Auf Baumwollsamenöl. Man bereite eine Lösung aus 0·05 *g* Silbernitrat in 10 *g* Alkohol, setze hiezu 2 *g* Äther und 2 Tropfen verdünnte Salpetersäure. Zu dieser in einem Probierrohre befindlichen Mischung werden 5 *g* geschmolzenes Fett zugegeben und gut durchgeschüttelt, dann wird das Probierrohr durch eine Viertelstunde in ein warmes Wasserbad unter öfterem Umschütteln eingehängt und hierauf abkühlen gelassen. Nach einer Stunde darf das als untere Schicht vorhandene Fett keine braune oder schwärzliche Färbung angenommen haben, sondern muß weiß sein, die überstehende Flüssigkeit muß klar und fast farblos erscheinen. *(Probe nach Bechi.)*

Verseifungszahl von 194—197. Nach den Angaben des allgemeinen Teiles mit 2 *g* Fett auszuführen.

Jodzahl von 48—60. Nach den Angaben des allgemeinen Teiles mit 0·5—0·7 *g* Fett bei sechsstündiger Einwirkungsdauer auszuführen.

Balsamum Copaivae.

Aussehen und allgemeine Eigenschaften.

Der natürliche, aus den verwundeten Stämmen ausfließende Balsam. Gelbe bis gelbbraune, klare Flüssigkeit in der Konsistenz eines dickflüssigen fetten Öles, von balsamischem Geruche und bitterlichem, etwas scharfem, kratzendem Geschmacke. Klar löslich in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff. Spezifisches Gewicht 0·94—99.

Reinheitsproben.

Spezifisches Gewicht von 0·94—0·99. Mit einem weithalsigen Piknometer nach den Angaben des allgemeinen Teiles auszuführen.

Auf fettes Öl. Kopaivabalsam muß sich in absolutem Alkohol vollkommen klar lösen. *Fette Öle würden mit Ausnahme von Rizinusöl ungelöst bleiben.*

Auf Terpentinöl, fette Öle, Harz. 5 *g* werden in einem Schälchen auf dem Wasserbade zunächst gelinde erwärmt. Es darf kein Geruch nach Terpentinöl eintreten. Dann läßt man auf dem kochenden Wasserbade längere Zeit stehen, bis der Rückstand in der Hitze ganz dickflüssig geworden ist und alles enthaltene ätherische Öl verdampft ist. Nach dem Abkühlen muß der Rückstand hart, durchsichtig, klar und glänzend sein, die Färbung wechselt je nach dem Balsam. *Fettes Öl, Harz würden den Rückstand weich und klebrig machen, ein trüber Rückstand wäre an sich verdächtig, deutliche, mit dem Mikroskope erkennbare Kristalle würden auf Gurjunbalsam hinweisen.*

Auf Gurjunbalsam. In einem trockenen Probierrohre übergießt man 3 *g* Balsam mit 2 *cm*³ Petroläther. Unter Umschütteln muß klare Lösung eintreten. *Gurjunbalsam würde sich stark trübe lösen.* Fügt man dann in kleinen Mengen unter Umschütteln weiter Petroläther zu, so muß Fällung in weißen, einzelnen Flocken eintreten, es darf kein voluminöser, dicker Niederschlag ausfallen. *Letzteres Verhalten weist auf Gurjunbalsam.*

Man löst 5 Tropfen Balsam in 15 *cm*³ konzentrierter Essigsäure und tropft unter Umrühren 5 Tropfen konzentrierter Salpetersäure zu. Innerhalb einer Stunde darf keine rosenrote Färbung eingetreten sein.

Auf Fichtenharz, Kolophonium. In einem Probierrohre werden 3 *g* Balsam mit 1 *cm*³ Ammoniak durch sanftes Schwenken, nicht unter Durchschütteln, wobei Luft eingemengt würde, gemischt. Die Lösung soll klar sein, und auch klar bleiben, wenn ein zweiter und dritter Kubikzentimeter Ammoniak zugemischt wird. *Eintretendes Gelatinieren würde einen Gehalt an Kolophonium anzeigen.*

Balsamum Peruvianum.

Aussehen und allgemeine Eigenschaften.

Sirupdicke, zähe, fettig anzufühlende, nicht klebrige Flüssigkeit von schwarzbrauner, in dünnen Schichten rotbrauner Farbe. Der Balsam ist klar und in dünner Schicht durchsichtig, von saurer Reaktion, trocknet an der Luft nicht aus und besitzt angenehmen, vanilleartigen und etwas empyreumatischen Geruch und bitterlichen, etwas kratzenden Geschmack. Spezifisches Gewicht 1·14—1·16.

Reinheitsproben.

