	Gran
Brommagnium . . .	5,146
Jodmagnium . . .	2,458
Chlornatrium . . .	571,883
Chlorkalium . . .	176,026
Chlorcalcium . . .	762,240
Chlormagnium . . .	605,722
schwefelsauren Kalk .	4,373
	<hr/> 2127,821.

Aus der vorstehenden Untersuchung ergibt sich, dass die Mutterlauge der Soole von Königsborn durch die Masse der darin enthaltenen leichtlöslichen Chlorverbindungen nicht nur, sondern auch durch einen verhältnissmässig sehr ansehnlichen Gehalt von Brom und auch an Jod in medicinischer Rücksicht, als Badewasser, sehr grosse Aufmerksamkeit verdient, und der Benutzung bei angezeigten Fällen in hohem Grade werth ist. Man kann annehmen, dass in 100 Pfund dieser Mutterlauge über 2 Loth Brommagnium und 1 Loth Jodmagnium vorhanden sind. Wegen der unvermeidlichen Verluste, die bei der Abscheidung des Broms stattfinden, ist es sehr wahrscheinlich, dass die Menge desselben in der Mutterlauge noch etwas grösser ist, als sie durch die Analyse gefunden wurde.

Dritte Abtheilung.

Arzneimittelprüfung.

Prüfung eines im Handel vorkommenden gepulverten Braunsteins auf seinen Gehalt an Manganhyperoxyd und an fremden Bestandtheilen;

vom

Apotheker Dr. *Geiseler*,
zu Königsberg in der Neumark.

Im Sommer des Jahres 1831 erhielt ich von einer Drogueriehandlung gepulverten Braunstein, dessen ich mich

zur Bereitung des Chlorkalkes bedienen musste, da dieser eben so wenig, wie ganzer Braunstein in jener Zeit der Cholerasperre durch den Handel sogleich angeschafft werden konnte. Schön damals fiel es mir auf, dass eine verhältnissmässig grosse Menge Braunstein so wenig Chlor lieferte; später wurde meine Aufmerksamkeit noch mehr rege, als bei der Bereitung des Chlorwassers 6 Unzen des Braunsteinpulvers mit der angemessenen Menge Schwefelsäure und Salzsäure, die sonst gewöhnlich 16 bis 17 Quart Chlorgas geben, nur etwa 4 Quart davon entwickelten und als dasselbe Braunsteinpulver, zur Entbindung von Sauerstoffgas benutzt, ein Gas entliess, von dem nur die letzten Antheile wirklich Sauerstoff waren. Der Braunstein wurde aus diesen Gründen vorläufig zurückgestellt, jetzt aber eine Untersuchung desselben unternommen.

Zweck dieser Untersuchung war es zwar insbesondere nur, den Gehalt des in Rede stehenden Braunsteins an reinem Manganhyperoxyd zu ermitteln, doch benutzte ich auch die sich darbietenden Umstände, um die übrigen Bestandtheile desselben zu erforschen und nahm die Gelegenheit wahr, um mich im Allgemeinen über einige mir leicht ausführbar scheinende Methoden zur Prüfung des Braunsteins auf seinen Manganhyperoxydgehalt zu belehren.

Die von mir mit dem zu prüfenden Braunsteine angestellten Versuche sind folgende:

1) Nach der Vorschrift von Thomson (*Archiv d. Ph.* 2. R. VIII. 68.) wurden 75 Gran Kleesäure in 600 Gran dest. Wassers aufgelöst, die Auflösung in einen kleinen Kolben mit langem Halse, der 50 Gran des fein geriebenen Braunsteins enthielt, gegossen und 200 Gran concentrirter Schwefelsäure hinzugegan. Das durch entweichende Kohlensäure bedingte Aufbrausen war nur unbedeutend; der leicht bedeckte Kolben. dessen Gewicht nebst Inhalt mit Hinzurech-

nung des Gewichts der auf einmal zugesetzten Schwefelsäure bekannt war, fand sich bei dem nach 24 Stunden vorgenommenen Wägen um 19 Gran leichter und zeigte also nach *Thomson's Angabe* einen Gehalt von 38 *pro Cent* Manganhypoxyd im Braunstein an. *Thomson* bemerkt zwar ausdrücklich, dass nur annähernd auf diese Weise die Menge des Hypoxyses ermittelt werde, doch ist er der Meinung, dass der Irrthum kaum 1 *pro Cent* betragen könne. Dem dürfte aber wohl nicht ganz also seyn, besonders dann nicht, wenn, wie Versuch 2. zeigt, der Braunstein kohlensaure Salze enthält.

