

Acetum.

(Essig.)

Klare, fast farblose oder wenig gelbliche oder bräunliche Flüssigkeit von angenehm säuerlichem Geruch und Geschmack, nach der Neutralisation mit Aetzammoniak beim Zusatze von etwas Eisenchloridlösung eine klare, röthliche Mischung liefernd. — Der Gehalt an wasserleerer Essigsäure soll nach Ph. Bor. 4 bis $4\frac{1}{4}\%$ (= 4,7 bis 5% Essigsäurehydrat), nach Ph. Germ. und Aust. 5% (= 6% Hydrat) betragen.

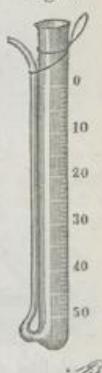
Charakteristische Kennzeichen.

a. Gebrannte Magnesia: man übergiesst in einem Kölbchen mit flachem Boden oder Arzneiglase $\frac{1}{2}$ Grmm. gebrannte Magnesia mit 30 Grmm. (oder 30 C. C.) von dem Essig und schüttelt unter gelindem Erwärmen durch behutsames Eintauchen des Gefässes in heisses Wasser — es muss eine klare oder fast klare Mischung entstehen, welche einen angenehmen schwach weinigen Geruch besitzt und weder sauer noch scharf schmeckt. — Ein erheblicher Rückstand von ungelöster Magnesia verräth einen geringeren, ein saurer Geschmack der Mischung einen höheren Gehalt an Essigsäure (so z. B. beim sogenannten Essigsprit, dessen Säuregehalt wohl auf 7 bis 8% steigt.¹⁾ Durch einen scharfen Geschmack der Mischung würden sich vorhandene scharfe Pflanzenstoffe (Seidelbast, spanischer Pfeffer u. dgl.) zu erkennen geben.²⁾

Quantitative Prüfung.

¹⁾ Die quantitative Feststellung des Essigsäuregehalts eines Essigs, von dem man sich durch die unter b. c. und d. beschriebenen Prüfungen überzeugt hat, dass dessen Sauerheit ausschliesslich durch Essigsäure bedingt wird, geschieht am schnellsten und einfachsten mit Hilfe einer alkalischen Flüssigkeit von bekanntem Alkaligehalt, so z. B. der officinellen Lösung von kohlensaurem Kali (Kali carbonicum solutum Ph. Bor.), welche bei einem specifischen Gew. = 1,34 bei 15° C. $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts wasserleeres kohlensaures Kali enthält, und wovon folglich 207 Gewichtstheile 51 Gewichtstheile wasserleere Essigsäure oder 60 Th. Säurehydrat neutralisiren. Man wägt 25 oder 50 Grmm. von dem Essig in einem Becherglase ab, erwärmt etwas und fügt dann unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange von einer abgewogenen Menge (Fig. 1) der genannten alkalischen Flüssigkeit hinzu, bis Lackmuspapier beim Betupfen mit dem Rührstabe nicht ferner mehr geröthet wird. Die verbrauchte Menge von der Kalilösung mit 4 getheilt, giebt als Quotient sehr nahe die entsprechende Gewichtsmenge wasserleerer Essigsäure ($C^4H^3O^3 = 51$) und mit 3,45 getheilt die entsprechende Gewichtsmenge Essigsäurehydrats ($HO, C^4H^3O^3 = 60$). 50 Grmm. officinellen Essigs, dessen gesetzmässiger Gehalt an wasserleerer Essigsäure nach Ph. Bor. (ebenso nach Ph. Ross.) sehr nahe $4\frac{1}{4}\%$ (= 5% Essigsäurehydrat) beträgt, werden somit zur Neutralisation $8\frac{1}{2}$ Grmm. kohlensaure Kalilösung erfordern. — Ph. Germ. und Austr. verlangen einen Gehalt von 5% (= 6% Essigsäurehydrat), Ph. Helv. von 3,56 (= 4% Essigsäurehydrat), Ph. Brit. von 4,6% (= 5,4% Hydrat) an wasserleerer Essigsäure.

Fig. 1.



