

Organische Präparate.

Acetanilid.
 $C^6H^5.NH.COCH^3$.

a. Darstellung des Nitrobenzols.

- 30 g Benzol.
60 g konz. Salpetersäure (1,4).
80 g konz. Schwefelsäure.

Man giebt das Benzol in einen 400 cc fassenden Kolben und lässt das erkaltete Säuregemisch unter fortwährendem Schütteln und Kühlen in kleinen Mengen allmählich zufließen. Ist alles eingetragen, so erwärmt man zur Vollendung der Umsetzung noch $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbad. Das Ganze wird in einen Scheidetrichter zu ca. 1 Liter Wasser gegossen, durchgeschüttelt und nach dem Absitzen das Nitrobenzol getrennt. Dies wird mit geglühter Potasche getrocknet und fraktioniert. Siedepunkt 206° .

b. Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin.

- 25 g Nitrobenzol.
55 g Zinn.

Ca. 200 g rohe Salzsäure (1,166 sp. G.).

Das Nitrobenzol wird in einem Rundkolben von 1 bis $1\frac{1}{2}$ l Inhalt mit dem granulierten Zinn versetzt und nun die Salzsäure unter fortwährendem Umschwenken und zeitweiligem Kühlen des Kolbens eingetragen. Ist der Geruch nach Nitrobenzol fast verschwunden, so treibt man zunächst im Wasserdampfstrom die letzten Reste desselben aus der sauren Lösung ab, macht nun die Lösung zur Zersetzung des Anilinzinndoppelsalzes mit ganz konz. Natronlauge alkalisch und treibt — wieder im Wasserdampfstrom — das Anilin ab. Das Destillat wird mit Kochsalz gesättigt, mit Aether das Anilin ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und filtriert. Nun wird der Aether im Wasserbade abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Siedep. des Anilins 184° .

c. Darstellung des Acetanilids.

- 10 g Anilin.
15 g Eisessig.

Das Gemisch wird in einem Rundkölbchen von 50 bis 75 cc Inhalt im Sandbade am Rückflusskühler ca. 8 Stunden im Sieden erhalten, bis es beim Erkalten völlig erstarrt. Das Acetanilid wird dann aus kochendem Wasser mehrmals umkrystallisiert. Schmp. 112° .

Vorgang: $C^6H^6 + NO^3H = C^6H^5NO^2 + H^2O$.

$C^6H^5NO^2 + 3H^2 = C^6H^5NH^2 + 2H^2O$.

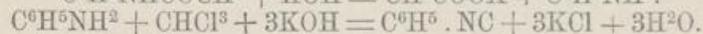
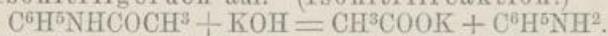
$C^6H^5NH^2 + CH^3COOH = C^6H^5NH.COCH^3 + H^2O$.

Beschreibung: a. Blassgelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit; Siedep. 206° .

b. Farblose, bei Luftzutritt gelb werdende Flüssigkeit; Siedep. 184°.

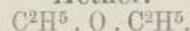
c. Farblose, glänzende, geruchlose Krystallblättchen; Fp. 112°.

Prüfung des Acetanilids: Soll geruchlos sein (Anilin!); seine Lösung soll neutral reagieren. (Freie Essigsäure!) Die kalte, gesättigte wässrige Lösung des Antifebrins, mit Eisenchloridlösung versetzt, verändere die Farbe des letzteren nicht. (Abwesenheit von Anilinacetat.) Mit Kalilauge erhitzt, entwickelt Antifebrin aromatisch riechende Dämpfe. (Nachweis des Anilins!), auf Zusatz einiger Tropfen Chloroform und erneutes Erhitzen tritt der widerliche Isonitrilgeruch auf. (Isonitrilreaktion!)



0,1 g Antifebrin, mit 1 cc Salzsäure eine Stunde lang gekocht, soll eine klare Lösung geben (Bildung von salz. Anilin), welche, nach Zusatz von 2 cc Carbonsäurelösung, durch Chlorkalklösung zwiebelrot getrübt und, nach hierauf erfolgter Uebersättigung mit Ammoniakflüssigkeit, sehr beständig indigblau gefärbt wird. (Sogenannte Indophenolreaktion.) — Erhitzt hinterlasse Antifebrin keinen Rückstand; in konz. Schwefelsäure löse es sich beim Schütteln ohne Färbung auf. (Nicht flüchtige Stoffe, fremde organische Körper.) (Arzneibuch.)

Aether.

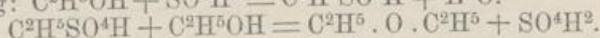
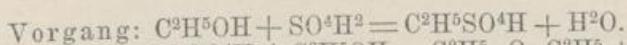


150 g konz. Schwefelsäure

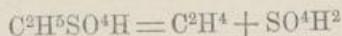
50 g Alkohol

werden in einem Rundkolben von 1/2 l Inhalt im Sandbade auf 140° erhitzt. Der Kolben ist mit einem dreifach durchbohrten Korke verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer eingeführt ist; die zweite Bohrung trägt einen Tropftrichter und die dritte das Knierohr, welches die Verbindung mit dem Kühler bildet. Der Tropftrichter enthält Alkohol, den man in demselben Masse zufließen lässt, als die Flüssigkeit aus dem Kolben abdestilliert. Die Temperatur darf nicht unter 140° sinken und nicht über 145° steigen.

Das aus zwei Schichten bestehende Destillat wird im Scheidetrichter getrennt, der alkoholhaltige Aether mit Sodalösung und dann mit Wasser durch mehrmaliges Ausschütteln gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. (Zur Entfernung der letzten Spuren Alkohol kann man einige Scheibchen metallischen Natriums eintragen, einige Stunden damit stehen lassen und dann abdestillieren.)



Fehlt es an Alkohol oder steigt die Temperatur, so entsteht nach

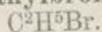


Aethylen (und Polymere desselben: „Weinöl“).

Beschreibung: Klare, farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit; Siedep. 35° .

Prüfung: Siedepunkt! — Bestes Filtrierpapier, welches mit Aether getränkt wurde, darf nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch mehr abgeben. (Höher siedende Teile: Alkohol, Amylverbindungen aus unreinem Alkohol.) Der nach freiwilliger Verdunstung von 5 cc Aether in einer Glasschale sich zeigende Beschlag darf blaues Lackmuspapier nicht röten. (Säure; hier wären auch Weinöl, Amylverbindungen etc. am Geruch zu erkennen.) Kaliumhydroxyd, mit Aether übergossen, darf sich innerhalb einer halben Stunde nicht gelblich färben. (Vinylalkohol.) 10 cc Aether mit 1 cc Kaliumjodidlösung in einem vollen, geschlossenen Glasstöpselglase häufig geschüttelt, dürfen im zerstreuten Tageslichte innerhalb einer Stunde keine Färbung erkennen lassen. (Wasserstoffsperoxyd.)

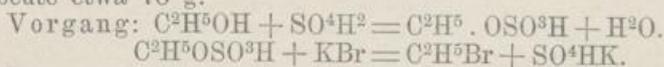
Aethylbromid.



100 g Alkohol von 96 % werden in eine geräumige Porzellanschale gegeben und unter Umrühren 100 g rohe Schwefelsäure vorsichtig zugesetzt. Nach völligem Erkalten werden 75 cc Eiswasser unter Umrühren hinzugefügt und das Gemisch in einen Rundkolben von 1 l Inhalt, in dem sich 100 g feingepulvertes Bromkalium befinden, unter Umschütteln eingegossen. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, der ein bis in das Reaktionsgemenge tauchendes Thermometer und ein zum Kühler führendes Knierohr trägt. Der Kolben wird in ein Sandbad gesetzt; der Kühler trägt unten einen gebogenen Vorstoss, dessen Rohr 2 mm tief in Wasser taucht, das sich in dem als Vorlage dienenden Becherglase befindet. Im Sommer ist es zweckmässig, die Vorlage durch Einstellen in kaltes Wasser oder Eis zu kühlen oder direkt in das Wasser im Becherglase einige Eisstückchen einzutragen. Die Reaktion wird durch vorsichtiges Erhitzen im Sandbade eingeleitet und verläuft zum grössten Teile bei $100-120^{\circ}$, zum Schlusse muss jedoch einige Zeit auf etwa 150° erwärmt werden. Während der Destillation ist sorgfältig darauf zu achten, dass kein Wasser aus der Vorlage in den Kolben zurückgesaugt wird, was dadurch erreicht wird, dass der Vorstoss nie mehr als etwa 2 mm in das Wasser der Vorlage eintaucht.

Das erhaltene Aethylbromid wird dann im Scheidetrichter

vom Wasser getrennt, stark abgekühlt und solange mit reiner konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise versetzt, bis sich diese als schwere Schicht im Scheidetrichter absetzt; sie wird dann abgelassen, das Aethylbromid mit wenig Wasser ausgeschüttelt und nach dessen Entfernung mit etwa 5 g frisch ausgeglühtem Kaliumcarbonat mehrere Stunden in einem verschlossenen Kölbchen stehen gelassen. Schliesslich wird abfiltriert und aus dem Wasserbade fraktioniert; Siedep. 37—39°. Ausbeute etwa 70 g.



Eigenschaften: Klare, farblose, stark lichtbrechende neutrale Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch.

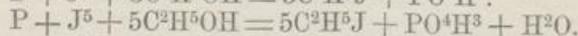
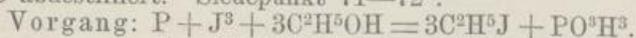
Prüfung: Best. des Siedepunktes (37—39°) und des spez. Gewichtes (1,453—1,457). — 5 cc Aethylbromid, in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel mit 5 cc Schwefelsäure geschüttelt, dürfen letztere binnen einer Stunde nicht gelb färben. (Dem Weingeist entstammende Verunreinigungen.) Werden 5 cc Aethylbromid mit 5 cc Wasser einige Sekunden geschüttelt, von dem Wasser sofort 2,5 cc abgehoben und mit 1 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, so muss die Mischung mindestens 5 Minuten klar bleiben. (Bromwasserstoff.) (Arzneibuch.) Eventuell ist auf Arsen zu prüfen, indem einige cc in Glaswolle aufgesaugt und verbrannt werden; die Verbrennungsprodukte saugt man durch einen über der Flamme befestigten Trichter mit der Saugpumpe durch Natronlauge und weist hierin das Arsen nach.

Aethyljodid.



In einem Kolben übergiesst man 1 T. amorphen Phosphors mit 5 T. absoluten Alkohols und fügt dazu allmählich (in 1—2 Stunden) 10 T. Jod. Man lässt einige Stunden unter öfterem Schütteln stehen, erhitzt dann einige Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade und destilliert im Wasserbade ab.

Das Destillat wird mit Wasser und etwas Natronlauge durch Schütteln entfärbt, das Jodäthyl getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich aus dem Wasserbade abdestilliert. Siedepunkt 71—72°.

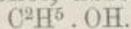


Beschreibung: Klare farblose, neutrale Flüssigkeit von ätherischem Geruch.

Prüfung: Best. des Siedepunktes (71—72°) und des spez. Gewichtes (1,93—1,94). — Mit dem gleichen Raumeil Aethyljodid geschütteltes Wasser darf durch Silberni-

tratlösung nicht sofort getrübt werden. (Jodwasserstoff.)
Schwach gelblich oder rötlich gefärbtes Aethyljodid (Jod!)
kann durch Schütteln mit fein zerriebenem Natriumthio-
sulfat entfärbt werden. (Arzneimittel.)

Alkohol, absoluter.



250 g Weingeist.

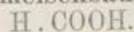
50 g Aetzkalk.

Der in haselnussgrosse Stücke zerschlagene Aetzkalk wird im Rundkolben von 500 cc Inhalt mit dem Weingeist übergossen. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte wird ein Rückflusskühler aufgesetzt, im Wasserbade 8 Stunden im Sieden erhalten, der Kühler sodann mittelst eines Knierohres in einen absteigenden verwandelt und der wasserfreie Alkohol direkt vom Kalk in ein trockenes Gefäss abdestilliert.