2) 50 Gran des Braunsteins, fein zerrieben und mit sehr verdünnter Salpetersäure übergossen, zeigten ein deutlich bemerkbares Aufbrausen von entweichender Kohlensäure. Die vorsichtig abgegossene und durch Auswaschen des zurückgebliebenen Braunsteins mit dest. Wasser erhaltene Flüssigkeit zeigte nachstehendes Verhalten: Schwefelwasserstoff erzeugte keinen Niederschlag, es schied sich nach einiger Zeit nur Schwefel ab; salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt bewirkten schwache Trübung, oxalsaures Ammoniak aber einen bedeutenden Niederschlag, Cyaneisenkalium blaue Färbung; nach Niederschlagung des Eisens und vielleicht vorhandener Thonerde durch kohlensaures Ammoniak, brachte phosphorsaures Ammoniak keinen Niederschlag hervor und bewies die Abwesenheit von Magnesia. Von den angezeigten in der salpetersauren Flüssigkeit enthaltenen Stoffen, nämlich schwefelsauren und salzsauren Salzen, Eisen und Kalkerde, war unzweifelhaft die letztere, da beim Uebergiessen des Braunsteins mit verdünnter Salpetersäure Aufbrausen entstanden war, mit Kohlensäure verbunden im Braunstein enthalten gewesen und konnte auf das unter 1. erhaltene Resultat einen bedeutenden Einfluss ausgeübt haben.

Dies war auch in der That der Fall gewesen, denn als der mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschene Braunstein, wie bei Versuch 1., mit einer Auflösung von 75 Gran Kleesäure in 600 Gr. Wasser und 200 Gr. Schwefelsäure übergossen war, zeigte sich nach 24 Stunden ein Gewichtsverlust von 16 Gran, der nur einen Gehalt von 32 *pro Cent* Manganhyperoxyd angiebt. Es würde also der Prüfung des Braunsteins auf seinen Manganhyperoxydgehalt nach Thomson's Vorschrift immer ein Auswaschen des Braunsteins mit verdünnter Salpetersäure vorangehen müssen, wenn man ein richtiges Resultat erhalten will, aber auch dann werden Abweichungen von der Wahrheit kaum zu vermeiden seyn. Denn 1) ist die Berechnung an sich nicht ganz richtig, da das Gewicht von 2 At. Kohlensäure (552,874) dem Gewichte von 1 At. Manganhyperoxyd (545,900) nicht ganz gleich ist, 2) aber ist selbst, wenn man annimmt, dass der Verlust an Kohlensäure, der dadurch entsteht, dass ohne Erwärmung ein Theil des Manganhyperoxydes sich der Einwirkung der Kleesäure entzieht, kompensirt werde durch die mit der entweichenden Kohlensäure fortgerissene Feuchtigkeit, das Gewicht der Kohlensäure in Anschlag zu bringen, welche mit der Flüssigkeit verbunden bleibt. Vier, zugleich und unter gleichen Umständen angestellte Versuche gaben so abweichende Resultate, dass sich danach der Gehalt des Manganhyperoxydgehalts in dem in Untersuchung befindlichen Braunstein zwischen 30 und 33 *pro Cent* variirend stellte. Es ist indessen die hier stattfindende Differenz immer nicht so bedeutend, als zwischen dem vom kohlensauren Kalke nicht befreiten und dem davon freien Braunstein. Dieser Unterschied beträgt (S. Versuch 1.) in Vergleich mit dem hier erhaltenen höchsten Resultat 5 und mit dem niedrigsten sogar 8 *pro Cent*. Nehmen wir das Mittel der 4 Versuche mit von kohlensaurer Kalkerde freiem Braunsteine, nämlich 31,5