Spezifisches Gewicht von 1·14—1·16. Mit einem weithalsigen Piknometer nach den Angaben des allgemeinen Teiles zu bestimmen. *Beimengung von Alkohol, fetten Ölen, ätherischen Ölen, Kopaivabalsam setzt das spezifische Gewicht herunter.*

Auf fettes Öl. Der Balsam muß mit dem gleichen Gewichte 90% Alkohol eine klare Lösung geben. *Fette Öle, mit Ausnahme von Rizinusöl, sind in Alkohol von 90% so gut wie unlöslich. Die Balsamlösung wird auf weiteren Zusatz von Alkohol trübe.*

Auf ätherisches Öl. Wird eine kleine Menge Öl der Destillation mit Wasser unterworfen, am besten derart, daß man durch ein siedendes Gemenge von Wasser und Balsam einen in einem entsprechenden Apparat entwickelten Dampfstrahl durchblasen läßt, so darf das Destillat, besonders in den ersten Anteilen, kein ätherisches Öl in aufschwimmenden Tröpfchen aufweisen.

Auf Alkoholgehalt. Schüttelt man in einem graduierten Röhrchen gleiche Volumina Balsam und Wasser, so darf sich das Volumen des Balsams nicht verringern. *Alkohol ginge in das Wasser.*

Auf Verfälschungen überhaupt, besonders Rizinusöl. 2 *g* Balsam müssen sich in 10 *g* Chloralhydratlösung (6 *g* + 4 *g* H_2O) klar lösen. *Rizinusöl bliebe ungelöst und würde durch Fettröpfchen erkannt werden.*

Auf Kolophonium, Styrax, Kopaivabalsam, Rizinusöl, Gurjunbalsam. 3 *g* Balsam müssen beim Durchrühren in einem kleinen Becherglase 1 *g* Schwefelkohlenstoff ohne Trübung aufnehmen. Rührt man weitere 8 *g* unter partienweisem Zusatz ein, so muß Abscheidung von braunschwarzem Harz erfolgen. *Styrax, Kolophonium, Kopaivabalsam, Rizinusöl sind in Schwefelkohlenstoff löslich und würden als Verunreinigungen eine bedeutende Verminderung der Harzausscheidung zur Folge haben. Guter Balsam scheidet 11—16% Harz ab. Wäre die Harzausscheidung erheblich größer als 16%, so würde dies auf beigemengte, in Schwefelkohlenstoff sehr wenig lösliche Benzoë weisen.* Der vom Harz abgegossene klare, gelbbraun gefärbte Schwefelkohlenstoff darf nicht fluoreszieren. *(Gurjunbalsam, eventuell Kopaivabalsam.)*

Auf Terpentin, Styrax, Kopaivabalsam. Man schüttelt 2 *g* Balsam mit 8 *g* Benzin bei gewöhnlicher Temperatur gut durch und filtriert die Lösung von dem zurückbleibenden harzigen, schmierigen Rückstand durch Baumwolle ab. Die Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen, worauf ein gelbliches Öl zurückbleibt. Wird dieses auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, so darf es weder nach Terpentin, noch nach Styrax oder Kopaivabalsam riechen, sondern muß angenehm vanilleartigen Geruch besitzen. *Der Petroläther entzieht das Cinnamein. (Vgl. später.)*

Gehalt an Cinnamein und Feststellung der Verseifungszahl desselben. *Die Pharmakopöe läßt genau 5 g Balsam abwägen, die erhaltene Cinnameinmenge soll mindestens 1·4 g, oder mindestens 56% betragen. Da ein genaues Einwägen*

in einen Scheidetrichter schwer durchführbar ist, wird man besser 5—6 g durch Zurückwägen abmessen und umrechnen. In einen Scheidetrichter werden aus einem tarierten, mit etwas Balsam gefüllten kleinen Becherglase 5—6 *g* Balsam eingegossen, die Menge wird durch Zurückwägen genau bestimmt. Dazu fügt man je 10 *cm*³ Wasser und Kalilauge, ferner aus einem Meßkolben genau 100 *cm*³ Äther, der auf 15° temperiert ist, und schüttelt den gut verschlossenen Scheidetrichter durch 4—5 Minuten anhaltend. Nach längerem Absitzen läßt man die wässrige Schicht nach unten abfließen, gießt die Ätherlösung in ein Kölbchen ab, das man verschlossen in 15° warmes Wasser einstellt. Inzwischen wurde ein getrockneter, ungefähr 100 *cm*³ fassender Kolben genau tariert. In diesen läßt man mit einer Pipette 50 *cm*³ der klaren Ätherlösung einfließen, destilliert den Äther ab und trocknet bei 100° zur Gewichtskonstanz. Die so ermittelte Menge des Cinnameins muß mindestens 28% des eingewogenen Balsams betragen, oder, da von 100 *cm*³ Ätherlösung 50 *cm*³ genommen wurden, ist der Mindestgehalt des Balsams an Cinnamein mit 56 Prozenten festgesetzt. *Das Cinnamein ist ein Gemenge von Benzoësäure- und Zimtsäurebenzylester, vorwiegend ist der Benzoësäureester, doch wechselt der Gehalt. Die vorhandenen freien Säuren gehen, an Alkali gebunden, nicht in die ätherische Lösung.* Die so erhaltene, dem Gewichte nach bestimmte Menge Cinnamein wird dann mit alkoholischer Kalilauge in demselben Kolben auf die nämliche Weise, wie dies bei fetten Ölen geschieht, verseift. Die erhaltene Verseifungszahl, auf das gewogene Cinnamein bezogen, betrage 236.