Vorgang: $CaO + H^2O = Ca(OH)^2$.

Prüfung: Spez. G. 0,79; Sdp. 78,3°. Geglühtes Kupfersulfat darf nicht gebläut werden. Muss beim Mischen mit Benzol oder Schwefelkohlenstoff klar bleiben.

Ameisensäure.



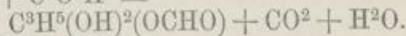
75 g entwässertes Glycerin.

75 g krystallisierte Oxalsäure.

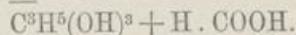
Das (bei 175° entwässerte) Glycerin wird in eine tubulierte Retorte gebracht, die zerriebene Oxalsäure zugesetzt und die Destillation auf dem Wasserbade begonnen; sie wird solange fortgesetzt, bis die Kohlensäureentwicklung in der Retorte nachlässt. Das Destillat stellt eine verdünnte (höchstens 56^o/oige) Säure dar.

Zur Gewinnung wasserfreier Säure wird das Destillat mit Bleicarbonat neutralisiert, das Filtrat eingeengt, das auskrystallisierte Bleiformiat, $Pb(CHO^2)^2$, bei 110° getrocknet, in eine tubulierte Retorte gebracht und im Schwefelwasserstoffstrom destilliert. Das Destillat wird zur Entfernung etwa vorhandenen Schwefelwasserstoffs über trockenes Bleiformiat rektifiziert.

Vorgang: $C^3H^5(OH)^3 + C^2O^4H^2 =$



$C^3H^5(OH)^2(OCHO) + H^2O =$



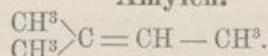
[Man kann nach Abdestillieren der Ameisensäure wieder Oxalsäure zufügen etc.]

Beschreibung: Farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch.

Prüfung: Soll nicht nach Acrolein riechen. — Prüfung

auf Blei, bezw. Schwefelwasserstoff. — Reduktion von Quecksilber- und Silbersalzen. — Gehaltsbestimmung durch Titration.

Amylen.

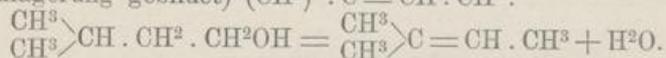


40 g Gärungsamylalkohol; Sdp. 130°.

40 g Chlorzink.

Der Amylalkohol wird mit geglühter Potasche getrocknet und nach Filtration mit dem in erbsengrosse Stücke zerschlagenen, geschmolzenen Chlorzink in einer Retorte 4 Tage sich selbst überlassen. Man legt dann einen Kühler vor und destilliert auf dem Sandbade ab. Das Destillat wird mit Chlorcalcium entwässert und fraktioniert, wobei die zwischen 30—40° übergehenden Anteile aufgefangen werden.

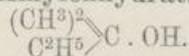
Vorgang: Der Isamylalkohol $(\text{CH}^3)^2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2\text{OH}$ liefert bei Wasserabspaltung durch Chlorzink nicht, wie zu erwarten, $(\text{CH}^3)^2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH}^2$, sondern (durch Umlagerung gebildet) $(\text{CH}^3)^2 \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CH}^3$:



Beschreibung: Farblose, dünne Flüssigkeit von eigentümlich ätherischem Geruch und süsslichem Geschmack.

Prüfung: Das spez. Gew. sei 0,69; es siede bei einer 39° nicht übersteigenden Wärme. — Es erteile beim Schütteln mit Wasser demselben keine saure Reaktion. (Arzneimittel.)

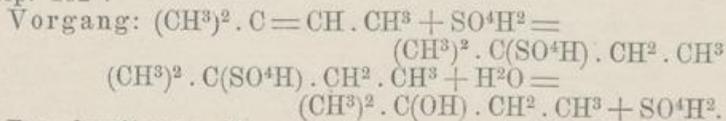
Amylenhydrat.



120 cc Schwefelsäure (1 + 1 Vol. Wasser).

60 cc Amylen (s. o.).

Das Gemisch wird in einem Stöpselglase von ca. 400 cc Inhalt unter sorgfältiger Kühlung kräftig geschüttelt. Nach 30 Minuten wird die entstandene Amylschwefelsäure vom ungelösten Amylen getrennt, in das doppelte Volum Eiswasser gegeben, durch ein feuchtes Filter gegossen, mit Natronlauge neutralisiert und destilliert. Das Destillat wird durch geglühte Potasche getrocknet und fraktioniert. Siedep. 102°.

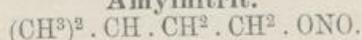


Beschreibung: Klare, farblose, neutrale Flüssigkeit von

eigentümlichem, ätherischem Geruche und brennendem Geschmack.

Prüfung: Soll zwischen 99—103° sieden; sp. Gewicht 0,815—0,820. — 20 cc der wässrigen Lösung (1 = 20) dürfen nach Zugabe von 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung dieselbe innerhalb 10 Minuten nicht entfärben. (Aethyl- oder Amylalkohol.) — Wird die wässrige Lösung (1 = 20) mit Silbernitratlösung, welche zuvor mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt ist, 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, so darf sie auf diese nicht reduzierend wirken. (Valeraldehyd.) (Arzneimittel.)

Amylnitrit.



In ein Kölbchen, dessen Kork drei Bohrungen trägt, bringt man 30 g Gärungsamylalkohol und erwärmt im Wasserbad auf 80°. Das Thermometer, das in der einen Bohrung sitzt, reicht bis in die Flüssigkeit, ebenso das in der zweiten Bohrung befindliche Gaszuleitungsrohr, während die dritte Bohrung ein unterhalb des Korkes endigendes Knierohr trägt, das die Verbindung mit einem *Liebig'schen* Kühler bildet. In einem Rundkolben von 500 cc übergießt man dann andererseits 10 g in erbsengrosse Stücke zerschlagenes Arsentrifoxyd mit 60 bis 70 g roher Salpetersäure, erwärmt mit sehr kleiner Flamme auf dem Drahtnetz und leitet das entwickelte Salpetersäureanhydrid in den Amylalkohol, bis der Geruch nach diesem völlig verschwunden ist. Das Destillat wird mit Potasche entwässert, getrocknet und fraktioniert. Siedep. 95°.

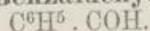
Vorgang: $2\text{C}^5\text{H}^{11} \cdot \text{OH} + \text{N}^2\text{O}^3 = 2\text{C}^5\text{H}^{11} \cdot \text{ONO} + \text{H}^2\text{O}.$

(Vgl. ferner pag. 182.)

Beschreibung: Klare, gelbliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem, fruchtartigem Geruch.

Prüfung: Siedepunkt! — 5 cc Amylnitrit, geschüttelt mit 1 cc Wasser, dem 0,1 cc Ammoniakflüssigkeit beige-mischt wurde, dürfen die alkalische Reaktion nicht aufheben. (Säuregehalt.) — 1 cc Amylnitrit, mit einer Mischung von 1,5 cc Silbernitratlösung und 1,5 cc absoluten Alkohols nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit gelinde erwärmt, darf keine Bräunung hervorrufen. (Valeraldehyd.) Auf 0° abgekühlt, darf Amylnitrit sich nicht trüben. (Wasser.) (Arzneibuch.)

Benzaldehyd.

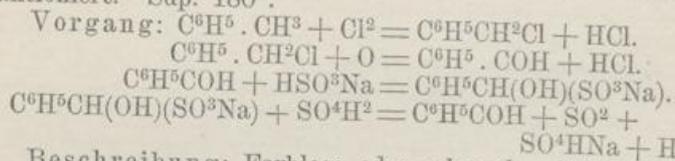


a. Darstellung von Benzylchlorid. Man leitet in 100 g siedendes Toluol (Sdp. 111°) unter Vorlage eines Rückflusskühlers Chlor ein, bis die Gewichtszunahme ca. 37 g beträgt.

Dann wird fraktioniert und die zwischen 160—190° siedende Fraktion für sich aufgefangen. Dieses noch unreine Benzylchlorid wird durch Fraktionieren (in einem Fraktionskolben mit Aufsatz!) gereinigt. Siedep. 176°.

b. Ueberführung in Benzaldehyd.
 30 g Benzylchlorid
 25 g Kupferniträt
 300 g Wasser

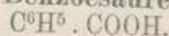
werden in einem Rundkolben 6 Stunden am Rückflusskühler im Sandbade und unter Durchleiten eines schwachen Kohlen säurestromes gekocht. Nach dem Erkalten wird das Gemisch direkt mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestilliert und der Rückstand mit 100 g konzentrierter Lösung von Natriumbisulfit (vgl. pag. 218) geschüttelt. Die hierbei entstehende Bisulfitverbindung des Benzaldehyds wird abgesaugt, mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen, zwischen Filtrierpapier gepresst und dann so lange mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, bis der Geruch nach schwefeliger Säure verschwunden ist. Nach dem Erkalten wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Potasche getrocknet, filtriert, der Aether abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Sdp. 180°.



Beschreibung: Farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch.

Prüfung: Siedepunkt!

Benzoësäure.

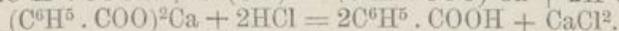
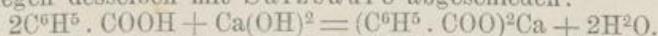


100 g grob gepulverte Benzoë werden, mit dem gleichen Gewicht ausgeglühten Sandes gemischt, auf einer flachen eisernen Schale in 1 cm hoher Schicht ausgebreitet, die Schale mit einer Scheibe Filtrierpapier und einem aus starkem Papier geformten Hut bedeckt und die Benzoësäure aus dem Sandbade sublimiert.

Der Rückstand wird, um die noch darin zurückgebliebene Benzoësäure zu gewinnen, mit 50 g gelöschtem Kalk und 1 l Wasser eine Stunde lang gekocht, das Filtrat etwas eingedampft und mit überschüssiger roher Salzsäure versetzt. Die beim Erkalten auskrystallisierende Benzoësäure wird abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Vorgang: Es wird zunächst die Hauptmasse der im Harz vorhandenen Benzoësäure durch Sublimation ge-

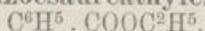
wonnen, der Rest dann als Kalksalz ausgezogen und durch Zerlegen desselben mit Salzsäure abgeschieden:



Beschreibung: Weisse bis gelbliche Blättchen oder Nadeln von benzoëartigem Geruch. Schmp. 120° .

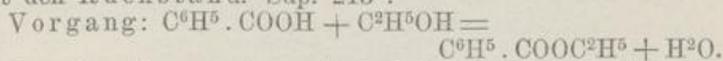
Prüfung: Schmelzpunkt! Völlige Flüchtigkeit beim Verbrennen!

Benzoësäureäthylester.



20 g Benzoësäure werden in 150 g absolutem Alkohol gelöst, der die Lösung enthaltende Kolben von ca. 400 cc Inhalt in kaltes Wasser gestellt und nun ein anhaltender Strom von trockenem Chlorwasserstoff so lange eingeleitet, als noch Absorption stattfindet. (Bezüglich der Entwicklung von Chlorwasserstoff vgl. pag. 192; den Chlorwasserstoff leitet man zum Trocknen durch eine Flasche mit konz. Schwefelsäure. Man hüte sich, die Schwefelsäure aus der Trockenflasche in das Entwicklungsgefäss zurücksteigen zu lassen, da sonst gefährliche Explosion stattfinden kann. Die Schlauchverbindung zwischen beiden Gefässen ist sofort zu lösen, wenn der Apparat ausser Thätigkeit tritt.)

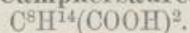
Wenn die Absorption des Chlorwasserstoffs nur mehr gering ist, lässt man das Reaktionsprodukt sich freiwillig etwas erwärmen, giesst sodann in eine Schale, verjagt durch Erwärmen im Wasserbad Alkohol und Salzsäure, nimmt den zurückbleibenden Ester in Aether auf, trocknet und entsäuert die Lösung 12 Stunden lang mit geglühter Potasche, filtriert, destilliert den Aether ab und fraktioniert den Rückstand. Sdp. 213° .