pro Cent als den Gehalt an Manganhyperoxyd an, so haben wir, wie die folgenden Versuche zeigen werden, zwar ein ziemlich richtiges Resultat, es ist jedoch gewiss nicht zu läugnen, dass dasselbe mehr einem günstigen Zufalle, als einer sicheren Grundlage seine Richtigkeit verdankt. Dürfte man die Ueberzeugung haben, dass bei der hier befolgten Behandlung des Braunsteins-100 Theile desselben, mit Klee-säureauflösung und Schwefelsäure nach der Entfernung des kohlensauen Kalkes behandelt, einen Gewichtsverlust des Ganzen von 31,5 Theilen nur durch entwichene Kohlensäure erlitten hätten, und dass alle Kohlensäure, die nothwendig gebildet werden muss, auch wirklich entwichen wäre, dann würde das Gewicht von 2 At. Kohlensäure 552,874 verglichen mit dem Gewichte von 1 At. Manganhyperoxyd: 545,900 den erlittenen Verlust von 31,5 Th. auf einen Manganhyperoxydgehalt von 30,128 *pro Cent* mit Gewissheit bestimmen lassen, da nach den angeführten Umständen dem aber nicht immer und nicht bestimmt also ist, so ist eine genauere Rechnung überflüssig und ersichtlich, dass die Thomson'sche Methode immer nur zu einem annähernden Ergebnisse führen kann.

3) In Erwägung der angeführten Umstände, welche auch nach Versuch 2. die Bestimmung der Kohlensäure aus dem entstandenen Gewichtsverluste unsicher machen, schien es möglich, ein genaues Resultat zu erlangen durch Verbinden der entweichenden Kohlensäure mit Baryt und Berechnung derselben aus dem entstandenen kohlensauen Baryte, wie dies auch Berzelius angiebt. 50 Gran des Braunsteins wurden zu dem Ende fein zerrieben, durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure von den kohlensauen Salzen befreit, dann auf die bereits angegebene Art mit Oxalsäure, Wasser und Schwefelsäure in einem Kolben vermischt und

das entweichende kohlensaure Gas, dessen völlige Austreibung durch Wärme befördert wurde, in Barytwasser geleitet. Der gebildete Niederschlag, so schleunig, als möglich von der Flüssigkeit getrennt, hatte getrocknet ein Gewicht von 75 Gran. 50 Gran des Braunsteins, auf dieselbe Weise behandelt, die Kohlensäure aber in eine mit ätzendem Ammoniak vermischte und filtrirte Chlorbaryumlösung geleitet, lieferten nur 72,5 Gran kohlensauen Baryt.

2 Atome (2466,634) kohlensauen Baryts enthalten 2 At. (552,874) Kohlensäure, welche, wenn sie aus Oxalsäure und Manganhyperoxyd gebildet sind, dem letzteren 1 At. (100) Sauerstoff entzogen und es in Manganoxydul verwandelt haben; von reinem Manganhyperoxyde aber ist 1 At. (545,900) erforderlich, um 1 At. (100) Sauerstoff abzugeben, 100 Sauerstoff oder 552,874 Kohlensäure oder 2466,634 kohlensaurer Baryt würden also die Anwesenheit von 545,900 reinem Manganhyperoxyd anzeigen. Nach dieser Berechnung ergeben nun die hier erhaltenen 75 Gran kohlensauen Baryts 16,59 Gran Manganhyperoxyd in 50 Granen des geprüften Braunsteins, oder 33,18 *pro Cent* Manganhyperoxydgehalt; die bei der zweiten Methode erhaltenen 72,5 Gran kohlensauen Baryts aber zeigen 16,03 Gran in 50 Gr., also 32,06 Th. Manganhyperoxyd in 100 Th. des Braunsteins an. Der bemerkte nicht unbedeutende Unterschied wird erklärlich aus der Neigung des im Barytwasser enthaltenen Aetzbaryts, Kohlensäure aus der Luft, die namentlich beim Abfiltriren der Flüssigkeit vom Niederschlage nicht auszuschliessen ist, anzuziehen und in so fern dürfte das durch Ammoniak und Chlorbaryumlösung erhaltene Resultat als das richtige zu betrachten seyn.

4) Reines Manganhyperoxyd entwickelt beim Glühen Sauerstoffgas und wird in Manganoxyduloxyd verwandelt. Enthält der Braunstein keine Stoffe, die beim Glühen eben-