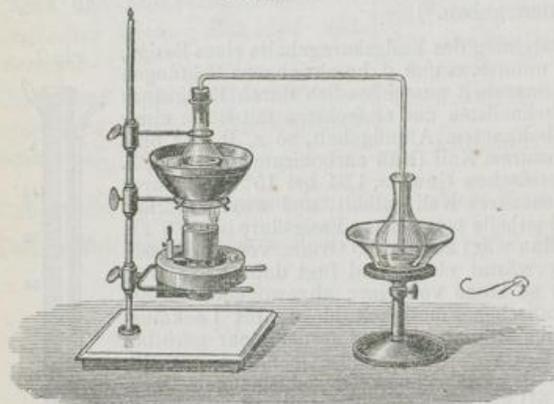
Quantitative
Prüfung.

Die Ph. austr. schreibt als acidimetrische Flüssigkeit, anstatt der officinellen Lösung von kohlensaurem Kali, eine Lösung von Aetznatron vor, welche in 1000 Gewichtstheilen 40 Gewichtstheile Natronhydrat ($\text{NaOH} = 40$) enthält, und wovon folglich 1000 Gewichtstheile 60 Gewichtstheilen Essigsäurehydrat entsprechen. Bei Anwendung solcher acidimetrischer Flüssigkeit zur Prüfung eines Essigs auf seinen Säuregehalt ergibt sich letzterer, wenn die zur Neutralisation einer bestimmten Gewichtsmenge (25 oder 50 Grmm.) von dem fraglichen Essig verbrauchte Menge von der alkalischen Lösung durch 1,666 dividirt wird (denn $\frac{1000}{60} = 1,666$, folglich $\frac{1000}{1,666} = 60$). — Zur Aufnahme und Abwägung der alkalischen Flüssigkeit bedient man sich am besten einer Bürette (Fig. 1), welche am oberen Theile mit einer Schleife aus dünnem Platindrath versehen ist, mittelst deren sie an das Häkchen der Tarirwage aufgehängt werden kann.

Nicht so schnell ausführbar ist aber die Feststellung des Essigsäuregehalts, wenn sich durch die unter b., c. und d. beschriebenen Prüfungen ergeben, dass der Essig mit einer oder der andern der genannten fremden Säuren verfälscht ist. Erforderlichen Falls wird man hierbei am kürzesten und mit annähernder Genauigkeit folgendermaassen verfahren: man wägt in einem Becherglase 50 oder 100 Grmm. von dem fraglichen Essig ab, neutralisirt denselben mit aufgelöstem kohlensaurem Kali (dessen verbrauchte Menge nachträglich bestimmt wird) und lässt dann die Flüssigkeit in demselben Becherglase bis zur Syrupdicke verdunsten. Den Rückstand zieht man mit höchst rectificirtem Weingeist aus, filtrirt, wiederholt mit dem Ungelösten dieselbe Behandlung noch einmal und versetzt das gesammte Filtrat mit einer concentrirten Lösung von etwas mehr als doppelt soviel Weinsäure, als an berechnetem trockenem kohlensaurem Kali zur Neutralisation verbraucht worden. Man lässt das Gemisch durch mehrere Stunden stehen, sammelt hierauf das abgeschiedene saure-weinsäure Kali in einem tarirten Filter, wäscht mit rectificirtem Weingeist aus, trocknet und wiegt. Die Gewichtsmenge des Salzes durch 3,7 getheilt ergibt die entsprechende Gewichtsmenge wasserleerer Essigsäure, denn $\frac{(\text{KOH} \cdot \text{T} = 188,2)}{\text{Ac} = 51} = 3,7$; folglich $\frac{x \text{ KO,HO T}}{3,7} = x \text{ Ac}$.

Fig. 2.

Prüfung auf
Weingeist.



und
Aldehyd.

Gewichts des Destillats kann nun leicht der Weingeistgehalt des betreffenden Essigs erkannt und quantitativ bestimmt werden. Zur Bestimmung des specif. Gewichts bedient man sich am bequemsten eines kleinen Piknometers (Fig. 3), dessen Capacität für reines Wasser von 15° C. Temperatur bekannt oder zuvor ermittelt ist. — Ein Gehalt dieses Destillats an Aldehyd (dem nächsten sauerstoffärmeren nicht sauren Oxydationsproduct des Weingeistes) ergibt sich, wenn etwas davon mit Aetzkalklauge in Ueberschuss versetzt und die Mischung dann