Beschreibung: Aromatisch riechende Flüssigkeit, Siedepunkt 213° .

Prüfung: Siedepunkt! Beim Schütteln mit Wasser gebe er an dieses keine Salzsäure ab.

Camphersäure.



10 g Campher.

140 g Salpetersäure (1,37 sp. Gew.).

Der zerkleinerte Campher wird in einem Rundkolben mit Rückflusskühler so lange mit der Salpetersäure gekocht, bis eine Probe beim Abkühlen keinen Campher mehr ausscheidet. Die Lösung wird dann eingedampft, der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisiert, die Krystallmasse in der

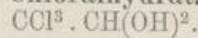
eben hinreichenden Menge Sodalösung heiss gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Die von jeder Spur Campher befreite Säure wird schliesslich nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert,



Beschreibung: Farblose Krystallblättchen; Fp. 178°.

Prüfung: Camphersäure sei geruchlos. (Campher.) Ihre kalt gesättigte wässrige Lösung darf nicht durch Silbernitratlösung verändert werden. (Salzsäure.) 2 cc derselben, mit 2 Schwefelsäure gemischt, sollen beim Ueberschichten mit 1 cc Ferrosulfatlösung eine gefärbte Zone nicht zeigen. (Salpetersäure.) 1 g Camphersäure soll 10 cc Normalkalilauge sättigen. (Gehaltsbestimmung.) (Arzneibuch.)

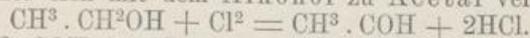
Chloralhydrat.



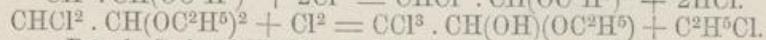
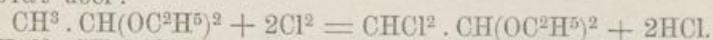
In Alkohol (96 Vol. %) leitet man so lange trockenes Chlor ein, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff nachlässt. (Anfänglich ist der Alkohol zu kühlen, gegen Ende jedoch auf 60° zu erwärmen.) Es hinterbleibt dann nach dem Erkalten ein krystallinisches Gemenge von Chloralalkoholat und etwas Chloralhydrat; dieses wird mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt: es scheidet sich, auf der Säure schwimmend, Chloral als Oel ab. Das Chloral wird abgehoben, mit etwas trockner Soda zur Entfernung anhaftender Säure behandelt und dann umdestilliert. (Siedep. 94°.)

Das Chloral wird schliesslich mit der berechneten Wassermenge gemischt, wodurch sich Chloralhydrat bildet. (Dies kann noch aus Chloroform umkrystallisiert werden.)

Vorgang: Es entsteht zunächst aus dem Alkohol Aldehyd, der sich mit dem Alkohol zu Acetal vereinigt:



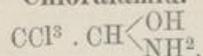
Dies Acetal geht dann durch weitere Einwirkung von Chlor in Dichloracetal und schliesslich in Chloralalkoholat über:



Durch Schwefelsäure wird aus dem Alkoholat der Alkohol abgespalten unter Bildung von Chloral, $\text{CCl}^3 \cdot \text{COH}$, das schliesslich durch Addition von Wasser in das Hydrat $\text{CCl}^3 \cdot \text{CH}(\text{OH})^2$ übergeführt wird.

Beschreibung: Trockne, luftbeständige, farblose, durchsichtige Krystalle; Fp. 58°.

Prüfung: Die Lösung von 1 g Chloralhydrat in 10 cc Weingeist darf blaues Lackmuspapier erst beim Abtrocknen schwach röten und durch Silbernitratlösung nicht sofort verändert werden. (Salzsäure.)

Chloralamid.

5 g wasserfreies Chloral (s. o.) werden in 25 cc Chloroform gelöst und längere Zeit scharfgetrocknetes Ammoniak in die Lösung eingeleitet. (Man entwickelt dieses durch Erwärmen von Ammoniakflüssigkeit im Wasserbade oder aus Salmiak und Aetzkalk und trocknet es durch Ueberleiten über Kalk oder Natronkalk, der sich in einem Trockenturm befindet.)

Das Chloralamid hinterbleibt beim Verdunsten des Chloroforms und wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Vorgang: $\text{CCl}^3 \cdot \text{COH} + \text{NH}^3 = \text{CCl}^3 \cdot \text{CH}(\text{OH})(\text{NH}^2)$.

Beschreibung: Kleine Nadeln; Fp. 83° C.

Prüfung: Schmelzpunkt!

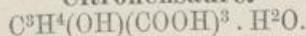
Chloroform.

Chloral (oder Chloralhydrat) wird in einem mit Kühler verbundenen Destillationsapparate mit ca. 15%iger Kali- oder Natronlauge zusammengebracht und unter gelindem Erwärmen das Chloroform abdestilliert. Es wird dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und schliesslich aus dem Wasserbade rektifiziert.

Vorgang: $\text{CCl}^3 \cdot \text{COH} + \text{KOH} = \text{CHCl}^3 + \text{H} \cdot \text{COOK}$.

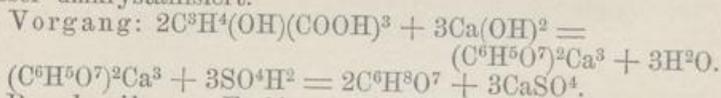
Beschreibung: Klare, farblose Flüssigkeit; Siedep. 62°. Spez. G. 1,502.

Prüfung: Siedepunkt! Spez. Gewicht! Mit 2 Raumteilen Chloralchloroform geschütteltes Wasser darf blaues Lackmuspapier nicht röten, auch eine Trübung nicht hervorrufen, wenn es vorsichtig über eine mit gleichviel Wasser verdünnte Silbernitratlösung geschichtet wird. (Salzsäure.) Wird Chloralchloroform mit Jodzinkstärkelösung geschüttelt, so darf weder eine Bläuung derselben, noch eine Färbung des Chloroforms eintreten. (Chlor.) Von dem erstikenden Phosgengeruch sei Chloralchloroform frei. Bestes Filtrierpapier mit Chloralchloroform getränkt, darf nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch mehr abgeben. (Schwerer flüchtige Bestandteile.) 20 cc Chloralchloroform sollen bei häufigem Schütteln mit 15 cc Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben. (Fremde Chloride.)

Citronensäure.

Der ausgepresste und nach dem Aufkochen filtrierte Saft

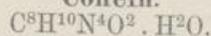
von 10 cc Citronen wird in der Siedehitze mit Kalkmilch soweit neutralisiert, dass die Mischung nur noch ganz schwach saure Reaktion zeigt. Der krystallinische Niederschlag wird abgesaugt, mit heissem Wasser etwas gewaschen, mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss zersetzt, das Filtrat eingedampft und die erhaltene Säure mehrmals aus Wasser umkrystallisiert.



Beschreibung: Farblose, durchscheinende Krystalle.

Prüfung: Schmelzpunkt 100°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 153—154°! — Prüfung auf Schwefelsäure und Kalk! Völlige Flüchtigkeit beim Verbrennen!

Coffein.



50 g Theeblätter werden mit Wasser dreimal ausgekocht und die vereinigten Auszüge auf freiem Feuer stark eingeeengt. Sodann bringt man überschüssiges Bleihydroxyd (aus ca. 10 g Bleiacetat durch Fällen mit Natronlauge und sorgfältiges Auswaschen hergestellt), sowie etwa 20 g gewaschenen Sand hinzu und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Der Trockenrückstand wird in eine Papierpatrone oder eine Extraktionshülse gefüllt und im Soxhlet'schen Extraktionsapparate mit Chloroform erschöpft. Das beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibende Coffein wird aus heissem Wasser umkrystallisiert. (Im Falle die Lösung durch Chlorophyll grün gefärbt sein sollte, ist sie durch Kochen mit etwas Tierkohle zu entfärben.)

Vorgang: Durch das Bleihydroxyd soll die Gerbsäure gebunden werden.

Beschreibung: Weisse, glänzende, biegsame Nadeln.

Prüfung: Wird eine Lösung von 1 Teil Coffein in 10 Teilen Chlorwasser auf dem Wasserbade eingedampft, so hinterbleibt ein gelbroter Rückstand, welcher bei sofortiger Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit schön purpurrot gefärbt wird. (Identitätsreaktion.)

Collodium.

40 g rohe Salpetersäure (1,38 sp. G.).

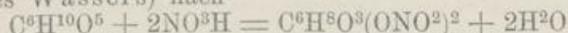
100 g rohe Schwefelsäure (1,83 sp. G.).

5 g entfettete Baumwolle.

Die Watte wird in das auf 20° abgekühlte Säuregemisch eingedrückt und das Ganze 24 Stunden bei Seite gestellt. Man lässt dann auf einem Trichter abtropfen, bringt die nitrierte Cellulose in eine Schale und wäscht unter

dem Strahl der Wasserleitung so lange aus, bis die saure Reaktion völlig verschwunden ist. 5 g der bei 30° getrockneten Collodiumwolle werden in ein Stöpselglas gebracht, mit 35 g Alkohol durchtränkt, 200 g Aether auf einmal zugesetzt und sofort kräftig umgeschüttelt; die erhaltene Lösung wird vom allenfallsigen Bodensatz nach dem Absitzenlassen abgossen.

Vorgang: Es entsteht bei der Einwirkung der Salpetersäure (unter Mitwirkung der Schwefelsäure durch Bindung des Wassers) nach



in der Hauptsache das in Aetheralkohol lösliche Cellulosedinitrat, die „Collodiumwolle“; das nebenbei in geringer Menge sich vielleicht bildende Cellulosetrinitrat, $C^6H^7O^2(ONO^2)^3$, die „Schuessbaumwolle“, bleibt neben etwa nicht nitrierter Baumwolle bei der Behandlung mit Aetheralkohol ungelöst.

Beschreibung: Die Collodiumwolle gleicht der Baumwolle; das Collodium bildet eine farblose, neutrale Flüssigkeit von Syrupdicke, die beim Verdunsten des Aetheralkohols ein farbloses, fest zusammenhängendes Häutchen hinterlässt.

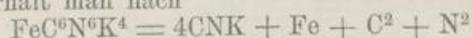
Prüfung: Auf Säure!

Cyankalium.

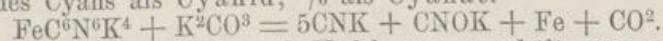
KCN.

24 g entwässertes Ferrocyanium (durch vorsichtiges Erhitzen des zerstoßenen Salzes auf einer Eisenplatte erhalten) werden mit 9 g Kaliumcarbonat und 2–3 g Kohlepulver innig gemischt und im Porzellantiegel zum Schmelzen erhitzt. Die erkaltete Masse wird in heissem Wasser oder 60%igem Alkohol gelöst, vom Rückstand abfiltriert und die Lösung zur Krystallisation verdampft. (Vorsicht!)

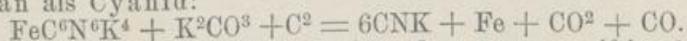
Vorgang: Schmelzt man Ferrocyanium für sich allein, so erhält man nach



nur $\frac{2}{3}$ des Cyans als Cyankalium; setzt man (nach der Liebig'schen Vorschrift) Kaliumcarbonat zu, so erhält man $\frac{5}{6}$ des Cyans als Cyanid, $\frac{1}{6}$ als Cyanat:



Giebt man endlich noch Kohle zu, so erhält man alles Cyan als Cyanid:

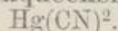


Beschreibung: Weisse Octaeder; äusserst giftig, bald nach Blausäure riechend.

Prüfung: Die wässerige Lösung soll beim Ansäuern mit Salzsäure nicht aufbrausen. (Carbonat, Cyanat; die freier werdende Cyansäure zerfällt sofort in Kohlensäure und Ammoniak!) Die saure Lösung soll durch Eisenchlorid-

lösung nicht sofort gebläut werden (Ferrocyankalium). Gehaltsbestimmung durch Titration mit Silberlösung (vgl. Massanalyse pag. 111).