falls an Gewicht verlieren, so wird aus dem Gewichtsverluste, den er nach dem Glühen erlitten hat, sich der Gehalt desselben an Manganhyperoxyd leicht berechnen lassen. Bei vorläufigen Versuchen, mit dem zu prüfenden Braunstein in dieser Beziehung angestellt, hatte ich schon die Erfahrung gemacht, dass nur die *letzten* Antheile des sich beim Glühen entbindenden Gases Sauerstoffgas waren, die Meinung indessen, dass die *ersten* Antheile des entwickelten Gases nur Kohlensäure gewesen wären, worauf die unter 2. gemachten Erfahrungen auch so deutlich hinwiesen, bestätigte ein Versuch mit dem durch verdünnte Salpetersäure von den kohlen-sauren Salzen befreiten Braunsteine keinesweges; vielmehr zeigte die erste Hälfte des entbundenen Gases nicht nur keine Eigenschaften des Sauerstoffgases, sondern ein in das, dieses Gas enthaltende Gefäss eingebrachtes Licht erlosch sogleich. Hieraus ergab sich denn die Unmöglichkeit der Erzielung eines genauen Resultates, da überdies der Zeitpunkt, zu welchem die Entwicklung des reinen Sauerstoffgases beginnt, schwer mit Sicherheit zu bestimmen seyn dürfte. Auch bei einer anderen, als der in Untersuchung gezogenen Art des Braunsteins ist dies Verfahren zur Ermittlung des Manganhyperoxydgehaltes wohl nicht anwendbar, denn selbst Berzelius sagt in Bezug auf die Entwicklung des Sauerstoffgases aus Braunstein, dass man dabei häufig oder fast immer eine Menge Stickstoffgas vor der Entbindung des Sauerstoffgases erhalte, und dass dies wahrscheinlich in dem Vorhandenseyn eines überbasischen salpetersauren Salzes in verschiedenen Braunsteinarten seinen Grund habe. Ist dies der Fall, so zeigt der hier angestellte Versuch, dass diese überbasische salpetersaure Verbindung nicht nur nicht durch Salpetersäure entfernt, sondern vielleicht noch vermehrt und also jedenfalls auf die angeführte Art nur ein unsicheres Ergebniss zu erhalten ist.

5) Gay-Lussac's, bei Gelegenheit der Darlegung seines neuen chlorometrischen Verfahrens (*Archiv der Pharmacie*: 2. R. VIII. 113.), gegebene Anweisung zur Prüfung des Braunsteins beruht auf den Eigenschaften des Chlors, in Salzsäure aufgelöste arsenichte Säure in Arsensäure überzuführen, eine saure Auflösung des Cyaneisenkaliums gelb zu färben und unlösliches Quecksilberchlorür in lösliches Quecksilberchlorid zu verwandeln. Bei Ausführung dieses Verfahrens bedarf man Normalauflösungen von arsenichter Säure, Cyaneisenkalium oder mit Salzsäure versetztem salpetersaurem Quecksilberoxydul und von Chlor und Indigo, deren Herstellung um eines Versuches willen mir zu weitläufig schien. Deshalb versuchte ich nur, durch eine bestimmte Menge des zu prüfenden Braunsteins aus Salzsäure entbundenes Chlor so zu bestimmen, dass ich dieses in ein Gefäß leitete, welches in Wasser suspendirtes Quecksilberchlorür enthielt und glaubte aus der Menge des nicht in Quecksilberchlorid übergegangenen, also auch nicht aufgelösten, sondern zurückgebliebenen Chlorürs die Menge des gebildeten Chlorids, des Chlors und also auch des Manganhyperoxyds im Braunstein berechnen zu können. Das Resultat war aber so abweichend von den früheren, dass die Richtigkeit desselben unmöglich angenommen werden konnte und zwar um so weniger, als deutlich Chlorgeruch, der aus dem das Quecksilberchlorür enthaltenden Gefässe aufstieg, zu bemerken war. Die Leitung des Chlors in Kali- oder Natronlösung und Bestimmung des Chlorgehalts in dieser durch Quecksilberchlorür liess sich wegen mangelnder Normallösungen, die hiebei durchaus nöthig sind, nicht ausführen, aber auch wenn diese vorhanden sind, scheint mir die unter 3. aufgeführte Prüfungsmethode genauer und bei kleineren Quantitäten leichter ausführbar.

6) 50 Gran des fein zerriebenen Braunsteins wurden mit 200 Gran Salzsäure von 1,18 sp. Gew. in einem Kolben über-

