So zeigte beispielweise eine während einer Nacht des Monats April erkaltete Salpeterlösung, nachdem sie während des Tages bei einer Lufttemperatur von 15° C. vier Stunden lang über den Krystallen (in einer flachen Porcellanschale) gestanden hatte, eine Dichte von 1,1252 (15°); während einer gesättigten Lösung nach Gerlach die Zahl 1,14417 (15° C.) zukommt; eine unter gleichen Umständen erkaltete Lösung von schwefelsaurem Natron 1,0974 (15°), während sie nach Gerlach 1,1117 (15°) sein sollte. Da dieser Umstand, wenn auch in geringerem Grade, in jeder Jahreszeit eintreten kann, so ist er wohl zu berücksichtigen und dürfte so manche Differenz in der Angabe der Dichte gesättigter Lösungen erklären.

Wird Wasser mit einem Ueberschusse eines feinertheilten löslichen Körpers in einem verschliessbaren Kolben einige Minuten lang tüchtig geschüttelt, so ergibt sich, wenn man die Dichte der mehr oder weniger erkalteten Lösung bestimmt, dass der grösste Theil des Löslichen sehr rasch aufgenommen wurde. Die letzten Antheile, die der vollkommenen Sättigung entsprechen, werden jedoch selbst dann, wenn die Lösung die Lufttemperatur angenommen hatte, auch bei fleissigem Schütteln nur allmählich gelöst.

So zeigte eine Glaubersalzlösung von

der Dichte	1,0974	(15°)
5 Minuten lang geschüttelt, die Dichte .	1,1026	(15°)
weitere 5 Minuten „ „ „ .	1,1073	(15°)
„ „ „ „ „ „ .	1,1119	(15°)

und nun blieb beim weitem Schütteln die Dichte constant.

Ein Lösung von phosphorsaurem Na-			
tron von	1,0367	(15°)	
5 Minuten lang geschüttelt	1,0461	(16°)	
weitere 5 Minuten „	1,0496	(16°)	
„ „ „ „	1,05110	(16°)	

von nun an constant.

Um bei diesen Versuchen eine störende Erwärmung zu vermeiden, wurde der Hals des mit einem Glasstöpsel verschliessbaren Kolbens mit einem feuchten Lappen umwunden.

Durch diese und zahlreiche andere Versuche ergab sich im Allgemeinen, dass beim fleissigen Schütteln meist die Zeit von $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden zur vollkommenen Sättigung ausreicht. Die von mir benützten Lösungen waren alle auf diese Weise gesättigt worden, und mit ihrer Hilfe verfuhr ich bei der Bestimmung der Dichte auf folgende Weise:

Das Pyknometer, ein sogenanntes Tausendgranfläschchen, wurde mit kleinen Antheilen der gesättigten Lösung wiederholt ausgespült, wobei der Inhalt möglichst vollständig abgegossen wurde, die Lösung hierauf eingefüllt und ihre Temperatur mittelst eines empfindlichen Thermometers genau bestimmt. Da sich Lösungen einerseits viel stärker als Wasser ausdehnen, andererseits erwärmt und mit dem Löslichen zusammengebracht noch Antheile desselben lösen würden, so wurde auf Einhaltung derselben Temperatur sorgfältig Rücksicht genommen.

Nachdem der Pfropf eingesetzt war, wurde das Fläschchen mit einem feuchten Lappen gefasst und zuerst mit diesem abgewischt, hierauf mit einem trockenen zuerst der Hals und dann der übrige Theil sorgfältig, aber rasch abgetrocknet.

Wendet man nicht zuerst einen feuchten Lappen an, so bleiben meist wägbare anhaftende Theilchen des Löslichen an der Glasoberfläche, welche sich mit einem trockenen Lappen nicht vollkommen beseitigen lassen.

Nun wurde das mit Glas tarirte Pyknometer sorgfältig gewogen, mit dem feuchten Lappen gefasst und zur Hälfte entleert. — Die mittlerweile sorgfältig abgewogene Substanz wurde mittelst eines kleinen in den Hals eingesetzten Glas-trichters vorsichtig eingefüllt, welches Einfüllen ein spiralg-

gewundener Stahl- oder Platindraht erleichterte. Die letzten anhaftenden Theilchen wurden mittelst einer Federfahne abgelöst.

Um etwaige Luftblasen zu entfernen, welche jedoch bei dieser Art des Einfüllens möglichst vermieden werden, wurde das Pyknometer mit dem feuchten Lappen gefasst, etwas geneigt und um seine Peripherie sanft gedreht.