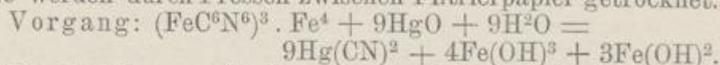
Cyanquecksilber.



12 g Berlinerblau

9 g gelbes Quecksilberoxyd

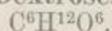
werden innig gemischt, mit 60 g Wasser angerieben und solange im *Erlenmeyer*kölbchen unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis die blaue Farbe völlig verschwunden ist. (Sollte dies nach ca. $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen nicht der Fall sein, so setzt man noch kleine Mengen Quecksilberoxyd zu bis zur Entfärbung.) Die Lösung wird dann abfiltriert und zur Krystallisation im Wasserbade eingedampft. Die erhaltenen Krystalle werden durch Pressen zwischen Filtrierpapier getrocknet.



Beschreibung: Farblose, durchscheinende, säulenförmige Krystalle.

Prüfung: 1 Teil Quecksilbercyanid, mit 1 Teil Jod in einem Probierrohre schwach erhitzt, giebt zuerst ein gelbes, später rot werdendes, und darüber ein weisses aus nadel-förmigen Krystallen bestehendes Sublimat. (Identitätsreaktion. Es entsteht Quecksilberjodid und Jodcyan.) Die wässrige neutrale Lösung (1 = 20) darf, mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt, einen Niederschlag nicht geben. (Chlorid.) Auf Platinblech vorsichtig erhitzt, sei es ohne Rückstand flüchtig. (Arzneibuch.)

Dextrose.



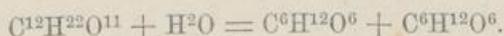
150 cc Alkohol (90%).

6 cc rauchende Salzsäure.

48 g Rohrzucker.

Der mit der Salzsäure versetzte Alkohol wird im Wasserbade in einem Stehkolben von 500 cc auf 45° erwärmt und der feingepulverte Zucker in Mengen von etwa 10 g unter öfterem Umschütteln allmählich eingetragen. Man stellt dann 8 Tage bei Seite, giesst von den ausgeschiedenen Krystallen ab und lässt unter öfterem Umschütteln noch 2 Tage stehen. Die vereinigten Krystalle werden schliesslich gemengt, mit etwas Alkohol gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Die Dextrose kann durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol (sp. G. 0,810 bei 20°) weiter gereinigt werden.

Vorgang: Durch Inversion zerfällt der Rohrzucker in Dextrose und Laevulose:

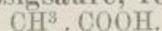


Die Dextrose krystallisiert aus und zwar wasserfrei.

Beschreibung: Kleine, durchsichtige, zu Warzen vereinigte Prismen.

Prüfung: Auf Salzsäure! Polarisation, Bestimmung mit *Fehling'scher* Lösung.

Essigsäure, rein.

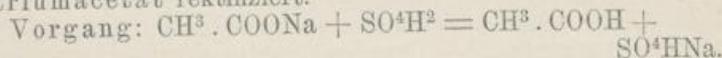


100 g wasserfreies Natriumacetat.

60 g konz. Schwefelsäure.

60 g rauchende Schwefelsäure.

Das krystallisierte Natriumacetat wird zunächst durch Schmelzen in einer eisernen Schale entwässert. (Es schmilzt zuerst im Krystallwasser, wird wieder fest und schmilzt schliesslich nochmals als wasserfreies Salz. Dies giesst man auf eine trockene Steinplatte aus, zerschlägt, pulvert und füllt in ein trocknes, vorgewärmtes Glas.) Das wasserfreie Salz wird in einer Retorte mit angepasstem Kühler mit dem Säuregemisch allmählich übergossen und hierauf die Destillation begonnen. Das erste Destillat wird mit Braunstein geschüttelt und hierauf unter Zusatz von wenig wasserfreiem Natriumacetat rektifiziert.

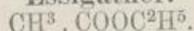


Je konzentrierter die Schwefelsäure, desto konzentrierter die Essigsäure. — Durch Braunstein soll mit übergegangene schweflige Säure, durch die Rektifikation über Natriumacetat dann Schwefelsäure beseitigt werden.

Beschreibung: Farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit, in der Kälte zur Krystallmasse erstarrend: Eisessig.

Prüfung: Wird 1 cc der Säure mit 3 cc Zinnchlorür-Lösung versetzt, so darf im Laufe einer Stunde keine Färbung eintreten. (Arsen.) Die mit 20 Teilen Wasser verdünnte Säure darf weder durch Silbernitratlösung, noch durch Baryumnitratlösung, in letzterem Falle auch nach Zusatz von Jodlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung, nicht getrübt werden. (Salzsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure.) Werden 5 cc Essigsäure mit 15 cc Wasser und 1 cc Kaliumpermanganatlösung gemischt, so darf die rote Farbe innerhalb 10 Minuten nicht verschwinden. (Schweflige Säure, empyreumatische Stoffe.) — Gehaltsbestimmung durch Titration!

Essigäther.



100 g wasserfreies Natriumacetat.

60 g Alkohol.

150 g konz. Schwefelsäure.

In ein abgekühltes Gemisch von 60 g Alkohol und 150 g konz. Schwefelsäure, das sich in einer tubulierten, mit Kühler verbundenen Retorte befindet, trägt man nach und nach 100 g wasserfreies Natriumacetat (s. o.) ein. Das Ganze wird einige Stunden sich selbst überlassen und darauf anfangs aus dem Wasserbade, später aus dem Sandbade destilliert. Das Destillat schüttelt man mit gesättigter Sodalösung, hebt den Essigäther im Scheidetrichter ab, trocknet mit Chlorcalcium, filtriert und fraktioniert. Siedep. 77° .

Vorgang: $C^2H^5OH + SO^4H^2 = C^2H^5SO^4H + H^2O$.

$C^2H^5SO^4H + CH^3 \cdot COONa = CH^3 \cdot COOC^2H^5 + SO^4HNa$.

Beschreibung: Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigentümlichem, angenehm erfrischendem Geruch.

Prüfung: Blaues Lackmuspapier darf durch Essigäther nicht sofort gerötet werden. (Freie Säure.) Bestes Filtrierpapier, mit Essigäther getränkt, darf gegen Ende der Verdunstung einen Geruch nach fremden Aetherarten nicht zeigen. (Amylacetat etc.) Wird 1 Raumteil Essigäther mit 1 Raumteil Wasser von 15° kräftig geschüttelt, so darf die Raummenge des letzteren höchstens um den zehnten Teil zunehmen. (Alkohol.) Wird 1 Raumteil Essigäther auf 1 Raumteil Schwefelsäure geschichtet, so mache sich eine gefärbte Zone nicht bemerkbar. (Organische Verunreinigungen, aus den Materialien stammend.) — (Arzneibuch.)

Formaldehydlösung.

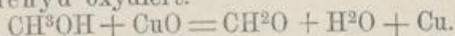
CH^2O (in Wasser gelöst).

Man bringt in eine Kochflasche von ca. 500 cc Inhalt 200 g reinen Methylalkohol, erwärmt im Wasserbade auf $45-50^{\circ}$ und saugt (mittels eines Aspirators oder der Pumpe) einen kräftigen Luftstrom durch. Der mit Methylalkohol beladene Luftstrom passiert zunächst eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, dann ein ca. 30 cm langes, schwach ansteigendes Rohr aus schwerschmelzbarem Glase, in dem sich auf der dem eintretenden Glasstrom zugewandten Seite ein aufgerolltes Kupferdrahtnetz befindet, tritt dann durch ein kleines U-Rohr in eine Vorlage (ca. 300 cc fassend), in der das Destillat kondensiert wird. An diese Vorlage schliessen sich noch 2 Waschflaschen an, die erste leer, die zweite mit etwas Wasser beschickt; dann folgt die Verbindung zur Pumpe. Das Kupferdrahtnetz wird beim Beginn durch eine Lampe kurze Zeit erhitzt, dann arbeitet der Apparat selbstthätig fort.

In der Vorlage sammelt sich, bei richtigem Gange des Apparates, eine ca. 42%ige Formaldehydlösung; die folgenden Waschflaschen enthalten schwächere Lösungen. Man

entfernt aus der Aldehydlösung den Methylalkohol durch Destillation.

Vorgang: Beim Erhitzen des Kupferdrahtnetzes im Luftstrom entsteht Kupferoxyd, das den Methylalkohol zu Formaldehyd oxydiert.

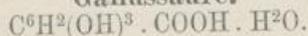


Das Kupfer verglimmt dann wieder zu Kupferoxyd u. s. w.

Beschreibung: Klare, farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Reduziert ammoniakalische Silberlösung, ebenso *Fehling'sche* Lösung.

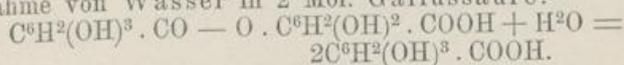
Prüfung: Auf Kupfer mit Schwefelwasserstoffwasser! Auf Ameisensäure durch Lackmuspapier: nach Zusatz von 1 Tropfen Normalkali darf 1 cc Formaldehydlösung keine saure Reaktion mehr zeigen. Gehaltsbestimmung im Anschlusse an die Vorschrift des Arzneibuches (für 35%ige Lösung!): „Werden 5 cc Formaldehydlösung in ein Gemisch von 20 cc Wasser und 10 cc Ammoniakflüssigkeit eingetragen, und wird diese Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefässe eine Stunde lang stehen gelassen, so müssen, nach Zusatz von 20 cc Normalsalzsäure und einigen Tropfen Rosolsäurelösung, bis zum Eintritt der Rosafärbung wenigstens 4 cc Normalkalilauge verbraucht werden.“ (Vgl. Massanalyse pag. 56.)

Gallussäure.



1 T. rohe Gerbsäure (s. u.) wird mit 6 T. verdünnter Schwefelsäure (1=6) 15 Minuten lang gekocht, die heisse Flüssigkeit durch ein Faltenfilter abfiltriert und 2 Tage stehen gelassen. Die allmählich abgeschiedenen Krystalle werden gesammelt, abgepresst und aus kochendem Wasser (unter Zusatz von etwas Tierkohle) umkrystallisiert.

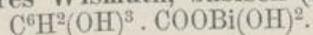
Vorgang: Gerbsäure (= Digallussäure) zerfällt unter Aufnahme von Wasser in 2 Mol. Gallussäure:



Beschreibung: Weisse oder schwach gelbliche, seiden-glänzende Nadeln.

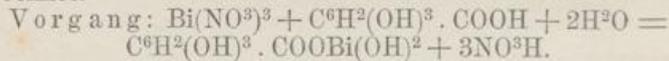
Prüfung: Die wässrige Lösung darf weder durch Baryumnitratlösung, noch durch Eiweisslösung getrübt werden. (Schwefelsäure; Gerbsäure.) 1 g Gallussäure darf beim Einäschern keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. (Arzneimittel.)

Gallussaures Wismuth, basisch (Dermatol).



10 g krystallisiertes Wismuthnitrat (vgl. p. 221)

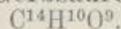
werden in 20 g Eisessig gelöst, die Lösung mit 160 g Wasser verdünnt und unter Umrühren mit einer warmen Lösung von 3,3 g Gallussäure in 160 g Wasser versetzt. Der entstandene Niederschlag wird zunächst durch Dekantieren und dann auf dem Filter bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaktion ausgewaschen und schliesslich auf dem Thonteller getrocknet.



Beschreibung: Gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, in Natronlauge löslich.