gossen, sogleich ein Gasentbindungsrohr angefügt und dieses in eine Auflösung von Chlorbaryum in schweflichter Säure geleitet. Die durch Wärme noch mehr beschleunigte Entwicklung des Chlors hatte sogleich eine Verwandlung der schweflichten Säure in Schwefelsäure und somit die Bildung von schwefelsaurem Baryt zur Folge, welche bis zum Aufhören der Chlorentbindung fortschritt. — Bei dieser von Duflos empfohlenen Prüfungsmethode des Braunsteins giebt 1 At. (545,900) Manganhyperoxyd 1 At. (100) Sauerstoff her, das bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge Salzsäure dieser 2 At. (12,480) Wasserstoff entzieht und dadurch 2 At. (442,600) Chlor frei macht, welche als Gas entwickelt und der Auflösung des Chlorbaryums in schweflichte Säurehaltigem Wasser zugeführt, dem Wasser 2 At. Wasserstoff entziehen und wieder Salzsäure werden; das dadurch frei gewordene 1 At. Sauerstoff verwandelt 1 At. (401,165) schweflichte Säure in 1 At. (501,165) Schwefelsäure, das mit 1 At. (956,880) Baryumoxyd 1 At. (1458,045) schwefelsauren Baryt bildet. 1458,045 Theile schwefelsauren Baryts zeigen also 100 Th. Sauerstoff oder 442,650 Th. Chlor oder 545,900 Th. Manganhyperoxyd an. Da nun bei dem hier angestellten Versuche, nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit, Aussüssen, Sammeln und Trocknen des Niederschlags auf dem Filtrum, 46,4 Gran schwefelsauren Baryts erhalten waren, so wurde dadurch ein Gehalt von 17,16 Gran Manganhyperoxyd in 50 Granen des Braunsteins oder von 34,32 Th. Manganhyperoxyd in 100 Th. des Braunsteins angezeigt. Die abfiltrirte Flüssigkeit hatte sich nach vollendeter Filtration wiederum bedeutend getrübt, diesen Beweis eines fortschreitenden Uebergehens der schweflichten Säure in Schwefelsäure an der Luft, benutzte ich als Corrigens für die obige Bestimmung, da anzunehmen war, dass ungefähr, nachdem die Einwirkung des Chlors schon aufgehört hatte, eben so

viel schwefelsaurer Baryt vor vollendeter Filtration durch den Einfluss der Luft gebildet und mit dem durch Chlor erzeugten auf dem Filtrum zurückgeblieben war, als nach vollendeter Filtration in der filtrirten Flüssigkeit durch denselben Einfluss entstanden war. Der jetzt abgeschiedene hatte nach dem Trocknen ein Gewicht von 2,5 Gran, also für 100 Th. Braunstein 5 Th. = 1,8 Th. Manganhyperoxyd; die von 34,32 abgezogen einen Gehalt von 32,52 Manganhyperoxyd in 100 Braunstein ergeben und so zu einer näheren Uebereinstimmung mit den früheren Resultaten führen. Es ist übrigens aus dem Angeführten ersichtlich, dass auch diese Methode nicht zu einem ganz genauen Ergebnisse leitet.

7) Auf die Eigenschaft des Chlors, aus Hydrothionsäure den Schwefel abzuscheiden und mit dem Wasserstoff Salzsäure zu bilden, glaubte ich ebenfalls eine Berechnung des Manganhyperoxyds im Braunstein gründen zu können. Aus 200 Gran Salzsäure wurde zu diesem Zwecke, wie bei Versuch 6. mittelst 50 Gran des zu prüfenden Braunsteins das Chlor entbunden und dies in ein Gefäss geleitet, in welchem sich destillirtes Wasser befand und in welches fortwährend aus Schwefeleisen durch Schwefelsäure entwickeltes Schwefelwasserstoffgas strömte. Während der ganzen Operation war der Geruch des Schwefelwasserstoffgases vorherrschend, allein die Zersetzung desselben ging weniger in dem damit geschwängerten Wasser, als auf der Oberfläche desselben vor sich und sogar der Rand des Gefässes, den das schwefelwasserstoffhaltige Wasser nicht berührte, bedeckte sich mit abgeschiedenem Schwefel. Dieser Umstand lieferte eines Theils den Beweis, dass die gasförmige Hydrothionsäure leichter durch Chlor zersetzt wird, als die in Wasser aufgelöste, erregte anderen Theils aber auch die, wie wir unten sehen werden, nicht unbegründete Besorgniss, dass auch ausserhalb des durch das Wassergefäss gegebenen Raumes noch Schwefel