Balsamum Styrax liquidus.

Aussehen und allgemeine Eigenschaften.

Der durch Auskochen und Auspressen der Baumrinde erhaltene Balsam ist eine halbflüssige, zähe, klebrige Masse von graubrauner Farbe, eigentümlichem starken Geruche und aromatischem bitterlichen Geschmacke. In Wasser sinkt der Balsam unter, mit wenig Wasser gemengt, entsteht eine trübe Emulsion. *Der Balsam entsteht im Holze.*

Der gereinigte Balsam ist aus dem rohen Balsam zu bereiten, indem man auf dem Wasserbade das beigemengte Wasser möglichst entfernt, zur noch warmen Masse die gleiche Gewichtsmenge starken Alkohol zusetzt, durchrührt und durch Anwärmen die Lösung beschleunigt, filtriert und den Alkohol wieder abdampft.

Der gereinigte Styrax stellt eine braune, in dünner Schicht durchsichtige Masse von der Konsistenz eines dicken Extraktes dar, und ist klar löslich in dem gleichen Gewichte Alkohol, ferner in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, unlöslich in Petroläther.

Identität.

Wird eine kleine Menge auf die bei Acidum benzoicum (Zimtsäurenachweis), geschilderte Art mit Permanganatlösung unter Umschütteln behandelt, so muß intensiver Geruch nach Bittermandelöl auftreten. *Der Styrax enthält neben Harz Zimtsäureäther, die Zimtsäure wird zu Benzaldehyd aboxydiert, welches den Geruch liefert.*

Gehaltsbestimmung des rohen Styrax an gereinigtem Styrax. In eine tarierte Schale wägt man 10—12 *g* rohen Styrax genau ein, läßt auf dem Wasserbade mindestens 2 Stunden lang zum Verdampfen des beigemengten Wassers stehen, ermittelt das Gewicht des Abdampfrückstandes und setzt das gleiche Gewicht möglichst konzentrierten Alkohol zu dem wieder angewärmten Balsam

zu. Dann bringt man den Balsam unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade möglichst in Lösung, filtriert durch ein trockenes Filter in eine tarierte Schale, wäscht die erste Schale und Filter mit etwas heißem Alkohol nach und verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade zur Gewichtskonstanz. Die so erhaltene Menge des gereinigten Styrax muß mindestens 65% des eingewogenen rohen Styrax betragen. *Neben ungefähr 30% Wasser enthält der rohe Styrax noch mechanische Beimengungen, Holz, Sand.*

Gehalt des rohen Styrax an alkoholunlöslichen, hauptsächlich mechanischen Beimengungen. 10—12 *g* roher Styrax werden in einen 150—200 *cm*³ fassenden Kolben eingewogen und mit Alkohol von 95% am Rückflußkühler ausgekocht, wobei man durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter dekantiert und das Auskochen mit neuen Mengen Alkohol solange fortsetzt, bis einige auf einem Uhrglase verdampfte Tropfen des Filtrates keinen Rückstand hinterlassen. Dann wird der im Kolben verbliebene Rest mit Alkohol auf das Filter gespült, dieses samt Inhalt bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Die auf dem Filter gesammelten Beimengungen dürfen nicht mehr als 2·5% des eingewogenen rohen Styrax betragen. *(Holz, Sand.)*

Aschengehalt im gereinigten Styrax nicht über 0·5%. Nach den Angaben des allgemeinen Teiles mit ungefähr 10 *g* auszuführen. *Vorerst ist das Wasser abzudampfen, dann wird sehr vorsichtig unter dem Abzuge verascht.*

Balsamum Terebinthina.

Aussehen und allgemeine Eigenschaften.

Der natürliche, aus den verwundeten Baumstämmen ausfließende Balsam, eine halbflüssige, körnig-trübe, zähe, klebrige, weißliche oder gelbliche Masse, welche 70—80% Harz und 30—15% ätherisches Öl enthält. Der Geruch ist stark und eigenartig, der Geschmack bitter und reizend. Bei langem Stehen tritt Trennung in obere, klare, durchsichtige, bernsteingelbe Schicht ein *(Terpentinöl)*, als Bodensatz ist eine körnige, weiße Masse vorhanden. *(Abietinsäure.)* Wird 1 Teil in 5 Teilen Weingeist gelöst, so rötet die klare Lösung ein eingetauchtes, mit Wasser befeuchtetes blaues Lackmuspapier. *(Die vorhandenen freien Harzsäuren.)*

Prüfung auf mechanische Verunreinigungen und Wassergehalt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade in einem Glasschälchen muß eine völlig klare Schmelze entstehen, welche keinen Bodensatz aufweisen darf und frei von Wassertröpfchen sein muß, die sich beim Stehen am Boden sammeln würden.