?) Branntwein-Essig enthält zuweilen infolge fehlerhafter Säuerung eine übermäßige Menge unveränderten Weingeistes. Dies kann am besten auf die Art ermittelt werden, dass man den unter a. beschriebenen Versuch unter Anwendung von mindestens 100 Grmm. des fraglichen Essigs ausführt und die von der überschüssigen Magnesia abgossene und schliesslich abfiltrirte Flüssigkeit aus dem Chlorcalciumbade zur Hälfte abdestillirt (Fig. 2). Durch Feststellung des specifisch.

erwärmt wird — bei Vorhandensein von Aldehyd färbt sich die Flüssigkeit mehr oder weniger gelb oder braun.

b. Chlorbaryum: man fügt zu einer kleinen Probe (10—20 Grmm. oder 10—20 C. C.) von dem klaren Essig einige Tropfen Chlorbaryumlösung — es darf keine oder erst nach kurzer Weile eine geringe weisse Trübung (durch die wohl in jedem rohen Essig vorhandene geringe Menge von Schwefelsäuresalzen veranlasst) eintreten. Eine reichliche derartige Trübung würde hinweisen entweder auf eine (durch Nachlässigkeit oder Zufall veranlasste) Verunreinigung durch Schwefelsäuresalze, oder auf eine absichtliche Verfälschung mit Schwefelsäure, um einen zu geringen Gehalt an Essigsäure zu verdecken. Letzteres kann durch die Runge'sche Zuckerprobe (α) oder, wenn erforderlich, am unzweifelhaftesten durch Destillation (β) ermittelt werden.

α) Zuckerprobe: man tröpfelt etwas von dem Essig auf eine weisse Untertasse, giebt ein Körnchen Zucker hinein und setzt die Tasse auf ein Gefäss, worin Wasser siedet — der nach dem Verdunsten der Flüssigkeit zurückbleibende Fleck darf kaum gefärbt, aber durchaus nicht schwarz erscheinen, was die Gegenwart von freier Schwefelsäure verrathen würde.

β) Destillationsprobe: man wägt in einer Porzellanschale 50—100 Grmm. von dem Essig ab, lässt im Wasserbade bis auf etwa den vierten Theil an Rückstand verdunsten, giesst den Rückstand in einen kleinen Destillirkolben (Fig. 4) und destillirt aus dem Drahtnetz bis nahe zur Trockene ab. In der kleinen Vorlage ist etwas von einer klaren Lösung von Chlorbaryum in Chlorwasser enthalten. Enthielt der Essig freie Schwefelsäure, so ist gegen Ende der Destillation durch Einwirkung dieser letzteren auf die organischen Gemengtheile des Essigs (nöthigenfalls kann ein wenig Zucker mit in den Destillirkolben gegeben werden) schwefelige Säure entstanden, welche mit dem vorgeschlagenen Chlorwasser in Wechselwirkung kommend die Bildung von Schwefelsäure veranlasst, wodurch schwefelsaurer Baryt ausgefällt wird.

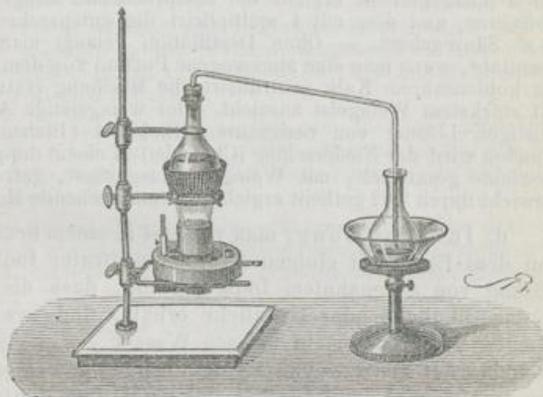
Will man bei einem positiven Ausfalle der vorstehenden Prüfungen die vorhandene freie Schwefelsäure annähernd quantitativ bestimmen, so kann dies auf die Art geschehen, dass man etwa 100 Grmm. von dem fraglichen Essig in einem Becherglase bei einer Temperatur zwischen 40 bis 50° C. bis auf etwa den 5. oder 6. Theil verdunsten lässt, den Rückstand dann mit dem dreifachen Volum höchst rectificirten Weingeistes aufnimmt, filtrirt, Becherglas und Filter noch mit etwas Weingeist nachspült und das Filtrat mit einer klaren Lösung von 10 Grmm. essigsäuren Kali's in Weingeist versetzt. Nach 24 Stunden sammelt man das abgetrennte schwefelsaure Kali in einem tarirten Filter, süsst mit rectificirtem Weingeist aus, trocknet und wägt. Das Gewicht des schwefelsauren Kali's durch 1,775 getheilt, ergiebt die entsprechende Menge concentrirter Schwefelsäure.