Hierauf wurden die anderen Antheile der Lösung mittelst desselben Trichters zugefügt und, sobald sich die obersten Schichten geklärt hatten, was bei den meisten Salzen rasch erfolgt, das Pyknometer geschlossen, wie früher abgetrocknet und gewogen. Trat der unangenehme Umstand ein, dass Theilchen an die Oberfläche emporgerissen wurden, wie ich es namentlich bei der krystallisirten Borsäure beobachtete, so wurde die Quantität der fortgerissenen Substanz ermittelt und von dem Gewichte der gebrauchten in Abzug gebracht.

Zu diesem Behufe wurde die verdrängte Substanz mittelst der gesättigten Lösung auf einem Filter gesammelt, dieses mit Filtrirpapier abgetrocknet und hierauf trocknen gelassen. Nach dem Trocknen wurde es gewogen, die anhaftenden Theilchen mittelst einer Federfahne abgelöst, nochmals gewogen und so aus der Differenz der beiden Wägungen das Gewicht ermittelt.

Zieht man von dem Gewichte des Körpers + der Lösung das Gewicht des verwendeten Körpers ab, so ergibt sich das Gewicht der Lösung, welche das Pyknometer neben dem Körper fasst, und zieht man dieses von dem Gewicht der Lösung, wie es zuerst ermittelt wurde, ab, so ergibt sich das Gewicht der von dem Körper verdrängten Lösung. Dieses Gewicht in das Gewicht der Substanz dividirt, ergibt als Quotienten eine Zahl, die anzeigt, wie vielmal schwerer der Körper sei, als seine gesättigte Lösung, und diesen Quotienten braucht man nur mit der Dichte der gesättigten Lösung zu multipliciren, um die Dichte auf Wasser zu beziehen.

In der nachstehenden Tabelle theile ich die Resultate dieser Versuche mit, wozu ich noch bemerken muss, dass zur Controle nach Beendigung des Versuches die Dichte der Salzlösung nochmals ermittelt wurde, da man dann die Sicherheit

hat, dass die gefundene Dichte richtig bestimmt ist, falls sich die Dichte der Lösung nicht änderte. Ich fand beinahe immer die Dichte unverändert; war die Differenz merklich, so wurde ein neuer Versuch angestellt.

Nach Beendigung dieser Versuche versuchte ich auch die Anwendung der Quetschhahnbürette, um das Pyknometer zu ersparen; die so ermittelten Resultate stimmten mit den andern sehr gut. Bezüglich der angewandten Substanzen muss noch bemerkt werden, dass sie im Zustande feiner Vertheilung und möglichster Reinheit angewandt wurden; die angegebenen Dichten beziehen sich auf Wasser von $15^{\circ}\text{C.} = 1$.

Tabelle der erhaltenen Resultate.

Name und Formel des löslichen Körpers	Quantität an welcher die Dichte bestimmt wurde	Dichte der gesättigten Lösung	Gefundene Dichte	Verschiedene Angaben dieser Dichte
Salmiak NH_4Cl	16 Grm.	1,0757 (15°C.)	1,5033	1,50 Kopp
a) krystallisirt				1,522 Schiff
b) sublimirt	16 Grm.	do.	1,5191	1,528 Mohs
"	8 Grm.	do.	1,5209	1,550 Buignet
Bleichlorid PbCl	16 Grm.	1,00802	5,80534	5,8022 Schabus
krystallisirt		(15°C.)		5,78 Schiff
Steinsalz NaCl	16 Grm.	1,20337	2,1629	2,195 Deville
krystallisirt		(16°C.)		2,15 Kopp
				2,24 Filhol
				2,145 Buignet
Chlorkalium KCl	8 Grm.	1,17968	1,94526	1,945 Kopp
krystallisirt		(15°C.)		1,9153 Karsten
				1,994 Filhol
				1,986 Buignet
Schwefelsaures Kali $\text{K}_2\text{O}, \text{SO}_3$	16 Grm.	1,07716 (16°C.)	2,6450	2,6232 Karsten
krystallisirt				2,662 Kopp
				2,636 Watson
				2,572 Buignet
Schwefelsaures Natron $\text{Na}_2\text{O}, \text{SO}_3$	16 Grm.	1,1125 ($15,5^{\circ}\text{C.}$)	1,4595	1,465 Schiff
				1,469 Playfair et Joule
+ 10HO		1,1162		1,520 Filhol
krystallisirt	16 Grm.	(16°C.)	1,4608	1,471 Buignet