abgeschieden seyn könnte. — Nach dem bei Versuch 6. Angeführten giebt 1 At. Manganhyperoxyd mit einer hinreichenden Menge Salzsäure 2 At. Chlor. Diese bedürfen, um wieder Salzsäure zu werden, 2 At. Wasserstoff, welche sie einem Atome (213,645) Hydrothionsäure, die aus 1 At. (201,165) Schwefel und 2 At. Wasserstoff besteht, entziehen und also 1 At. Schwefel abscheiden; 201,165 Schwefel werden deshalb bei dem hier befolgten Verfahren 545,900 Manganhyperoxyd anzeigen. Da nun der am Rande des Gefässes und aus dem hydrothionsauren Wasser abgeschiedene, auf einem Filtrum gesammelte und getrocknete Schwefel ein Gewicht von 5,5 Gran hatte, so bestimmte sich der Manganhyperoxydgehalt in 50 Gran des geprüften Braunsteins auf 14,9 Gran, also auf 29,8 *pro Cent.* Dies von den früheren Resultaten so bedeutend abweichende Ergebniss war unzweifelhaft nur dem oben erwähnten Umstande, dass das Chlor nicht allein innerhalb, sondern auch ausserhalb des gegebenen Raumes aus der Hydrothionsäure Schwefel abgeschieden hatte, welcher nicht gesammelt, dessen Gewicht also auch nicht bestimmt und zur Berechnung auf Manganhyperoxyd benutzt werden konnte, zuzuschreiben. Aber selbst bei Benutzung eines geschlossenen mit einer hinreichenden Menge Hydrothionsäure gefüllten Raumes, in welchem nur eine Oeffnung für das einströmende Chlor vorhanden ist, möchte eine genaue Berechnung des Manganhyperoxydes oder Chlors aus dem abgeschiedenen Schwefel kaum möglich seyn, da die Luft, welche beim Sammeln des Schwefels doch nicht auszuschliessen ist, schon eine Abscheidung von Schwefel aus der Hydrothionsäure, die immer im Ueberschuss vorhanden seyn muss, befördert, wie diese Erfahrung auch bei dem angestellten Versuche gemacht wurde, da die von dem Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit sich alsbald von abgeschiedenem Schwefel trübte.

8) Noch schien es möglich, durch Abscheidung des Mangans im Braunstein als Oxyd die Menge des darin vorhanden gewesenen Manganhyperoxyds ermitteln zu können. Zugleich wurde hiebei Gelegenheit gegeben, die übrigen Bestandtheile des in Untersuchung befindlichen Braunsteins zu erkennen. 100 Gran davon wurden deshalb mit 500 Gran Salzsäure gekocht, bis alle Entwicklung von Chlor aufhörte und ein sich nicht weiter verändernder oder auflösender Rückstand blieb. Derselbe hatte ein schmutzig weisses Ansehen, und sein Gewicht betrug nach dem Aussüssen und Trocknen 25 Gran; er wurde auf folgende Art geprüft: Ein Theil davon wurde mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse mit destillirtem Wasser gekocht, die Auflösung von dem Unaufgelösten abfiltrirt und mit Salzsäure versetzt; ein entstehender gallertartiger Niederschlag zeigte *Kieselerde* an. Ein anderer Theil des Rückstandes mit concentrirter Schwefelsäure in einer auf einer Seite zugeschmolzenen Glasröhre erwärmt, machte das Glas nicht blind, wodurch die Abwesenheit des sonst gewöhnlich in den Manganerzen vorkommenden Flussspaths dargethan wurde. Ein drittel Theil des Rückstandes wurde mit Wasser gekocht; die abfiltrirte Flüssigkeit trübte sich, als ein Theil davon mit salpetersaurem Baryt und ein anderer Theil mit oxalsaurem Ammoniak versetzt wurde, in beiden Fällen, und liess so das Vorhandenseyn von *schwefelsaurem Kalk* erkennen. Ein vierter Theil des Rückstandes endlich wurde auf Kohle durch das Löthrohr reducirt und mit sehr verdünnter Salzsäure übergossen, worauf in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Gipslösung ein Niederschlag bewirkt und die Anwesenheit von *schwefelsaurem Baryt* dargethan wurde. — Nachdem so die Bestandtheile des Rückstandes erkannt waren, wurde in die mit dem Aussüßwasser vermischte salzsaure Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas

geleitet; es entstand anfänglich kein Niederschlag, beim Erwärmen aber zeigte sich ein geringer gelber Absatz, der auf einem Filtrum gesammelt und auf diesem mit Aetzammoniak übergossen eine Auflösung gab, die, auf einem Uhrglase verdampft, mit kohlen saurem Kalk und Kleesalz *) vermischt, und in einer dünnen Glasröhre erhitzt, den bekannten Anflug von metallischem *Arsenik* gab. Die, von dem durch Schwefelwasserstoffgas erhaltenen Absatze abfiltrirte Flüssigkeit wurde hierauf genau in zwei gleiche Theile getheilt, und der eine mit Schwefelammonium in Ueberschuss versetzt. Es entstand ein grauweißer Niederschlag; dieser wurde in Salzsäure aufgelöst, nachdem er gut ausgesüßt war, und die salzsaure Auflösung auf folgende Art geprüft: a) ein Theil davon wurde mit kaustischer Natronlauge übersättigt, die Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt, wiederum mit Salzsäure neutralisirt und dann mit Aetzammoniak vermischt, worauf ein weißer gelatinöser Niederschlag sich bildete, der *Thonerde* seyn musste; b) ein anderer Theil wurde mit kohlen saurem Ammoniak übersättigt, die Flüssigkeit von dem ebenfalls entstandenen Niederschlage abfiltrirt und das Filtrat mit phosphorsaurem Ammoniak versetzt, wodurch kein Niederschlag erzeugt und also die Abwesenheit von *Magnesia* erwiesen wurde.

So waren denn, da das Eisen nach Versuch 2. schon erkannt war, und hier nicht weiter nachgewiesen werden durfte, alle fremdartigen Stoffe ermittelt, und es konnte nun mit Rücksicht auf diese die Abscheidung des Mangans vor-

*) Diese von Duflos (pharmac. Centralblatt 1837. p. 85) empfohlene Methode zur Reduktion des Schwefelarseniks, zeigte sich mir sehr praktisch, und das saure kleesaurer Kali ersetzte das zu diesem Zwecke von Goebel vorgeschlagene ameisensaure Natron, auch nach mehreren, von mir angestellten Versuchen, ganz vollkommen.

genommen werden. Dazu wurde die nach Abscheidung des Arsens durch Schwefelwasserstoff zurückgesetzte zweite Hälfte der salzsauren Flüssigkeit verwendet, in welcher das Mangan von 50 Gran des zu prüfenden Braunsteins enthalten seyn musste. Dieselbe wurde zuvörderst mit Salpetersäure zur vollkommenen Oxydation des vorhandenen Eisens erhitzt, und dann mit kohlensaurem Kalk in kleinen Stückchen so lange in Berührung gelassen, bis alles Eisen abgeschieden war. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde hierauf durch Aetzammoniak präcipitirt und längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, um die Fällung sämmtlichen Mangans und den Uebergang des Manganoxyduls in Manganoxyd zu bewirken, der gesammelte Niederschlag dann mit ätzender Natronlauge zur Entfernung der mitgefällten Thonerde gekocht und ausgewaschen *). Getrocknet betrug sein Gewicht 29,5 Gran, also in 100 Th. Braunstein 59. Berechnet man diese 59 Manganoxyd auf Manganhy-

*) Dadurch, dass ich die mit Ammoniak übersättigte salzsaure Manganauflösung der Einwirkung der Sonnenstrahlen aussetzte, bewirkte ich eine schnellere Niederschlagung des Mangans und einen rascheren Uebergang des Oxyduls in Oxyd. Ein Theil des gebildeten Oxyds sass aber an den Wänden des Präcipitirgefässes so fest, dass es durch mechanische Mittel nicht zu trennen war, ich musste deshalb den mit Aetznatronlauge ausgewaschenen Ansatz im Glase selbst austrocknen, und die durch Wägung des Glases vor und nach Entfernung des Ansatzes gefundene Menge desselben dem auf dem Filtrum gesammelten Gewichte des Manganoxyd zurechnen. Durch Niederschlagung des Mangans mittelst Aetznatron hätte ich die Thonerde mit Ersparung des Aetzammoniaks zwar auch entfernen können, allein ich fürchtete, dass das Natron Kohlensäure anziehen und eine Fällung von kohlensaurem Kalk bewirken würde.

peroxyd, so ergeben sich nach Hinzufügung des Sauerstoffs, der nöthig ist, um das Oxyd in Hyperoxyd zu verwandeln, 64,93, ein Resultat, dessen Mangel an Uebereinstimmung mit dem früheren darauf hinweist, dass in dem Braunstein das Mangan sich auf verschiedenen Oxydationsstufen befinden kann, und dass aus der Menge von Mangan, die im Braunstein gefunden wird, sich nicht auf die Menge des darin enthaltenen Manganhyperoxyds schliessen lässt, wenn man nicht auch die Sauerstoffmenge ermittelt hat.