Balsamum Tolutanum.

Aussehen und allgemeine Eigenschaften.

Harzige, feste, mikrokristallinische Masse von rotbrauner Farbe, zerreiblich und ein gelbliches Pulver liefernd, in der Wärme erweichend, von sehr angenehmem, an Perubalsam erinnerndem Geruche und aromatischem, saurem, ein wenig kratzendem Geschmacke. Löslich in Weingeist, Chloroform, Kalilauge, wenig löslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

Identität.

Wird 1 *g* Balsam in zerriebenem Zustande in einem Kölbchen mit 10 *cm*³ Kalkwasser einige Minuten lang gekocht und heiß abfiltriert, so ist das Filtrat gelblich gefärbt. Auf Zusatz von Salzsäure zum heißen Filtrat tritt Entfärbung ein, beim Abkühlen scheiden sich weiße Kristalle ab. *Die als*

Ester vorhandene Zimt- und Benzoësäure wird verseift und geht als Kalksalz in Lösung. Zugleich löst sich eine kleine Menge Farbstoff. Beim Ansäuern des Filtrates werden die Säuren frei gemacht, bleiben aber in der heißen Flüssigkeit zuerst gelöst und scheiden sich erst beim Erkalten ab.

Die Lösung in Alkohol muß klar sein *(zugleich Prüfung auf mechanische Verunreinigungen)* und blaues Lackmuspapier röten. *(Ein Teil der Zimt- und Benzoësäure muß frei vorhanden sein.)*

Reinheitsprobe.

Auf Kolophonium. Wird zerriebener Balsam mit Schwefelkohlenstoff längere Zeit am Rückflußkühler gekocht, so darf der Schwefelkohlenstoff nur eine schwache Färbung annehmen, nach dem Abfiltrieren und Verdampfen des Schwefelkohlenstoffes soll nur ein geringer, nach Tolubalsam riechender Rückstand hinterbleiben. *Kolophonium ist in Schwefelkohlenstoff leicht löslich, Tolubalsam nur wenig. Der Geruch des Rückstandes ist entscheidend.*

Bismuthum subgallicum.

Wismutsubgallat, Dermatol, $C_6 H_2 1, 2, 3 (OH)_3 5 [COO (Bi O)] + H_2 O$. Mol.-Gew. 411·556.

Aussehen und allgemeine Eigenschaften.

Schwefelgelbes, amorphes, schweres Pulver, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, Weingeist und Äther.

Identität.

Wird eine kleine Menge in einem Porzellantiegel erhitzt, so verkohlt das Präparat ohne zu schmelzen und hinterläßt nach Verbrennen der Kohle einen gelben Rückstand. *Nach dem Verbrennen des organischen Anteiles bleibt gelbes Wismutoxyd $Bi_2 O_3$ zurück. Platingeräte dürfen nicht verwendet werden.*

Übergießt man 0·1 *g* in einem Probierrohre mit 10 *cm*³ Schwefelwasserstoffwasser, so scheidet sich braunschwarzes Wismutsulfid ab. *Die Zersetzung wird durch schwaches Erwärmen beschleunigt.* Die frei gemachte Gallussäure geht in Lösung. Filtriert man ab und verjagt den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Kochen, so wird das blanke, eventuell nochmals filtrierte Filtrat auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid blauschwarz gefärbt. $2 [(C_6 H_2) (OH)_3 COO (Bi O)] + 3 H_2 S = Bi_2 S_3 + 2 (C_6 H_2) (OH)_3 CO OH + 2 H_2 O$, *die im Filtrat befindliche Gallussäure gibt die Eisenchloridreaktion.*

Schüttelt man eine kleine Menge mit Eisenchloridlösung, so färbt sich diese nach längerem Stehen blau. *(Eisenchloridreaktion der Gallussäure, doch tritt dieselbe infolge sehr langsamer Umsetzung erst nach langer Zeit ein.)*

Reinheitsproben.

Auf Wismutsalze fremder Säuren, freies Wismutoxyd. Werden 0·2—0·3 *g* mit 10 *cm*³ einer Natriumkarbonatlösung 1 = 10 übergossen und unter Umschwenken erwärmt, so muß vollständige Lösung zu einer klaren, gelben Flüssigkeit eintreten, welche beim längeren Stehen an der Luft unter Rotfärbung einen dunkleren Stich annimmt. *Das Salz der Gallussäure ist infolge der freien Hydroxylgruppen der Gallussäure in Natriumkarbonatlösung löslich, während Salze anderer Säuren unlöslich wären. Die rötliche Verfärbung und das Dunklerwerden wird durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes auf die der Pyrogallussäure nahestehende Gallussäure verursacht.*

Auf freie Gallussäure und freie Säuren überhaupt. Werden 0·5 *g* mit 5 *cm*³ Wasser gut durchgeschüttelt und abfiltriert, so darf im Filtrate keine saure Reaktion gegen Lackmus kenntlich sein. Wird 1 *g* mit 10 *cm*³ Weingeist kurze