Fig. 3.



Prüfung auf Schwefelsäure.

Fig. 4.



Quantitative Ermittlung der Schwefelsäure.

Prüfung auf
Salzsäure
und

e. Salpetersaures Silberoxyd: man versetzt eine kleine Portion von dem Essig zunächst mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure, darauf mit einigen Tropfen aufgelösten Silbersalzes — es darf hierbei nur eine geringe weisse Trübung (von dem Gehalte des bei der Fabrikation angewandten Wassers an Salzsäuresalzen herrührend) eintreten. Eine reichliche Trübung und eine käsige weisse Fällung würde entweder eine zufällige Verunreinigung mit Chloralkalimetallen (z. B. Kochsalz) oder eine Verfälschung mit Salzsäure verrathen. Die nähere Ermittlung der letzteren geschieht entweder ebenfalls durch die Zuckerprobe (Salzsäure veranlasst einen dunkeln rothbraunen Flecken) oder, am unzweifelhaftesten, durch Destillation in der vorgeschriebenen Weise, jedoch ohne vorgängige Concentration des Essigs, und Prüfung des Destillates mit Silbersalzlösung.

Behufs der quantitativen Bestimmung vorhandener freier Salzsäure wägt man in einem Destillirkolben von passender Grösse 100 Grmm. von dem fraglichen Essig ab, löst darin 30 Grmm. reines Bittersalz auf und unterwirft die Mischung im Chlorcalciumbade der Destillation (vergl. Fig. 2 S. 2.) bis fast zur Trockne, wobei man die Vorsicht gebraucht, der Chlorcalciumlösung von Zeit zu Zeit heisses Wasser zuzugeben, um das Verdampfte zu ersetzen. Das gesammte Destillat wird dann mit Höllesteinlösung ausgefällt, die Mischung etwas erwärmt, der Niederschlag (Chlorsilber) in einem doppelten Filter von je gleichem Gewicht gesammelt, bei Ausschluss des Lichtes ausgesüsst, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, dann scharf getrocknet und gewogen. Das Gewicht des Chlorsilbers durch 3,931 getheilt ergibt die entsprechende Menge wasserleerer Chlorwasserstoffsäure, und dies mit 4 multiplicirt die entsprechende Menge offic. Säure von 25% Säuregehalt. — Ohne Destillation gelangt man annähernd zu demselben Resultate, wenn man eine abgewogene Portion von dem Essig in einem Becherglase mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, die Mischung eintrocknet und den Rückstand mit stärkstem Weingeist auszieht. Der weingeistige Auszug wird mit einer weingeistigen Lösung von essigsauerm Bleioxyd (Bleizucker) ausgefällt. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag (Chlorblei) in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte gesammelt, mit Weingeist ausgesüsst, getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 3,82 getheilt ergibt die entsprechende Menge wasserleerer Salzsäure.

Salpeter-
säure.

d. Indigolösung: man versetzt in einem Setzkölbehen etwa 30 Grmm. von dem Essig mit einigen Tropfen neutraler Indigolösung (eine wässrige Lösung von sogenanntem Indigocarmin), dass die Flüssigkeit einen Stich in das Bläuliche oder Grünliche erhält, und erwärmt gelinde durch Eintauchen des Gefässes in heisses Wasser — es darf weder bald, noch bei nachherigem Zusatze von wenig dreifach-gewässerter Schwefelsäure (reine concentrirte Schwefelsäure, welche mit dem dritten Theile ihres Gewichtes Wassers verdünnt ist) eine Entfärbung eintreten. Das erstere würde freie, das zweite gebundene Salpetersäure (Salpetersäuresalze) andeuten.

Um, wenn es die Umstände erfordern, freie Salpetersäure ganz unzweideutig zu erkennen, unterwirft man etwa 50 oder 100 Grmm. von dem Essig in der vorgeschriebenen Weise (ohne vorgängige Concentration) der Destillation aus einem kleinen Kolben innerhalb des Drahtnetzes und zwar so, dass das Abflussrohr bis tief in eine Vorlage reicht, welche etwas von einer concentrirten klaren Lösung von Eisenvitriol enthält, ohne jedoch in diese letztere zu tauchen. Bei Vorhandensein von freier Salpetersäure wird gegen das Ende der Destillation salpeterige Säure und Stickoxydgas auftreten, welche von der Eisenoxydulösung absorbirt werden, wodurch diese dunkel gefärbt wird.