Prüfung: Werden 0,5 g des Salzes mit 5 cc Weingeist geschüttelt und filtriert, so darf das Filtrat blaues Lackmuspapier nicht sofort röten. (Freie Säure.) — Wird 1 g Wismuthsubgallat bis zur vollständigen Verkohlung schwach geglüht, der verbleibende Rückstand in Salpetersäure gelöst, die Lösung vorsichtig zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht, so müssen mindestens 0,55 g Wismuthoxyd hinterbleiben. (Gehaltsbestimmung; berechnet: 56,66% Bi_2O_3 .) — Das so erhaltene Wismuthoxyd wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung auf 20 cc verdünnt. Je ein Teil dieser Lösung gebe weder mit Baryumnitrat-, noch mit Silbernitratlösung, noch mit 2 T. verdünnter Schwefelsäure eine Veränderung. (Schwefelsäure; Salzsäure; Blei.) Ein weiterer Teil der Lösung gebe nach Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit ein farbloses Filtrat (Kupfer), ein anderer Teil nach Ausfällung mit Schwefelwasserstoff ein Filtrat, welches nach dem Eindampfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlässt. — Wird 1 g Wismuthsubgallat im Porzellantiegel verbrannt, und das zurückbleibende Wismuthoxyd nach dem Erkalten zerrieben und in 3 cc Zinnchlorürlösung gelöst, so darf im Lauf einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. (Arsen.) — Werden 0,2 g Subgallat mit 1 cc Schwefelsäure übergossen und wird die Lösung mit 2 cc Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf eine braune Zone nicht entstehen. (Salpetersäure.) (Arzneimittel.)

Gerbsäure.



50 grobgepulverte Gallen werden in einem Scheidetrichter mit einem Gemisch von 60 g Aether und 15 g Alkohol übergossen, nach zweitägigem Stehen die Lösung abgelassen und der Rückstand nochmals mit der Hälfte obigen Aetheralkohols ausgezogen. Die vereinigten filtrierten Auszüge werden mit $\frac{1}{3}$ ihres Volums Wasser ausgeschüttelt, im Scheidetrichter absitzen gelassen und die untere schwere Tanninlösung nach dem Ablassen im Wasserbade zur Trockne verdampft.

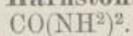
Vorgang: Operiert man in obiger Weise, so entstehen

schliesslich gewöhnlich 3 Schichten: die untere, wässrige enthält die Hauptmasse des Tannins, die oberen Schichten enthalten (neben etwas Tannin) Harze, Fett, Farbstoff, Gallussäure u. s. w. (Aus den oberen Schichten liess sich durch Ausschütteln mit Wasser noch etwas Tannin gewinnen.)

Beschreibung: Weisses oder gelbliches Pulver oder glänzende, kaum gefärbte lockere Masse.

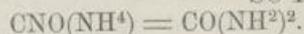
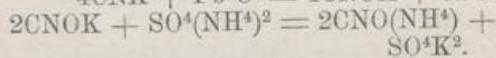
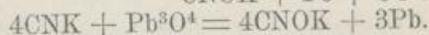
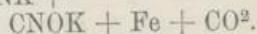
1 g Gerbsäure darf beim Einäschern einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Harnstoff.



40 g entwässertes Ferrocyankalium (vgl. p. 237) werden mit 15 g reinem Kaliumcarbonat gemischt und in einer eisernen Schale zusammengeschmolzen. In die geschmolzene Masse trägt man allmählich 70 g Mennige in kleinen Mengen ein, giesst die Schmelze auf eine Steinplatte aus, zerkleinert sie nach dem Erkalten und zieht das entstandene Kaliumcyanat mit Wasser aus. Zu dem Auszuge giebt man 40 g Ammoniumsulfat und dampft stark ein. Nachdem beim Erkalten der grösste Teil des gebildeten Kaliumsulfates auskrystallisiert und entfernt ist, verdampft man im Wasserbade zur Trockne, entzieht dem Rückstand den Harnstoff durch Auskochen mit Alkohol und bringt die alkoholische Lösung zur Krystallisation. Ausbeute ca. 25 g.

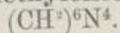
Vorgang: $\text{FeC}^6\text{N}^6\text{K}^6 + \text{K}^2\text{CO}^3 = 5\text{CNK} +$



Beschreibung: Farblose, luftbeständige, salpeterartig schmeckende lange Prismen.

Prüfung: Die wässrige Lösung (1 = 5) giebt, mit Salpetersäure versetzt, einen krystallinischen Niederschlag. (Bildung von Harnstoffnitrat, $\text{CON}^2\text{H}^4 \cdot \text{NO}^3\text{H}$.) Erhitzt man eine Spur Harnstoff im Porzellanschälchen bis zur beginnenden Trübung der geschmolzenen Masse, lässt erkalten, fügt etwas Wasser und einige Tropfen Natronlauge, darauf einen Tropfen Kupfersulfatlösung hinzu, so tritt eine rote bis violette Färbung ein. (Biuretreaktion; Biuret = $\text{NH}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}^2$.) Bei Luftzutritt erhitzt, verbrenne Harnstoff, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. (Arzneimittel.)

Hexamethylentetramin.



Man versetzt Formaldehydlösung (vgl. p. 240) mit über-

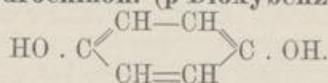
schüssiger Ammoniakflüssigkeit und verdunstet auf dem Wasserbade; den Rückstand krystallisiert man aus heissem, absolutem Alkohol um.

Vorgang: $6\text{CH}^2\text{O} + 4\text{NH}^3 = (\text{CH}^2)^6\text{N}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$.

Beschreibung: Das Hexamethylentetramin (= Urotropin) bildet farblose rhombische Krystalle.

Prüfung: Wird die wässrige Lösung (1=10) mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so entwickelt sich Formaldehyd; fügt man hierauf Natronlauge zu, so entwickelt sich Ammoniak. — Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen und ohne einen Rückstand zu hinterlassen. (Arzneimittel.)

Hydrochinon. (p-Dioxybenzol.)



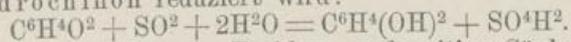
In einem Rundkolben von 2 l Inhalt werden 300 cc Anilin in 900 cc Wasser und 135 cc konzentr. Schwefelsäure gelöst, mit Eiwasser auf etwa 10° abgekühlt und während $1\frac{1}{2}$ Stunden unter fortwährender Kühlung 30 g feingepulvertes Kaliumdichromat in Mengen von je 1 g unter stetem Schütteln eingetragen. Man lässt über Nacht stehen und trägt dann noch 60 g Kaliumdichromat in derselben Art wie vorher ein, bis die blauschwarze Farbe des Gemisches in Braun umgeschlagen ist. Hierauf wird die Flüssigkeit 3—4mal im Scheidetrichter mit je etwa 300 cc Aether vorsichtig ausgeschüttelt, wobei starkes Schütteln zu vermeiden und die Mischung nur durch wiegende Bewegung zu erzielen ist, da andernfalls leicht Emulgierung eintritt. Sollte sich die Aetherschicht trotzdem nur unvollständig abscheiden, so sind 5—6 cc Alkohol zuzusetzen und ist zum Absitzen längere Zeit stehen zu lassen.

Von den vereinigten Aetherauszügen wird sodann der Aether aus einem geräumigen Kolben im Wasserbade abdestilliert (vgl. pag. 175), das als braune Krystallmasse hinterbleibende Chinon in etwa 300 cc Wasser suspendiert und mit schwefliger Säure in der Kälte reduziert. Zur Entwicklung der schwefligen Säure bringt man etwa 200 cc der käuflichen Natriumbisulfitlösung in einen geräumigen *Erlenmeyer*kolben, der mit einem doppeltdurchbohrten Korke verschlossen ist; die eine Bohrung trägt einen Tropftrichter, durch den rohe Schwefelsäure langsam in die Sulfitlösung entropft, während die hierbei in gleichmässigem Strome entwickelte schweflige Säure durch das in der zweiten Bohrung befindliche Knierohr entweicht; sie wird solange in die wässrige Suspension des Chinons eingeleitet, bis diese fast farblos und der Geruch nach Chinon ganz verschwunden ist. Die Lösung wird

darauf im Wasserbade eingedampft, das zurückbleibende Hydrochinon, wenn nötig, durch kurzes Aufkochen mit Tierkohle entfärbt und schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 20—25 g.

Vorgang: Bei der Oxydation des Anilins entsteht Chinon,

non, $\text{OC} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{CO}$, das durch schweflige Säure zu Hydrochinon reduziert wird:



Beschreibung: Farblose, sechsseitige Säulen. Fp. 169°.

Prüfung: Schmelzpunkt! — Die schwach süß schmeckende, an der Luft sich bald bräunende, wässrige Lösung reduziert schon in der Kälte alkalische Kupfertartratlösung, beim Erwärmen Silbernitratlösung und färbt sich auf Zusatz von Eisenchloridlösung vorübergehend blau, dann gelb. — Prüfung auf Schwefelsäure!

Jodoform.



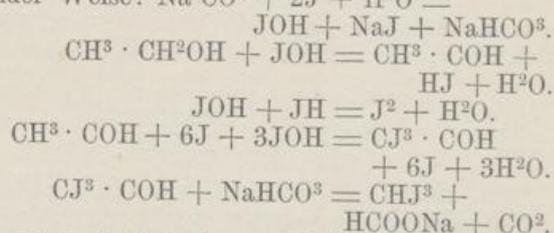
a. Nach der Vorschrift von *Rother* werden 32 T. Jod, 32 T. Kaliumcarbonat, 16 T. Alkohol (95%) und 80 T. Wasser bis zur Entfärbung erwärmt, die klare Flüssigkeit abgessogen, die abgeschiedenen Krystalle von Jodoform gesammelt und das davon ablaufende Filtrat mit 16—24 T. Chlorwasserstoff unter Hinzufügung von 2—3 T. Kaliumdichromat versetzt, um das in der Flüssigkeit in Form von Jodkalium enthaltene Jod frei zu machen. Der Ueberschuss an Säure wird durch Zusatz von Kaliumcarbonat neutralisiert und überdies 32 T. Kaliumcarbonat, 6 T. Jod, und 16 T. Alkohol zugefügt. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich eine neue Menge Jodoform aus. Umkrystallisieren, siehe b! (Da das Filtrat reichliche Mengen von Jodkalium enthält, ist dasselbe auf Jod zu verarbeiten. Vgl. pag. 197.)

b. Bessere Ausbeute an Jodoform liefert das *Schmidt*-sche Verfahren: 100 g Jod werden allmählich in 320 g erwärmte Natronlauge (10%) eingetragen, der erkalteten farblosen Flüssigkeit 20 g Aceton und alsdann nach und nach 100 g gepulverten Jods zugefügt. Hierauf wird vorsichtig Natronlauge zugesetzt, bis das Jod verschwunden ist und nach dem Erkalten das gebildete Jodoform abfiltriert. Das Filtrat werde sodann noch mit 20 g Aceton versetzt, alsdann mit Salzsäure sauer und hierauf wieder mit Natronlauge alkalisch gemacht. Letztere beiden Operationen sind so oft zu wiederholen, als durch Salzsäure noch Jodabscheidung erfolgt. Ist letzterer Punkt erreicht, so kann durch vorsichtiges Einleiten von Chlor oder Zusatz von Chlorkalklösung und

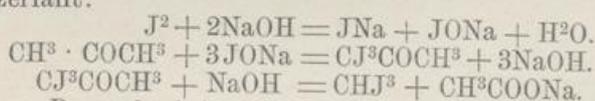
abermaligem Zusatz von Natronlauge eine weitere Jodoformabscheidung aus dem letzten Filtrate bewirkt werden. Die gesamten Jodoformausscheidungen sind nach dem Auswaschen aus Alkohol umzukristallisieren.

c. *Hilger* und *Günther* empfehlen zur Jodoformdarstellung 20—25% Aldehyd enthaltenden Alkohol mit dem zehnfachen Gewicht einer Sodalösung (20%) zu mengen und Jod einzutragen. Der ganze Prozess verläuft ohne Wärmeentwicklung vollkommen in der Kälte. Das Gemisch wird unter zeitweiligem Umrühren sich selbst überlassen. Es empfiehlt sich zur Einleitung etwas Jodnatrium (zur Lösung des Jods) zuzusetzen. Als Nebenprodukt erhält man ein fast jodsäurefreies Jodnatrium.