Zeit durchgeschüttelt und sofort durch ein bereitstehendes Filter abfiltriert, so darf das Filtrat nach dem Verdampfen in einem blanken Glasschälchen höchstens Spuren eines Rückstandes hinterlassen. *Gallussäure geht aus dem Salze in Spuren in den Alkohol, ein erheblicher Rückstand würde aber auf freie, beigemengte Gallussäure schließen lassen.*

Auf Salpetersäure. 0·2 *g* werden in einem Probierrohre mit 1 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure übergossen und durchgeschüttelt, wobei zum Teil Lösung eintritt. Wird darüber unter Schrägehalten des Probierrohres und Herabfließenlassen an der Wand eine Ferrosulfatlösung geschichtet, so darf bei längerem Stehen an der Berührungszone der beiden Flüssigkeitsschichten kein brauner Ring entstehen. *Salpetersäure würde durch die Schwefelsäure frei gemacht und durch Ferrosulfat zu Stickoxyd reduziert werden, welches mit überschüssigem Ferrosulfat eine braune Verbindung liefert.*

Gehalt an Wismutoxyd. 1 *g* wird in einen vorher geglühten und gewogenen Porzellantiegel genau eingewogen und unter anfänglich sehr vorsichtigem Erhitzen mit kleiner Flamme und langsamem Steigern der Hitze verbrannt, bis sich der aus Wismut, Wismutoxyd und Kohle bestehende Rückstand nicht mehr verändert. Nach dem Erkalten wird soviel konzentrierte Salpetersäure zugefügt, daß Lösung eintritt, der Tiegel auf dem Wasserbade bis zum vollständigen Abdampfen der Salpetersäure erwärmt und dann neuerdings, anfänglich vorsichtig, unter langsam gesteigerter Hitze, bis zur dunklen Rotglut erhitzt. Das Glühen wird nötigenfalls wiederholt, bis Gewichtskonstanz eintritt. Der Glührückstand von Wismutoxyd aus 1 *g* soll 0·53—0·55 *g* wiegen, entsprechend einem Gehalt von 53—55% Bi_2O_3. *Das Glühen darf nur in einem Porzellantiegel vorgenommen werden, Platin würde durch Bildung einer Legierung mit reduziertem Wismutmetall durchschmelzen. Beim Veraschen darf kein spritzendes Verglimmen beobachtet werden, dies würde auf Nitratgehalt hinweisen. Entsprechend der Formel sollte der theoretische Glührückstand von Bi_2O_3 56·5% betragen, es ist darauf Rücksicht genommen, daß auch bei gleichartiger Darstellung nicht immer Präparate von konstanter Zusammensetzung erhalten werden.*

Auf Schwefelsäure. Das von der Bestimmung des Wismutgehaltes erhaltene Oxyd wird aus dem Tiegel gekratzt, feinst gepulvert, in 7—8 *cm*³ Salpetersäure unter anhaltendem Kochen gelöst, die Lösung wird auf 25 *cm*³ verdünnt. Je 5 *cm*³ der Lösung werden zu den folgenden Proben verwendet. *Sollte beim Verdünnen Trübung durch Bildung von basischem Salz eintreten, so ist diese durch einige Tropfen Salpetersäure zu beheben.* 5 *cm*³ dürfen auf Zusatz von 1 *cm*³ Bariumnitratlösung nach einigem Stehen keine Trübung durch Bariumsulfat aufweisen.

Auf Salzsäure. Wie bei Schwefelsäure mit Silbernitrat zu prüfen. *(Chlorsilber.)*

Auf Bleigehalt. 5 *cm*³ der salpetersauren Lösung werden neuerdings mit etwas Salpetersäure angesäuert und mit 10 *cm*³ verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei keine weiße Trübung durch Bleisulfat entstehen darf. *Erwärmen ist bei dieser Probe strenge zu vermeiden.*

Auf Kupfer. 5 *cm*³ der salpetersauren Lösung werden mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt und, falls nötig, mit etwas Wasser verdünnt. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen basischen Wismutnitrates muß das Filtrat beim Betrachten gegen weißen Untergrund durch die Länge des Probierrohres vollständig farblos sein, und darf nicht den geringsten blauen Stich zeigen. *(Kupfer als Cuprammoniumsalz.)*

Auf Beimengung von Erdalkali und Alkalisalzen. Der Rest der salpetersauren Lösung wird mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser versetzt,

bis vollständige Ausfällung des Wismuts als Sulfid eingetreten ist. Man prüfe, ob nach dem Abfiltrieren Zusatz eines Tropfens Schwefelwasserstoffwasser noch Schwärzung hervorbringt. Das Filtrat wird zum Verjagen des Schwefelwasserstoffes aufgekocht, neuerdings von dem durch die Salpetersäure abgeschiedenen Schwefel abfiltriert und dann in einem blanken Glasschälchen verdampft. Es dürfen höchstens Spuren eines Rückstandes hinterbleiben. *Besser wird Schwefelwasserstoff gasförmig eingeleitet.*