Die quantitative Bestimmung freier Salpetersäure kann erforderlichen Falles mit annäherndem Erfolg auf die Art geschehen, dass man etwa 100 Grmm. von dem Essig mit gebrannter Magnesia neutralisirt, die Mischung im Becherglase verdunstet, den Rückstand mit Weingeist aufnimmt und das weingeistige Filtrat mit

einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kali versetzt — es wird salpetersaures Kali abgeschieden, welches nach 24 Stunden in einem tarirten Filter gesammelt, mit Weingeist ausgewaschen, dann getrocknet und gewogen wird. Das Gewicht entspricht nahezu der doppelten Menge offic. Salpetersäure von 25% Säuregehalt und ergibt durch 1,630 getheilt die entsprechende Menge höchst concentrirter Salpetersäure.

e. Schwefelwasserstoff: man vermischt in einem nach geschehener Mischung zu verschliessenden Setzkolben 100—200 Grmm. von dem fraglichen Essig mit einem gleichen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers, oder man leitet Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung ein — eine Trübung und Fällung würde auf die Anwesenheit eines schädlichen Metalles hinweisen, doch ist eine nachträgliche weitere Prüfung solchen Niederschlages unumgänglich nöthig.

Behufs solcher weiteren Prüfung wird das Gefäss mit einem Korke verschlossen und zur Ablagerung des Niederschlages durch 24 Stunden ruhig hingestellt. Man giesst dann die Flüssigkeit soweit wie thunlich ab, sammelt den Absatz in einem kleinen Filter, sässt mit Schwefelwasserstoffwasser aus, durchsticht das Filter mit einem Glasstabe und spült den Inhalt mittelst der Spritzflasche (Fig. 5) in ein Porzellanschälchen ein. Man lässt wiederum absetzen, giesst das überstehende Wasser so weit wie thunlich ab, giebt etwas offic. reine Salpetersäure auf, lässt im Wasserbade eintrocknen und prüft den Rückstand

Fig. 5.



Prüfung auf Metalle.

auf Blei: man giebt etwas Wasser und 1 Tropfen Salpetersäure auf den Rückstand, erwärmt, lässt absetzen, giesst in einen Reagircylinder klar ab und fügt etwas verdünnte reine Schwefelsäure zu — eine weisse Trübung giebt unzweideutig die Anwesenheit von Blei zu erkennen;

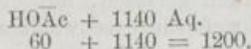
auf Kupfer: man giesst den bei Abwesenheit von Blei klar gebliebenen Inhalt des Cylinders in das Schälchen zurück, lässt abermals eintrocknen und nimmt den Rückstand mit Salmiakgeist auf — eine blaue Färbung der Flüssigkeit lässt Kupfer erkennen;

auf Zink: man filtrirt die ungebläuet gebliebene ammoniakalische Mischung und versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen Schwefelammonium-Flüssigkeit — bei Anwesenheit von Zink entsteht eine weisse Trübung und allmählig ein ähnlicher Niederschlag.

Wenn bei Anwesenheit von Kupfer gleichzeitig auch auf Zink geprüft werden soll, so wird die abfiltrirte blaue ammoniakalische Flüssigkeit zunächst mit wässriger Blausäure bis zur völligen Entfärbung versetzt, darauf etwas klare Schwefelkaliumlösung hinzugefügt und das Ganze nun wohl verstopft längere Zeit ruhig hingestellt — ein bald oder nach einiger Zeit eintretender weisser Niederschlag verräth die gleichzeitige Anwesenheit von Zink.

Acetum purum.

(loco Aceti destillati s. stillatitii. Reiner oder destillirter Essig.)



Klare farblose Flüssigkeit von reinem säuerlichen Geruch und saurem Geschmacke, nach der Neutralisation mit Aetzammoniak beim Zusatze von etwas Eisenchloridlösung sich röthlich färbend, nahezu $4\frac{1}{4}\%$ wasserleere Essigsäure enthaltend.

Charakteristische Kennzeichen.

a. Wärme: ohne allen Rückstand flüchtig.

Verhalten
gegen
Reagentien.