Name und Formel des löslichen Körpers	Quantität an welcher die Dichte bestimmt wurde	Dichte der gesättigten Lösung	Gefundene Dichte	Verschiedene Angaben dieser Dichte
Schwefelsaures Kupferoxyd CuO , $\text{SO}_3 + 5\text{HO}$	16 Grm.	1,18553 (15,5° C.)	2,2778	2,274 Kopp 2,26 Schiff 2,24—2,29 Joule et Playfair 2,302 Buignet
Schwefelsaures Zinkoxyd ZnO , $\text{SO}_3 + 7\text{HO}$	16 Grm.	1,44811 (16,5° C.)	1,9534	1,953 Schiff 2,036 Mohs; Filhol 1,957 Buignet
Schwefelsaurer Kalk CaO , $\text{SO}_3 + 2\text{HO}$ krystallisirt	8 Grm.	1,0022 (15° C.)	2,3057	2,322 Le Royer et Dumas 2,331 Filhol
Kalialaun KO , $\text{SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{SO}_3 + 24\text{HO}$ krystallisirt	8 Grm.	1,04556 (15° C.)	1,7505	1,724 Kopp 1,753 Dufrenoy 1,753 Mohs 1,757 Buignet
Salpetersaures Kali KO , NO_5 krystallisirt	16 Grm. 16 Grm.	1,13799 (16° C.) 1,1380 (16° C.)	2,0845 2,0904	2,058 Kopp 2,101 Karsten 2,104 Schiff 2,126 Buignet
Salpetersaures Ammoniumoxyd NH_4O , NO_5 geschmolzen	10 Grm.	1,30381 (15° C.)	1,6915	1,707 Kopp 1,723 Buignet
Borsäure $\text{BO}_3 + 3\text{HO}$ krystallisirt	16 Grm.	1,02476 (15° C.)	1,4347	1,480 Berzelius
Borax NaO , $2\text{BO}_3 + 10\text{HO}$ krystallisirt	16 Grm.	1,02080 (17° C.)	1,7156	1,716 Mohs 1,74 Payen 1,757 Wattson 1,692 Buignet
Kohlensaures Natron NaO , $\text{CO}_2 + 10\text{HO}$ krystallisirt	16 Grm.	1,16335 (16° C.)	1,4402	1,423 Haidinger 1,475 Schiff 1,454 Joule et Playfair 1,463 Buignet
Doppelt kohlen-saures Natron NaO , $2\text{CO}_2 + \text{HO}$ krystallisirt	16 Grm.	1,06904 (16° C.)	2,2208	2,163 Buignet

Name und Formel des löslichen Körpers	Quantität an welcher die Dichte bestimmt wurde	Dichte der gesättigten Lösung	Gefundene Dichte	Verschiedene Angaben dieser Dichte
Phosphorsaures Natron 2NaO , $\text{HO} + \text{PO}_5 +$ 24HO	16 Grm.	1,05121 (16° C.)	1,5235	1,586 Kopp 1,550 Baignet
Chromsaures Kali KO, CrO_3 krystallisirt	16 Grm.	1,37720 (17,5° C.)	2,7343	2,705 Kopp 2,64 Karsten 2,711 Playfair et Joule
Doppelt chrom- saures Kali KO , 2CrO_3 krystallisirt	16 Grm. 12 Grm.	1,06587 (16,5° C.) 1,06438 (15,5° C.)	2,6616 2,6806	2,603 Karsten 2,692 Playfair et Joule
Kieselfluorkalium $\text{KFl}, \text{SiFl}_2$	10 Grm.	1,0006 (17,5° C.)	2,6655 2,6649	
Kieselfluorna- trium $\text{NaFl}, \text{SiFl}_2$	10 Grm.	1,0068 (17,5° C.)	2,7547	
Kieselfluorbaryum $\text{BaFl}, \text{SiFl}_2$	10 Grm.	1,00023 (21° C.)	4,2741 (21° C.)	

LXVI

Notizen.

1) Beitrag zum Nachweise der Alkaloïde.

Von

Rudolf Wagner.

Handelt es sich um die Prüfung einer extractreichen Flüssigkeit auf Alkaloïde (Strychnin, Brucin, Morphin, Codeïn, Cinchonin, Chinin etc.), so empfehle ich folgenden Weg zur Abscheidung resp. zum Nachweise der Base: Die Flüssigkeit — es sei als Beispiel ein dextrinreiches Bier angenommen, welches mit 0,002 bis 0,004 Grm. Strychnin versetzt worden war — wird in der Menge von 0,5 bis 1 Liter mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser verdünnt und mit etwa 5 C.C. einer Lösung von Jod in Jodkalium (12,7 Grm. Jod im Liter) versetzt. Nachdem die Flüssigkeit sich geklärt, wird die klare Flüssigkeit von dem Absatze (dessen Bildung durch