Auf Arsen. 1 *g* wird wie bei Bestimmung des Glührückstandes verbrannt, mit Salpetersäure abgeraucht und geglüht, bis die Entwicklung von roten Dämpfen des Stickstoffdioxydes aufgehört hat. Dann wird der Tiegelinhalt von Wismutoxyd herausgekratzt, feinst zerrieben und in 2—3 cm^3 konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten setzt man die doppelte Menge Zinnchlorürlösung zu, mischt durch und läßt 1 Stunde stehen. Es darf dann beim Vergleiche mit unversetzter Zinnchlorürlösung keine Spur einer dunkleren Färbung eingetreten sein. $As_2 O_3 + 3 Sn Cl_2 + 6 H Cl = As_2 + 3 Sn Cl_4 + 3 H_2 O$. *Das ausgeschiedene metallische Arsen erzeugt Dunkelfärbung.*

Bismuthum subnitricum.

Basisches Wismutnitrat, ein Gemenge von $Bi O (NO_3)$, $Bi (OH)_2 NO_3$ und $Bi_2 O_2 (OH) (NO_3)$ in wechselndem Verhältnis.

Aussehen und allgemeine Eigenschaften.

Weißes, kristallinisches Pulver, welches befeuchtetes blaues Lackmuspapier rötet.

Identität.

Wird 1 *g* in einem trockenen Probierrohre zuerst sehr vorsichtig über der Flamme erhitzt, so entwickeln sich Wasserdämpfe, die an den kalten Teilen einen Beschlag bilden. $Bi (OH)_2 NO_3 = Bi O (NO_3) + H_2 O$. Beim stärkeren Erhitzen entwickeln sich rotbraune Dämpfe von Stickstoffdioxyd und die Farbe des Glührückstandes geht in Gelb über. *(Die Farbe des Wismutoxydes.* $2 Bi O (NO_3) = Bi_2 O_3 + 2 NO_2 + O$.*)*

Reinheitsproben.

Auf Ammoniak. 1 *g* wird in einem Probierrohre mit ungefähr 10 cm^3 Natronlauge übergossen und erwärmt. Die Wasserdämpfe dürfen nicht nach Ammoniak riechen und rotes feuchtes Lackmuspapier nicht bläuen. *Das Präparat kann Ammoniak enthalten, falls zur Darstellung Ammoniak oder Ammoniumkarbonat verwendet wurde. Auch durch Liegen an der Luft kann Ammoniak angezogen werden.*

Auf Halogengehalt und Schwefelsäure. Je 0·5 *g* werden in zwei Probierrohren mit 5 cm^3 verdünnter Salpetersäure gelöst. Die Lösungen müssen klar und farblos sein. Wird eine Lösung mit 0·5 cm^3 Silbernitratlösung versetzt, so darf nach längerem Stehen beim Betrachten gegen schwarzen Hintergrund durch die Länge des Rohres höchstens Opaleszenz durch Chlorsilber, keinesfalls aber eine deutliche Trübung bemerkt werden. *(Chlor in Form von $Bi O Cl$.)* Die andere Lösung wird mit 0·5 cm^3 einer auf das Doppelte mit Wasser verdünnten Bariumnitratlösung versetzt. Es darf bei längerem Stehen keine Trübung durch Bariumsulfat eintreten. *Das Verdünnen der Bariumlösung ist nötig, da Bariumnitrat in Salpetersäure schwer löslich ist. Sollte ein Niederschlag eintreten, so erwärme man, Bariumsulfat bleibt ungelöst, ausgefallenes Bariumnitrat geht wieder in Lösung.*

Auf Karbonate, Blei und Kupfer. In einem geräumigen Probierrohre werden 0·5 *g* mit 25 *cm*³ verdünnter Schwefelsäure übergossen und durch Schütteln, keinesfalls unter Erwärmen, in Lösung gebracht. Hiebei darf keine Gasentwicklung eintreten. *(Kohlensäure aus Karbonaten des Calcium, Magnesium, Wismut.)* Innerhalb 10—15 Minuten soll klare und vollständige Lösung erfolgen. *Weißer, unlöslicher Rückstand wäre Bleisulfat. Erwärmen hätte die gegenteilige Wirkung, indem schon in Lösung gegangenes Wismutsalz wieder als basisches Sulfat ausgefällt würde.* Wird dann ein Teil der Lösung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt, so scheidet sich das Wismut in Flocken als Metahydrat $BiO(OH)$ ab. Filtriert man von dem Niederschlage ab, so darf das Filtrat keinen blauen Stich zeigen, sondern muß gegen weißen Hintergrund betrachtet, völlig farblos erscheinen. *(Kupfer als blaues Cuprammoniumsulfat.)*