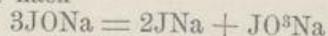
Vorgang: Die Jodoformbildung verläuft nach *Hilger* und *Günther* in folgender Weise: $\text{Na}^2\text{CO}^3 + 2\text{J} + \text{H}^2\text{O} =$



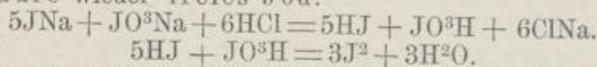
Aehnlich wie hier als Zwischenprodukt Jodal entsteht, das dann in Jodoform und Ameisensäure Natrium gespalten wird, dürfte bei der Umsetzung von Aceton ein Trijodacetone entstehen, das dann in Jodoform und essigs. Natrium zerfällt:



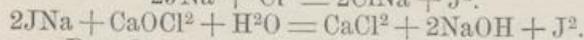
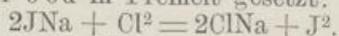
Das nebenbei nach



neben Jodnatrium entstehende Natriumjodat liefert mit Salzsäure wieder freies Jod:



Aus dem überschüssigen Jodnatrium wird durch Chlorkalk oder Chlor Jod in Freiheit gesetzt:



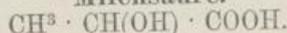
Beschreibung: Kleine hexagonale Blättchen oder Tafeln von citronengelber Farbe und safranartigem Geruch.

Prüfung: 1 g Jodoform soll beim Erhitzen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen. — 1 T. Jodoform, mit 10 T. Wasser eine Minute lang geschüttelt, gebe ein farbloses Filtrat, welches durch Silbernitratlösung sofort nur opalisierend getrübt und durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden darf. (Jodid, Carbonat.) — Bestimmung des

Jodoforms vgl. pag. 84; sie beruht auf der Umsetzung:

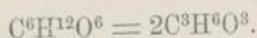
$$\text{CHJ}_3 + 3\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{AgJ} + 3\text{NO}^3\text{H} + \text{CO}.$$

Milchsäure.



Man löst 3 Kilogr. Rohrzucker und 15 g Weinsäure in 17 Liter siedenden Wassers auf; dann setzt man 100 g alten Käse, in 4 Liter saurer Milch verteilt, 1200 g Zinkoxyd (Zinkweiss) zu und lässt das Ganze bei ca. 40° 8 bis 12 Tage stehen. Man bringt das (neben etwas Mannit) bei der Gärung entstandene milchsaure Zink in Lösung, filtriert und verdampft zur Krystallisation. Das Salz wird dann in siedender Lösung durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung vom Schwefelzink abfiltriert, im Wasserbade zum dünnen Syrup eingeengt und schliesslich die Milchsäure durch Aufnehmen im Aether von Mannit und etwas unzersetztem Zinksalz getrennt. Aus der ätherischen Lösung wird der Aether im Wasserbade abdestilliert (vgl. pag. 175) und zuletzt der Rückstand in offener Schale noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis die erkaltete Säure das spez. Gew. 1,21—1,22 zeigt.

Vorgang: Durch die Weinsäure wird der Rohrzucker invertiert; das Gemenge von Dextrose und Lävulose wird dann durch den im Käse enthaltenen *Bacillus acidi lactici* vergoren:

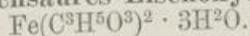


Durch das Zinkoxyd wird die Lösung neutral erhalten, da sonst die Gärung aufhören würde.

Beschreibung: Klare, farblose oder schwach gelbliche, geruchlose, syrupdicke Flüssigkeit. (Enthält ca. 75% Säure.)

Prüfung: Milchsäure entwickle bei gelindem Erwärmen keinen Geruch nach Fettsäuren und färbe, wenn sie in einem zuvor mit Schwefelsäure ausgespülten Glase über 1 Raumteil Schwefelsäure geschichtet wird, letztere nicht. (Buttersäure, von zu langer Gärung herrührend; Zucker.) In 10 T. Wasser gelöst, darf sie weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch überschüssiges Kalkwasser verändert werden. (Zink; Weinsäure.) 2 cc Aether dürfen, wenn ihnen 1 cc Milchsäure tropfenweise zugemischt wird, weder vorübergehend, noch dauernd eine Trübung erleiden. (Mannit, Zucker.)

Milchsaures Eisenoxydul.



Eine heisse Lösung von Calciumlactat (1:4) wird mit einer frisch bereiteten äquivalenten Menge Eisenchlorürlösung von 1,226—1,230 spez. Gew. vermischt. (Auf 100 T.

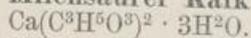
Calciumlactat 181,8 T. Eisenchlorürlösung.) Nach 2—3tägigem Stehen ist das Ferrolactat krystallinisch ausgeschieden; es wird mit etwas Alkohol gewaschen und bei 50° nicht übersteigender Temperatur getrocknet.

Vorgang: $\text{Ca}(\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3)^2 + \text{FeCl}^2 = \text{Fe}(\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3)^2 + \text{CaCl}^2$.

Beschreibung: Grünlichweisse, aus kleinen nadelförmigen Krystallen bestehende Krusten oder krystallinisches Pulver.

Prüfung: Die grünliche Lösung darf mit Ferrocyankalium keinen blauen Niederschlag liefern. (Eisenoxyd.) Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung darf mit Silbernitratlösung keinen Niederschlag liefern. (Calciumchlorid, Eisenchlorür.) 30 cc der wässerigen Lösung (1 = 50), nach Zusatz von 3 cc verd. Schwefelsäure einige Minuten gekocht und darauf mit überschüssiger Natronlauge versetzt, geben ein Filtrat, das *Fehling'sche* Lösung nicht reduziert. (Zucker.) 100 T. Ferrolactat, mit Salpetersäure befeuchtet, sollen beim Glühen nicht weniger als 27 T. Eisenoxyd hinterlassen. (Gehaltsbestimmung; berechnet 28,8% Fe^2O^3 .)

Milchsaurer Kalk.



Man erhält dieses Salz, wenn man bei der Milchsäure-darstellung (s. o.) statt der 1200 g Zinkoxyd 1500 g Calciumcarbonat (Kreide) zusetzt. Das gebildete Kalksalz wird durch Umkrystallisieren gereinigt.

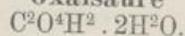
Oder man neutralisiert Milchsäure mit Calciumcarbonat. Das erhaltene Salz wird aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert.

Vorgang: $2\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3 + \text{CaCO}^3 = \text{Ca}(\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3)^2 + \text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

Beschreibung: Feine Nadeln, oft blumenkohlartig gruppiert.

Prüfung: Auf freie Säure durch Ausschütteln der frisch bereiteten Lösung mit Aether.

Oxalsäure



15 g Rohrzuckerpulver werden mit 120 g roher Salpetersäure in einer geräumigen Porzellanschale anfangs sehr gelinde im Wasserbade, später zum Kochen erhitzt. Nachdem die Entwicklung roter Dämpfe nachgelassen hat, wird das Ganze auf etwa 25 cc im Wasserbade eingedampft, nach dem Erkalten die ausgeschiedenen Oxalsäurekrystalle an der Pumpe abgesaugt, mit ganz wenig kaltem Wasser abgewaschen, aus Wasser umkrystallisiert und zwischen Fliesspapier getrocknet.

Vorgang: $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11} + 18\text{O} = 6\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$.

Beschreibung: Wasserhelle, monokline Säulen.

Prüfung: Flüchtigkeit! Prüfung auf Salpetersäure!

Oxalsaures Kalium (saure Salze).

$C^2O^4HK.H^2O$. Kaliumbioxalat.

$C^2O^4HK.C^2O^4H^2.2H^2O$. Kaliumtetroxalat.

Zur Darstellung des Bioxalates (des Sauerklee-salzes) neutralisiert man 1 T. Oxalsäure mit Kaliumcarbonat, fügt noch 1 Teil Oxalsäure zu und bringt die Lösung zur Krystallisation; zur Darstellung des Tetroxalates fügt man analog die 3fache Menge Oxalsäure zu.

Vorgang: $C^2O^4H^2 + K^2CO^3 = C^2O^4K^2 + CO^2 + H^2O$.

$C^2O^4K^2 + C^2O^4H^2 = 2C^2O^4HK$.

$C^2O^4K^2 + 3C^2O^4H^2 = 2(C^2O^4HK.C^2O^4H^2)$.

Beschreibung: Bioxalat, rhombische Krystalle; Tetroxalat: trikline Krystalle.

Prüfung: Bestimmung des Kaliumgehaltes oder Titration!

Phenol.

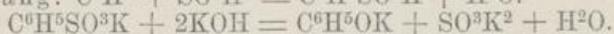
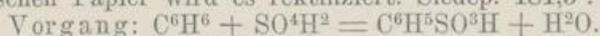
$C^6H^5.OH$.

a. Darstellung des benzolsulfos. Kaliums. Zu 50 g Benzol giebt man in einem Kolben 100 g konz. Schwefelsäure und erhitzt das Gemisch am Rückflusskühler gelinde, bis kein Benzol mehr gelöst wird. (Es werden $\frac{3}{4}$ — $\frac{4}{5}$ des Benzols gelöst werden; Dauer etwa 20 Stunden!) Man hebt das ungelöste Benzol von der Schwefelsäurelösung ab, giesst diese in viel Wasser und neutralisiert mit Baryumcarbonat. Die Lösung des benzolsulfos. Baryums filtriert man vom Baryumsulfat ab und verdampft zur Krystallisation. Das Baryumsalz löst man in Wasser auf und fällt das Baryum durch eben ausreichenden Zusatz einer konzentrierten Kaliumcarbonatlösung; die vom Baryumcarbonat abfiltrirte Lösung des Kaliumsalzes bringt man (nach Kochen mit etwas Tierkohle) zur Krystallisation. (Bildet weisse, krystallinische Blättchen, $C^6H^5SO^3K$.)

b. Ueberführung in Phenol. Man erhitzt 50 g Aetzkali samt der zur Lösung gerade erforderlichen Wassermenge in einem Silber- oder Nickeltiegel im Oelbade auf 250° ; in die Schmelze, die mittelst einer an das Thermometer angesteckten Kupferhülse fortwährend umgerührt wird, trägt man rasch 30 g des getrockneten, gut zerriebenen benzolsulfos. Kaliums ein und erhält unter stetigem Umrühren eine Stunde lang auf der angegebenen Temperatur. Die Masse wird weich und schliesslich wieder fester, wobei sie dunkelbraune Farbe annimmt.

Man löst nach dem Erkalten den Tiegelinhalt in wenig

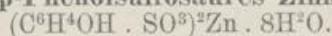
Wasser und setzt Salzsäure bis zur sauren Reaktion zu; das sich ölig abscheidende Phenol nimmt man dann in Aether auf, giebt zur ätherischen Lösung Potasche zur Entwässerung, treibt nun zunächst die Hauptmasse des Aethers bei vorgelegtem Kühler und schliesslich ohne Kühler das Phenol über. Das zwischen 175—190° etwa übergehende Phenol erstarrt bei niedriger Temperatur (Kältemischung!) krystallinisch; nach Beseitigung der Mutterlauge und nach dem Abpressen zwischen Papier wird es rektifiziert. Siedep. 181,5°.



Beschreibung: Farblose, prismatische Krystalle.

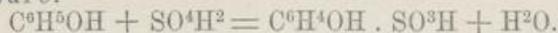
Prüfung: Siedepunkt! Reaktionen: vgl. pag. 9!

p-Phenolsulfosaures Zink.

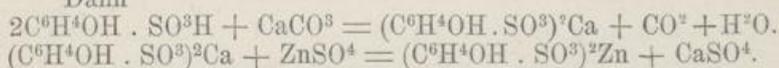


Ein Gemisch von 10 g Phenol und 10 g reiner Schwefelsäure (1,84) wird im Kölbchen im Wasserbade 3 Stunden lang erhitzt, in 100 g heisses Wasser gegossen und die klare Lösung mit Calciumcarbonat abgesättigt. Man filtriert vom Gips ab, wäscht mit heissem Wasser nach, setzt eine Lösung von 15 g Zinksulfat zu, lässt absitzen, filtriert und verdampft das Filtrat unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade. Der verbleibende Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisiert.

Vorgang: Bei Einwirkung von konz. Schwefelsäure entsteht in der Kälte Ortho-, in der Wärme Paraphenolsulfosaure:



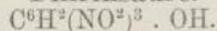
Dann



Beschreibung: Farblose, durchsichtige, verwitternde Krystalle.