Wenn nun aus den hier angestellten Versuchen hervorgeht, dass der geprüfte Braunstein ein sehr unreiner, und ein aus den verschiedenartigsten Stoffen bestehendes Gemenge ist, so ist auch einleuchtend, dass aller im Handel vorkommender gepülverter Braunstein jener mannigfachen Verunreinigungen verdächtig, eigentlich nicht in pharmaceutischen Gebrauch gezogen werden sollte *).

Von den zur Ermittlung des Manganhyperoxydgehaltes im Braunstein angewendeten Methoden scheint die bei Versuch 3. aufgeführte, nach welcher die entbundene Kohlensäure in, mit Aetzammoniak versetzte Chlorbaryumlösung geleitet wird, das genaueste Resultat zu geben, das indessen keinesweges in allen Fällen den Gehalt an reinem Hyperoxyd anzeigt, sondern, wie z. B. bei dem hier geprüften Braunsteine, nach der im Versuch 8. angeführten Ermittlung des Mangangehaltes, nur die Sauerstoffmenge, welche

*) Von dem höchst reellen Handlungshause Lampe, Kaufmann et Comp. in Berlin, habe ich jetzt einen Braunstein in ganzen Stücken von vorzüglicher Güte erhalten. Derselbe enthält; auf die bei Versuch 3. angeführte Art geprüft, 90 pro Cent Manganhyperoxyd.

dem Braunstein entzogen wird, wenn die in ihm enthaltenen höheren Oxydationsstufen des Mangans im Manganoxydul zurückgeführt werden. Der von mir geprüfte Braunstein hat unzweifelhaft nur Manganoxyd enthalten, denn, wenn man das unter 3. erhaltene Resultat von 32,06 Manganhypoxyd so fasst, dass man sagt, 100 Theile des Braunsteins geben so viel Sauerstoff ab, als 32,06 Th. Manganhypoxyd, wenn sie in Manganoxydul übergehen sollen, so findet man, da 1 At. Manganhypoxyd (545,900) 1 At. Sauerstoff (100) entlässt, um in 1 At. Manganoxydul (445,900) verwandelt zu werden, dass 32,06 Manganhypoxyd 5,87 Sauerstoff abgeben müssen. Dies stimmt aber fast ganz genau mit der Menge Sauerstoff, die von den unter 8. gefundenen 59 p. C. Manganoxyd abgegeben werden. 1 Doppelatom Manganoxyd (991,800) giebt nämlich 1 At. Sauerstoff (100) ab, wenn es in 1 Doppelatom Manganoxydul (891,100) übergeht, folglich geben 59 Manganoxyd, in Manganoxydul zurückgeführt, 5,93 Sauerstoff ab. Auch zeugt diese ziemlich genaue Uebereinstimmung für die Genauigkeit der bei Versuch 3. als zweckmässig gerühmten Prüfungsart auf den entlassenen Sauerstoff.

In der Ueberzeugung nun, dass das Mangan wirklich als Oxyd in dem geprüften Braunsteine enthalten gewesen ist, und mit Rücksicht auf die bei den verschiedenen Versuchen, namentlich 2., 4. und 8. geschehenen Ermittlungen, glaube ich die Bestandtheile desselben in 100 Theilen so bestimmen zu können :

Manganoxyd	59	
schwefelsaurer Kalk	}	25
schwefelsaurer Baryt		
Kieselerde		
Eisenoxyd	}	16
Arsenik		
Thonerde		
kohlensaure, salzsaure, und vielleicht auch salpetersaure		
Salze		
<hr/>		100.

Da es übrigens bei Benutzung des Braunsteins zu technischen Zwecken nur darauf ankommt, zu bestimmen, wie viel Sauerstoff er abgibt, und wie viel Chlor er daher aus Salzsäure abscheidet, so wird man der unter 5. angeführten Methode, in so fern solche aus dem entstanden kohlensauren Baryte die Quantität des zur Wirkung Kommenden Sauerstoffs bestimmen lässt, ihren Werth und ihre vorzüglich grosse Genauigkeit gewiss nicht absprechen können. Aber auch die Thomson'sche Methode gewährt, wenn vorher aus dem Braunsteine nur durch verdünnte Salzsäure die kohlensauren Salze entfernt sind, ein in angeführter Beziehung der Wahrheit so nahe kommendes Resultat, dass sie bei ihrer ausserordentlich leichten Ausführbarkeit und in Betracht, dass überhaupt eine haarscharfe Ermittlung des zur Wirkung kommenden Sauerstoffs aus dem Braunstein sehr schwierig ist, mit Recht empfohlen zu werden verdient.