Auf Schwermetalle der Eisengruppe, Alkalien und alkalische Erden. 0·5 *g* werden in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoffwasser im Überschusse gefällt, oder besser, da eine ziemlich bedeutende Menge Schwefelwasserstoff nötig ist, durch Einleiten mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Von dem braunschwarzen Wismutsulfid Bi_2S_3 wird abfiltriert und das klare Filtrat durch einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser auf vollständige Ausfällung geprüft, eventuell nochmals gefällt. Das Filtrat wird einige Zeit auf dem Drahtnetz zum Austreiben des Schwefelwasserstoffes gekocht und dann, eventuell nach Abfiltrieren von einer Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel, in einer Schale auf dem Wasserbade eingedampft, wobei kein wägbarer Rückstand hinterbleiben darf. *Alle durch Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung nicht fällbare Verunreinigungen werden so erkannt.*

Bestimmung des Glührückstandes und Prüfung auf Arsen, Tellur, Selen in demselben. In einem ausgeglühten und gewogenen Porzellantiegel wird 1 *g* genau eingewogen und geglüht, bis alle Salpetersäure ausgeglüht ist und Gewichtskonstanz erreicht wurde. Das Gewicht des zurückgebliebenen Wismutoxydes soll nicht unter 0·78 *g* und nicht über 0·82 *g* betragen. Der Glührückstand wird mit einem Glasstabe in eine Reibschale herausgekratzt und möglichst fein zerrieben, in ein Probierrohr gebracht und in 3—5 *cm*³ konzentrierter Salzsäure eventuell unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten setzt man die doppelte Menge Zinnchlorürlösung zu und läßt durch 1 Stunde stehen. Wird dann mit einer ebenso mit Wasser verdünnten Zinnchlorürlösung gegen weißen Hintergrund verglichen, so darf keine dunklere Färbung von ausgeschiedenem metallischen Arsen oder schwarzem metallischem Tellur, noch ein roter Niederschlag von Selen bemerkbar sein. $As_2O_3 + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = As_2 + 3\,SnCl_4 + 3\,H_2O$. $TeO_2 + 2\,SnCl_2 + 4\,HCl = Te_2 + 2\,SnCl_4 + 2\,H_2O$, *ebenso reagiert Se.*

Bismuthum subsalicylicum.

Wismutsubsalicylat, $C_6H_4\,1\,(OH)\,2\,(COO\,.\,BiO)$. Mol.-Gew. 361·55.

Aussehen und allgemeine Eigenschaften.

Weißes, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver. In Wasser und Weingeist fast unlöslich.

Identität.

Wird eine kleine Menge in einem Porzellantiegel erhitzt, so verkohlt das Präparat ohne zu schmelzen und hinterläßt nach Verbrennen der Kohle einen gelben Rückstand von Wismutoxyd.

Werden 0·5 *g* mit einer Eisenchloridlösung 1 = 20 übergossen, so tritt violette Färbung derselben ein. *(Salicylsäurereaktion.)*

Werden 0·5 *g* mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen, so färbt sich das Präparat infolge Umsetzung zu Wismutsulfid schwarzbraun.

Reinheitsproben.

Auf freie Salicylsäure. Werden 0·5 *g* mit 5 *cm*³ Wasser kurze Zeit kräftig durchgeschüttelt und sofort durch ein bereit gestelltes Filter abfiltriert, so darf das Filtrat eingetauchtes blaues Lackmuspapier nicht sofort röten. *Bei längerer Einwirkung wird unter Übergang in ein stärker basisches Salz etwas Salicylsäure abgespalten.*

Gehalt an Wismutoxyd. Wie bei Bismuthum subgallicum zu bestimmen. Der Gehalt an Wismutoxyd muß mindestens 63% betragen. *Aus der Formel berechnet sich ein Gehalt von 64·3% Wismutoxyd, es ist auf einen geringen Feuchtigkeitsgehalt Rücksicht genommen.*

Auf Schwefelsäure, Salzsäure, Blei, Kupfer, Erdalkali und Alkalimetalle mit dem bei der Gehaltsprobe auf Wismutoxyd erhaltenen Glührückstand nach den Angaben bei Bismuthum subgallicum auszuführen.

Auf Arsen. 1 *g* wird mit 3 *cm*³ Zinnchlorürlösung unter Umschütteln gemengt und 1 Stunde stehen gelassen. Es darf dann beim Betrachten gegen weißen Hintergrund keine Spur einer dunkleren Färbung bemerkbar sein. $As_2O_3 + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = As_2 + 3\,SnCl_4 + 3\,H_2O$.

Auf Salpetersäure. 0·5 *g* werden in einem Probierrohre mit 5 *cm*³ Natronlauge übergossen, hiezu setzt man ein Gemenge von je 0·5 *g* Zinkpulver und Eisenpulver und erwärmt, bis die auftretende Gasentwicklung von selbst vor sich geht. Das entweichende Wasserstoffgas darf nicht nach Ammoniak riechen und feuchtes rotes Lackmuspapier nicht bläuen. *Der entwickelte Wasserstoff reduziert Salpetersäure zu Ammoniak, welches aus der heißen Lauge entweicht. Bei der Prüfung mit Lackmuspapier achte man, daß nicht verspritzte Tropfen eine alkalische Reaktion des Dampfes vortäuschen.*

Bolus alba.