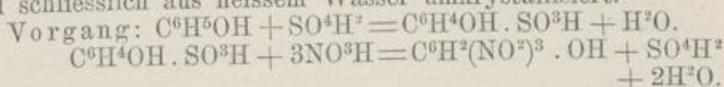
Prüfung: Kalk, Schwefelsäure! Zinkbestimmung durch Glühen oder durch Fällern als Sulfid; enthält 14,6% Zinkoxyd.

Pikrinsäure.



Phenol (10 g) werden auf dem Wasserbade in der gleichen Menge konz. Schwefelsäure gelöst; die Lösung wird nach dem Erkalten allmählich, in kleinen Mengen in etwa die dreifache Menge konz. Salpetersäure (1,4) eingetragen. Lässt die Reaktion nach, so wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Farbe der Flüssigkeit heller, goldgelb geworden ist. Beim Erkalten scheidet sich die Pikrinsäure krystallinisch ab; sie

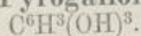
wird über Asbest abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen und zwischen Fliesspapier abgepresst. Die Säure wird schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisiert.



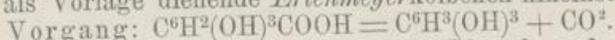
Beschreibung: Blassgelbe, glänzende Blättchen oder Nadeln von stark bitterem Geschmack. Fp. 122,5°.

Prüfung: Schmelzpunkt! Reaktionen und Färberversuche, vgl. pag. 9!

Pyrogallol.



5 g bei 100° getrocknete Gallussäure (vgl. p. 241) werden in einem tubulierten Retörtchen von ca. 100 cc Inhalt mit freier Flamme erhitzt, während gleichzeitig ein rascher Strom trockener Kohlensäure durch ein im Tubulus der Retorte mittelst durchbohrten Korkes befestigtes Knierohr eingeleitet wird. Das Pyrogallol setzt sich zum grossen Teil bereits im Retortenhals fest und wird durch vorsichtiges Erhitzen in das als Vorlage dienende *Erlenmeyer*kölbchen hineinsublimiert.



Beschreibung: Leichte, glänzende Blättchen oder Nadeln. Fp. 131°.

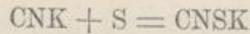
Prüfung: Sei völlig flüchtig; die wässerige Lösung reagiere neutral. — Reaktionen: Schüttelt man Pyrogallol mit Kalkwasser, so färbt sich letzteres zunächst violett, alsbald aber tritt Braunfärbung und Schwärzung unter flockiger Trübung ein. — Die frische wässerige Lösung des Pyrogallols wird durch eine frisch bereitete Ferrosulfatlösung indigblau, durch Eisenchloridlösung braunrot gefärbt. — Aus einer Lösung von Silbernitrat scheidet sie Silber aus.

Rhodankalium.



Ein Gemenge von 15 g entwässertem Ferrocyankalium (vgl. pag. 237), 6 g Kaliumcarbonat und 11 g Schwefel wird im bedeckten Porzellantiegel bei gelindem Feuer so lange im ruhigen Schmelzfluss erhalten, bis eine herausgenommene Probe, in Wasser gelöst und filtriert, durch Eisenchlorid nicht mehr grün, sondern rein rot gefärbt wird. Die Schmelze wird dann auf eine Steinplatte ausgegossen, nach dem Erkalten zerrieben, mit Weingeist ausgekocht, filtriert und die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle zwischen Fliesspapier getrocknet.

Vorgang: Das aus Ferrocyankalium gebildete Cyankalium (vergl. pag. 237) setzt sich mit dem Schwefel nach

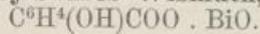


in Rhodanid um.

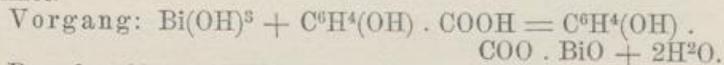
Beschreibung: Farblose, lange, gestreifte, nadel- oder säulenförmige Krystalle.

Prüfung: Auf Schwefelkalium und Ferrocyankalium mit Eisenchlorid, s. o.! Mit Baryumchlorid auf Sulfat!

Salicylsaures Wismuth, basisch.



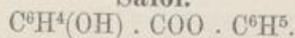
Man löst 12 g krystallisiertes Wismuthnitrat (vgl. pag. 221) in 50 cc verdünnter Essigsäure (sp. Gew. 1,041), verdünnt mit 500 cc Wasser und fällt mit 20 cc Ammoniak (spez. Gew. 0,96) in der Kälte das Wismuthhydroxyd. Der Niederschlag wird durch Abgiessen und zuletzt auf dem Filter so lange ausgewaschen, bis im Waschwasser keine Salpetersäure mehr nachzuweisen ist, dann mit Wasser in eine Porzellanschale geschlämmt und mit 3,5 g gepulverter Salicylsäure versetzt. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird abgesaugt, die Hauptmenge des Wassers durch Pressen zwischen Filtrierpapier entfernt und schliesslich bei 75° getrocknet.



Beschreibung: Weisses, amorphes Pulver.

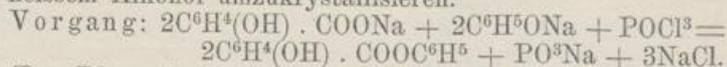
Prüfung: Im kalten wässerigen Auszug darf keine Salicylsäure nachweisbar sein. Reaktion auf Salpetersäure! und Arsen!

Salol.



- 12 g Phenolnatrium
- 16 g Natriumsalicylat
- 10 g Phosphoroxychlorid

werden trocken zusammengerieben und im Rundkölbchen mit aufgesetztem Steigrohr mehrere Stunden im Sandbad erhitzt. Das erkaltete Produkt wird in Wasser eingetragen und so lange ausgewaschen, bis das entstandene Natriumphosphat und Natriumchlorid entfernt ist. Der Rückstand ist dann aus heissem Alkohol umzukrystallisieren.



(Das Phenolnatrium stelle man sich aus Phenol und Natronlauge, das Natriumsalicylat aus Salicylsäure und Natriumcarbonat her.)

Beschreibung: Weisses, krystallinisches Pulver. Schmp. 42° .

Prüfung: Giebt Salicylsäurereaktion mit Eisenchloridlösung; durch Lösen in Natronlauge wird es zersetzt; aus der Lösung scheidet Salzsäure Salicylsäure aus, während gleichzeitig der Phenolgeruch auftritt. — Salol darf blaues Lackmuspapier nicht röten und muss, mit 50 Teilen Wasser geschüttelt, ein Filtrat liefern, das weder durch Eisenchloridlösung, noch durch Baryumnitrat- oder Silbernitratlösung verändert werden darf. (Salicylsäure, Phenol, Phosphat, Chlorid.) Arzneibuch.

Seife; Fettsäuren.

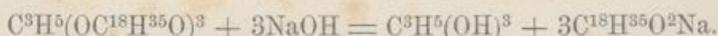
a. 10—20 g Schweinefett werden auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale geschmolzen, hierauf mit ca. 25 g Natronlauge (15—16%; sp. G. 1,18) übergossen und im Wasserbade erhitzt, bis die Verseifung vollendet ist ($\frac{1}{2}$ —1 Stunde; Prüfung auf völlige Verseifung mittelst Wassers). Die gebildete Seife wird in einem Becherglase in Wasser gelöst (ca. 100 cc) und hierauf die Lösung mit Kochsalz versetzt, bis sich die gelöste Seife als krümelige Masse an der Oberfläche abgeschieden hat. Die so gebildete Natronseife wird abfiltriert und zwischen Filtrierpapier durch gelindes Pressen getrocknet.

b. Ein Teil der Seife wird hierauf wieder in verdünntem Weingeist (gleiche Raunteile Wasser und Weingeist) gelöst und bei mässiger Wärme (50—60°) mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt. Das ausgeschiedene Säuregemenge (Oel-, Palmitin- und Stearinsäure) kann einigermaßen durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden, indem sich aus heissen alkoholischen Lösungen zuerst wesentlich Stearinsäure, zuletzt wesentlich Palmitinsäure abscheidet, während hauptsächlich Oelsäure in Lösung bleibt.

c. Ein zweiter Teil der Natronseife wird in Wasser gelöst und mit neutraler Bleiacetatlösung vollkommen gefällt. Das ausgeschiedene Gemenge der Bleisalze obiger Säuren (= Bleipflaster) kann zur Abscheidung der Oelsäure benutzt werden, indem das Bleioleat in Aether löslich ist. Man extrahiert das getrocknete Gemenge im Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit Aether, fällt aus der ätherischen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure das Blei als Chlorid, filtriert ab und verdunstet.

d. Die bei dem Aussalzen der Seife erhaltene Flüssigkeit enthält noch Glycerin. Um es nachzuweisen, dampft man die Flüssigkeit im Wasserbade ein und behandelt den Rückstand mit einer Mischung von 2 Raunteilen absoluten Alkohols und 1 Raunteil Aether. Diese Glycerinlösung verdunstet man bei niederer Temperatur; es bleibt Glycerin zurück, das man mittelst der Acroleinreaktion (Erhitzen mit Kaliumbisulfat) nachweist.

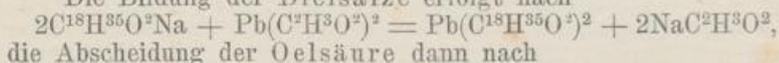
Vorgang: Beim Verseifen entstehen unter Abspaltung des Glycerins die Natronseifen, z. B. nach



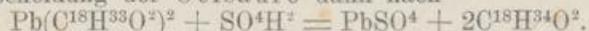
Zersetzt man die Seife mit Schwefelsäure, so erhält man die Fettsäure:



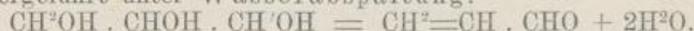
Die Bildung der Bleisalze erfolgt nach



die Abscheidung der Oelsäure dann nach

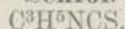


Glycerin wird durch das Kaliumbisulfat in Acrolein übergeführt unter Wasserabspaltung:



Prüfung der Seife nach pag. 143 ff. — Bei den Fettsäuren bestimme man dann Schmelzpunkt, eventuell Erstarrungspunkt! Reine Stearinsäure schmilzt bei 69,2°, Palmitinsäure bei 62°. Gemenge zeigen unter Umständen Schmelzpunkte, die unter dem der Palmitinsäure liegen; so schmilzt z. B. ein Gemenge von 9 Teilen Stearinsäure und 1 Teil Palmitinsäure bis 67,2°, dagegen ein solches aus gleichen Teilen beider Säuren bei 56,6°. Reine Oelsäure erstarrt bei +4° und schmilzt dann wieder bei +14°.

Senföl.



a. Darstellung von Allyljodid. In einer völlig trockenen, tubulierten Retorte von etwa 300–400 cc Inhalt werden 72 g wasserfreien Glycerins mit 50 g trockenem, gepulvertem Jod gemischt. (Das käufliche Glycerin ist vorher durch längeres Erhitzen in der Porzellanschale auf 175° in einem gut ziehenden Abzuge zu entwässern.) In den Tubulus der Retorte, deren Hals mit einem Kühler verbunden ist, führt durch einen Kork ein Glasrohr, das die Verbindung mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat herstellt. Nachdem die Luft aus dem Apparat durch trockne Kohlensäure verdrängt ist, bringt man zu dem Gemisch durch den Tubulus allmählich 17 g mit Filtrierpapier sorgfältig abgetrockneten gewöhnlichen Phosphor in Form erbsengrosser Stückchen, wobei die Retorte fortwährend mit Kohlensäure gefüllt sein muss. Die ersten Phosphorstückchen reagieren gewöhnlich ziemlich heftig; tritt keine Reaktion ein, so ruft man sie durch vorsichtiges Erwärmen der Retorte mit freier Flamme hervor. In der Retorte tritt dann Feuererscheinung auf, es entwickeln sich gelbliche, knoblauchartig riechende Dämpfe und Allyljodid, gemischt mit Wasser, geht in die Vorlage. Durch weiteres Eintragen von Phosphor wird Fortgang der Reaktion erzielt; sollte sie zu heftig werden, so ist die Temperatur durch Eintauchen der Retorte in kaltes Wasser zu erniedrigen. Im allgemeinen soll die Reaktion so geleitet werden, dass das entstehende Allyljodid in dem Masse, wie es sich bildet, abdestilliert, weil sonst viel Isopropyljodid nebenher entsteht.

Das Destillat besteht aus zwei Schichten, deren untere das durch Jod gelbbraun gefärbte Allyljodid ist. Es wird bis zur Entfärbung mit stark verdünnter Natronlauge und darauf mit Wasser geschüttelt, dann mit geglühter Potasche getrocknet und fraktioniert. Ausbeute ca. 50 g.

b. Ueberführung in Senföl. 17 g des erhaltenen Allyljodids erhitzt man in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkölbchen mit 10 g fein gepulvertem Rhodankalium und 10 g absolutem Alkohol so lange, bis keine Vermehrung des sich ausscheidenden Kaliumjodids mehr stattfindet. Der Kolbeninhalt wird dann mit ca. 300 cc Wasser verdünnt, das Senföl mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert, der Aether im Wasserbade verdampft und der Rückstand fraktioniert.

Vorgang: $\text{a. P} + \text{J}^3 + 3\text{H}^2\text{O} = \text{PO}^3\text{H}^3 + 3\text{JH}$.

$\text{CH}^2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}^2\text{OH} + 3\text{JH} =$

$\text{CH}^2 = \text{CH} \cdot \text{CH}^2\text{J} + 3\text{H}^2\text{O} + \text{J}^2;$

ferner: $\text{CH}^2 = \text{CH} \cdot \text{CH}^2\text{J} + 2\text{JH} = \text{CH}^3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}^3 + \text{J}^2!$

b. $\text{CH}^2 = \text{CH} \cdot \text{CH}^2\text{J} + \text{CNSK} = \text{CH}^2 = \text{CH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{SCN} + \text{KJ}$

$\text{CH}^2 = \text{CH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{SCN} = \text{CH}^2 = \text{CH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{NCS}$.

Beschreibung: Allyljodid: Farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit; Siedep. 101° . (Isopropyljodid: Siedep. 89° .)

Allylsenföl: Farbloses, wasserhelles Oel von sehr scharfem, charakteristischem Geruche; Siedep. 148° .

Prüfung: a. Soll den richtigen Siedepunkt und das spez. G. 1,789 zeigen, farblos und neutral sein.

b. Spez. G. 1,020. — Soll den richtigen Siedepunkt zeigen. — Quantitative Bestimmung vgl. pag. 74.

Terpinhydrat.

$\text{C}^{10}\text{H}^{18}(\text{OH})^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

50 g rektifiziertes Terpentinöl

30 g Alkohol

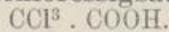
10 g Salpetersäure

werden in einer flachen Porzellanschale mehrere Tage an einem kühlen Orte bei Seite gestellt. Die alsdann in der Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, zwischen Filtrierpapier gepresst und aus Alkohol, dem zur Bindung noch vorhandener Salpetersäure etwas Kalilauge beigeetzt wurde, umkrystallisiert.

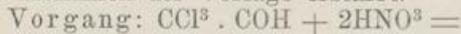
Vorgang: $\text{C}^{10}\text{H}^{16} + 3\text{H}^2\text{O} = \text{C}^{10}\text{H}^{18}(\text{OH})^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

Beschreibung: Glänzende, farblose und beinahe geruchlose Krystalle; Schmp. 116° .

Prüfung: Schmelzpunkt! Darf in heisser wässriger Lösung Lackmuspapier nicht röten und muss, beim Verbrennen auf Platinblech, vollständig flüchtig sein.

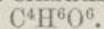
Trichloressigsäure.

In einer tubulierten Retorte schmilzt man 41,5 g Chloralhydrat im Wasserbade bei 60°, giebt durch ein in den Tubulus gesetztes Trichterchen 18 g rauchende Salpetersäure in kleinen Mengen allmählich zu (Vorsicht!) und überlässt die Mischung so lange sich selbst, bis die Entwicklung roter Dämpfe nachgelassen hat. Nachdem in den Tubulus ein Thermometer eingesetzt und ein Kühler vorgelegt ist, wird mit freier Flamme destilliert, bis die Temperatur auf 190° gestiegen ist. Das Destillat, hauptsächlich aus Salpetersäure bestehend, wird beseitigt. Nun wird der Kühler entfernt, ein trockenes Kölbchen als Vorlage über den Retortenhals gestülpt und die über 190° übergehende Trichloressigsäure aufgefangen, die beim Abkühlen der Vorlage erstarrt.

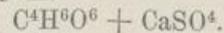
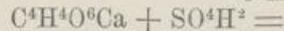
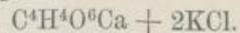
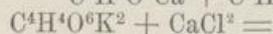
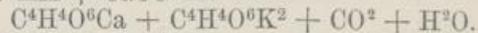
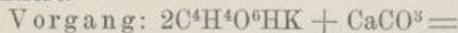


Beschreibung: Farblose, leicht zerfliessliche, rhomboedrische Krystalle; Fp. 55°.

Prüfung: Schmelzpunkt! Löslichkeit in Wasser! Abwesenheit von Salpetersäure! Titration! Chloroformreaktion beim Erwärmen mit Natriumcarbonat!

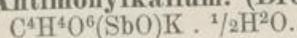
Weinsäure.

50 g roher Weinstein werden in siedendem Wasser gelöst und die filtrierte Lösung heiss mit 13 g Calciumcarbonat nahezu neutralisiert. (Vollständige Neutralisation ist zu vermeiden, um die eventuell vorhandenen Eisen-, Magnesium- und Aluminiumsalze in Lösung zu halten.) Die heisse Mischung wird dann mit 14 g Chlorcalcium versetzt, der entstandene Niederschlag nach dem Absaugen und Auswaschen in Wasser von 70° suspendiert und mit 26 g konzentrierter Schwefelsäure zersetzt. Das Filtrat wird im Wasserbad eingedampft und der Rückstand aus Wasser mehrmals umkrystallisiert.



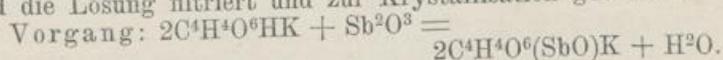
Beschreibung: Farblose, durchscheinende, säulenförmige Krystalle.

Prüfung auf Schwefelsäure, Kalk, Flüchtigkeit.

Weinsaures Antimonylkalium. (Brechweinstein.)

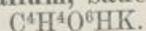
50 g Antimonoxyd.
55 g Weinstein.
600 g Wasser.

Antimonoxyd (vgl. pag. 181) und Weinstein (s. u.) werden mit der genannten Wassermenge etwa eine Stunde erhitzt, die Lösung bis auf etwa 450 cc verdunstet, filtriert und das Filtrat 24 Stunden zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden zum Zweck der Reinigung mit der 15fachen Menge Wasser einige Stunden bei Zimmertemperatur unter öfterem Umrühren stehen gelassen; hierauf wird die Lösung filtriert und zur Krystallisation gebracht.



Beschreibung: Farblose, durchsichtige Oktaeder.

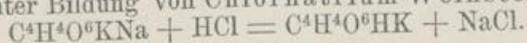
Prüfung: Das Pulver löse sich in 15 T. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur klar auf. (Prüfung auf Weinstein und Antimonoxyd.) — Man gebe zur Lösung Natronlauge bis zur Wiederlösung des Antimonoxydes und füge dann Schwefelwasserstoff zu: es darf keine Fällung eintreten. (Eisen.) — Man prüfe die Lösung auf Kalk mit Ammoniumoxalat. — Wird 1 g gepulverter Brechweinstein mit 3 cc Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf innerhalb 1 Stunde keine Färbung eintreten. (Prüfung auf Arsen.)

Weinsaures Kalium, sauer. (Weinstein.)

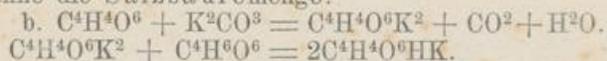
a. Aus rohem Weinstein. Man löst rohen Weinstein in heissem Wasser, klärt und entfärbt mittelst Eiweiss und Tierkohle, filtriert und lässt krystallisieren. Will man, wie für Tartarus depuratus erforderlich, zu hohen Gehalt an Calciumtartrat beseitigen, so digeriert man den so erhaltenen, feinst gepulverten Weinstein mit 2–3%iger Salzsäure und wäscht nach dem Erkalten mit kleinen Mengen kalten Wassers aus. — Oder man führt den rohen Weinstein, nach dem Pulvern, in Seignettesalz über (s. u.) und fällt dies durch Salzsäure in geringer Menge.

b. Aus Weinsäure. Um absolut kalkfreien Weinstein zu erhalten, neutralisiert man Weinsäure in wässriger Lösung mit Kaliumcarbonat und fügt der erhaltenen Lösung die wässrige Lösung der gleichen Menge Weinsäure zu.

Vorgang: a. Hier handelt es sich zunächst um Entfernung von Hefe, Farbstoff u. s. w., dann um möglichste Beseitigung des Kalks. — Aus Seignettesalz wird durch Salzsäure unter Bildung von Chlornatrium Weinstein gefällt:



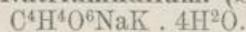
Ueberschuss an Salzsäure ist selbstverständlich zu vermeiden; man wäge das verwendete Seignettesalz und berechne die Salzsäuremenge!



Beschreibung: Weisses, krystallinisches Pulver, in 192 T. kalten und in 20 T. siedenden Wassers löslich.

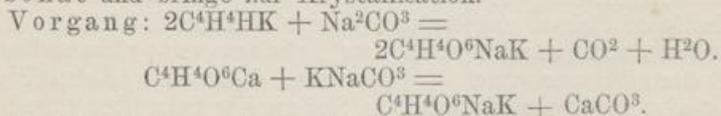
Prüfung: Auf Salzsäure, nach Zusatz von etwas Salpetersäure! Wird 1 g Weinstein mit 5 cc verdünnter Essigsäure unter wiederholtem Umschütteln eine halbe Stunde hingestellt, dann mit 25 cc Wasser gemischt und nach dem Absetzen die Flüssigkeit klar abgegossen, so darf dieselbe, auf Zusatz von 8 Tropfen Ammoniumoxalatlösung, innerhalb einer Minute eine Veränderung nicht zeigen. (Vorschrift des Arzneibuches zur Prüfung des Tartarus depuratus auf Calciumtartrat. Es beginnt hiebei, nach *Bilts*, die Trübung durch Calciumoxalat nach $\frac{1}{2}$ Min. bei $\frac{1}{3}$ %, nach $\frac{3}{4}$ bis 1 Min. bei $\frac{1}{4}$ %, nach $1\frac{3}{4}$ —2 Min. bei $\frac{1}{6}$ % Calciumtartrat.)

Weinsaures Natriumkalium. (Seignettesalz.)



a. Aus Weinstein. Rohen Weinstein digeriert man nach dem Pulvern, mit einer Lösung von reiner krystallisierter Soda (in geringem Ueberschusse zu verwenden), filtriert, bringt zur Krystallisation und reinigt (eventuell unter Zusatz von etwas kalkfreier Tierkohle) durch Umkrystallisieren. — Das beim Lösen des Weinstein in der Sodalösung ausgeschiedene Calciumtartrat kann man für sich durch eine Lösung äquivalenter Mengen von Natrium- und Kaliumcarbonat zersetzen. In dem so erhaltenen Seignettesalz bleibt leicht etwas Kalk zurück.

b. Reinen Weinstein neutralisire man mit Natriumcarbonat und bringe zur Krystallisation.



Beschreibung: Grosse, farblose, rhombische Säulen.

Prüfung: Soll neutral reagieren. (Abwesenheit von Carbonat.) — Man löst 1 g des Salzes in 10 cc Wasser, schüttelt die Lösung mit 5 cc verdünnter Essigsäure und prüft die vom ausgeschiedenen Krystallmehle durch Abgiessen getrennte Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit der gleichen Wassermenge auf Kalk (vergl. Weinstein!).