Weißer Ton, wasserhältiges Aluminiumsilikat.

Aussehen und allgemeine Eigenschaften.

Weiße, undurchsichtige, zerreibliche Masse, welche beim Befeuchten zähe wird, und durch Wasser, ohne in Lösung zu gehen, langsam in ein Pulver zerfällt.

Reinheitsproben.

Auf Karbonatbeimengung. Eine kleine Menge darf mit verdünnter Salzsäure übergossen nicht aufbrausen. *(Calciumkarbonat.)*

Auf Sandgehalt. 5 *g* werden in einer Reibschale mit etwas Wasser feinst angerieben und mit 300 *cm*³ Wasser in ein Becherglas gespült. Dann rührt man gut um, läßt zum Absitzen ½—1 Minute ruhig stehen und dekantiert vom Bodensatz. Dieser darf beim Tasten mit einem Glasstabe nicht durch Anwesenheit von Sand ein knirschendes Geräusch erzeugen.

Bulbus Scillae.

Extraktgehalt mindestens 46%. Mit Alkohol von 70% nach der für die Extraktbestimmung mittels Alkohol im allgemeinen Teile gegebenen Anweisung zu bestimmen.

Aschengehalt höchstens 8%. Nach den Angaben des allgemeinen Teiles mit 3—4 *g* der zerkleinerten Droge auszuführen. Die Asche besitzt graubraune Färbung.

Calcium carbonicum praecipitatum.

Calciumkarbonat, $CaCO_3$. Mol.-Gew. 100·1.

Aussehen und allgemeine Eigenschaften.

Weißes, sehr feines, kristallinisches Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist.

Identität.

Wird eine kleine Menge mit verdünnter Essigsäure übergossen, so erfolgt Lösung unter Aufbrausen infolge Kohlensäureentwicklung. Wird zur Lösung oxalsaures Ammonium zugefügt, so entsteht ein weißer Niederschlag von oxalsaurem Kalk. *Oxalsaurer Kalk $CaC_2O_4 + H_2O$ ist in Essigsäure unlöslich, aber in Mineralsäuren, Salzsäure, Salpetersäure löslich.*

Reinheitsproben.

Auf Natriumkarbonatgehalt. 1 *g* wird in einem Kolben mit 50 *cm*³ vorher gut ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser durch einige Zeit geschüttelt und dann unter Dekantieren abfiltriert. Das Filtrat darf rotes Lackmuspapier nicht bläuen und in einem blanken Glasschälchen am Wasserbade eingedampft, höchstens unmerkliche Spuren eines Rückstandes hinterlassen. *Calciumkarbonat ist in kohlensäurefreiem Wasser äußerst schwer löslich 1:27.000, kohlensäurehältiges Wasser löst hingegen reichliche Mengen unter Bildung von Bikarbonat Deswegen ist Wasser zum Schütteln zu verwenden, welches durch Kochen von Kohlensäure befreit wurde. Das Calciumbikarbonat würde beim Verdampfen als Karbonat zurückbleiben und Natriumkarbonat vortäuschen. Bei richtiger Ausführung kann nur Natriumkarbonat in Lösung gehen, welches alkalisch reagiert und als Abdampfrückstand hinterbleibt.*

Auf Beimengung unlöslicher Verunreinigungen, Gips etc. Das von der früheren Probe im Kölbchen verbliebene Calciumkarbonat wird mit 4 *cm*³ verdünnter Essigsäure und etwas Wasser versetzt und zum Sieden erhitzt. Hiebei muß völlige Lösung eintreten. Man erhält einige Zeit im lebhaften Sieden, um alle Kohlensäure auszutreiben und füllt dann auf ein Volumen von 50 *cm*³ auf.

Auf Schwefelsäure. 10 *cm*³ der so hergestellten Lösung dürfen auf Zusatz von 1 *cm*³ Bariumnitratlösung nicht sofort durch ausfallendes Bariumsulfat getrübt werden. *Spuren sind erlaubt.*

Auf Salzsäure. Werden 10 *cm*³ mit 10—15 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, so darf die Lösung innerhalb 5 Minuten durch ausfallendes Chlorsilber höchstens opalisierend getrübt werden.

Auf Eisen- und Aluminiumsalze. 10 *cm*³ werden mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Innerhalb 5—10 Minuten darf beim Durchsehen durch die Länge des Probierrohres weder eine weiße noch eine gefärbte Trübung bemerkbar werden. *Eisenhydroxyd fällt in rotbraunen Flocken, Aluminiumhydroxyd in weißen Flocken. Bei längerem Stehen kann durch Kohlensäure aus der Luft Trübung eintreten.*

Auf Magnesiumsalze. Die früher hergestellte Lösung 1 = 50 muß zu dieser Prüfung völlig kohlensäurefrei sein, wäre sie einige Zeit seit der Bereitung gestanden, so ist sie neuerdings auszukochen und nach dem Erkalten