- b. Gebrannte Magnesia }
 c. Schwefelwasserstoff } wie bei Acetum.
 d. Chlorbaryumlösung } das Präparat darf dadurch keine Trübung
 e. Höllensteinlösung } erleiden.
 f. Uebermangansaures Kali: man versetzt in einem Kelchglase 25—30 C. C. von dem Essig mit 1—2 Tropfen von einer Lösung von übermangansaurem Kali ($\frac{1}{1000}$ enthaltend) — das Präparat muss eine röthliche Färbung annehmen und weder alsbald (bei Anwesenheit von Aldehyd und ebenso von Empyreuma), noch innerhalb einiger Minuten (bei Anwesenheit von Weingeist) eine Entfärbung eintreten.

Aldehyd und Weingeist können besonders in einem Präparate vorkommen, welches nach der alten Weise durch Destillation von rohem Essig ohne Beseitigung des zuerst überdestillirten Antheils gewonnen worden. Eine specielle Prüfung kann nach vorgängiger Neutralisation mit gebrannter Magnesia in der bei Acetum angegebenen Weise ausgeführt werden. Aldehyd lässt sich ausserdem noch speciell dadurch erkennen, dass man etwa 30 C. C. von dem Präparate mit Aetzkalklauge bis zur starken alkalischen Reaction versetzt und die Mischung bis nahe zum Sieden erhitzt — bei Anwesenheit von Aldehyd entsteht eine mehr oder weniger gelbe oder bräunliche Färbung. Empyreuma ergiebt sich speciell durch den Geruch und Geschmack des mit gebrannter Magnesia neutralisirten und vom Ueberschuss der letzteren abfiltrirten Präparats.

Acetum pyroxylicum crudum.

(Acetum Ligni empyreumaticum crudum. Roher Holzessig.)

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Eine mehr oder weniger dunkelbraune Flüssigkeit von säuerlichem und gleichzeitig theer- und rauchähnlichem Geruch und Geschmack. Die Sauerheit wird wesentlich durch Essigsäure bedingt und kann quantitativ durch Neutralisation mit einer Lösung von reinem kohlen-saurem Natron von bekanntem Gehalt ermittelt werden. Wird etwas von der neutralen oder schwach alkalischen Flüssigkeit in einem dünnen Porzellanschälchen mit echter Porzellanglasur abgedunstet und der Rückstand allmählig bis zur vollständigen Verkohlung erhitzt, so darf in letzter Instanz kein plötzliches Verglimmen sich wahrnehmen lassen, welches auf Salpetersäure hinweisen würde. Der erkaltete und mit Wasser aufgenommene kohlige Rückstand muss ein Filtrat geben, welches mit offic. reiner Salpetersäure übersättigt und in einzelnen Antheilen mit Chlorbaryumlösung und mit Höllensteinlösung geprüft in beiden Fällen keine oder doch nur eine sehr geringe Fällung erleidet — gegenfalls ist das Präparat schwefelsäure- oder salzsäurehaltig. — Wird der übrige Theil der obigen neutralen Flüssigkeit in einer mehr tiefen als flachen Porzellanschale eingetrocknet, darauf über der Weingeistlampe behutsam bis zum Schmelzen erhitzt, dabei eine kurze Weile erhalten, dann erkalten gelassen, mit etwas Wasser aufgenommen, mit verdünnter reiner Schwefelsäure schwach angesäuert, filtrirt und das fast farblose Filtrat mit Eisenchloridlösung geprüft, so färbt es sich roth (Nachweis der Essigsäure.)

Prüfung auf
Metalle.

Soll der rohe Holzessig zum Conserviren von Fleisch benutzt werden, so ist eine Prüfung desselben auf schädliche Metalle nothwendig. Zu diesem Behufe werden in einem Setzkolben von passender Grösse 200—400 Grmm. davon mit einem gleichen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers versetzt, der Kolben wird mit einem Korke verschlossen und zur Ablagerung des entstehenden Niederschlages

durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit von dem Bodensatze behutsam abgegossen, letzterer in einem kleinen Filter gesammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgesüsst und endlich, nachdem das Filter mit einem Glasstabe durchstochen worden, mittelst der Spritzflasche in einen kleineren Kolben eingespült. Man giebt etwas Kalium- oder Natriumsulphhydratlösung zu, schüttelt, filtrirt wiederum ab und süsst den Rückstand im Filter mit Schwefelwasserstoffwasser aus, bis das Abfließende nicht mehr alkalisch reagirt. Das alkalische Filtrat nebst Aussüßflüssigkeit wird in ein Kölbchen mit flachem Boden abfließen gelassen, mit reiner Salzsäure angesäuert und behufs der Ablagerung des entstehenden Niederschlages (α) bei Seite gestellt. Der von der alkalischen Flüssigkeit nicht aufgenommene und in dem Filter zurückgebliebene Antheil des Niederschlages wird, nachdem das Filter mit einem Glasstabe durchstochen worden, in ein Schälchen eingespült und damit behufs der Prüfung auf Blei, Kupfer und Zink, wie bei Acetum S. 5 angegebene, verfahren.

Es erübrigt nun noch, den durch Salzsäure in der alkalischen Flüssigkeit veranlassten Niederschlag (α) auf Arsengehalt (Polytechn. Centralblatt 1858. S. 217) zu prüfen. Zu diesem Behufe wird der Niederschlag nach Abgiessen der überstehenden sauren Flüssigkeit in einem kleinen Filter gesammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser sorgfältig ausgesüsst, darauf aus dem durchstochenen Filter mittelst der Spritzflasche in ein Porzellanschälchen eingespült, darin im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand mit concentrirter reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) übergossen und letztere in gelinder Wärme darüber abgedunstet. Der gelbliche Rückstand wird mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron behutsam bis zur alkalischen Reaction versetzt, von Neuem eingetrocknet, darauf mit etwa gleichviel oder etwas mehr von einer Mischung aus gleichen Theilen wasserleeren kohlensauren und salpetersauren Natrons vermischt, das Gemisch scharf getrocknet und in einem Porzellantiegel (ist der Betrag des Gemenges nur gering, so kann die Schmelzung auch in dem Schälchen geschehen) über der Weingeist- oder Gaslampe allmählig bis zum Schmelzen erhitzt. Die erkaltete Masse wird dann unter gelindem Erwärmen mit Wasser aufgenommen, etwas Salmiak hinzugegeben, filtrirt und das Filtrat mit ammoniakalischer Bittersalzlösung versetzt. Ist nach Verlauf von 12 Stunden kein krystallinischer weisser Niederschlag entstanden, so war in dem also behandelten Absatze (α) kein Schwefelarsen enthalten, und derselbe bestand nur aus organischer Substanz mit Schwefel gemengt. Gegenfalls kann der Niederschlag kaum etwas Anderes als arsensaure Ammon-Magnesia sein und muss nach dieser Richtung hin näher geprüft werden. Zu diesem Behufe wird derselbe in einem kleinen Filter gesammelt, mit verdünntem Salmiakgeist (1:3) ausgesüsst, darauf durch Uebergiessen des Filters mit erwärmter verdünnter Essigsäure (sogenanntem destillirten Essig)

aus diesem hinweggenommen, die in ein Schälchen abgeflossene Flüssigkeit abgedunstet und die Hitze allmählig bis nahe zum Glühen gesteigert. Der geringe trockene Rückstand wird mit etwas Magnesit und Cyankalium gemischt, das Gemenge abermals sehr scharf getrocknet, in ein kleines Reductionskölbchen (Fig. 6) gefüllt und darin allmählig bis zum Glühen erhitzt — vorhandenes Arsen giebt sich nun unzweifelhaft durch Bildung eines metallischen Anflugs (α) zu erkennen. — Oder man nimmt den im Filter befindlichen Magnesianiederschlag, anstatt mit verdünnter Essigsäure, mit erwärmtem schwefelsäurehaltigen Wasser auf, lässt in ein Porzellanschälchen abfließen, giebt ein wenig wässrige schwefelige Säure oder schwefligsaures Natron hinzu, dampft im Wasserbade bis nahe zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit offic. reiner Salzsäure auf, giebt die Lösung in einen kleinen Destillirkolben, destillirt unter Anwendung des in Fig. 4 S. 3 dargestellten Apparates den grössten Theil der Flüssigkeit ab und giesst nach Beendigung der Destillation den Inhalt des Recipienten in ein anderes Gefäss ein, worin ein gleiches Volum oder mehr klares gutes Schwefelwasserstoffwasser enthalten. Eine hierbei eintretende gelbe Färbung und ein nach längerer Zeit angesammelter ähnlicher Niederschlag giebt die Anwesenheit von Arsen unzweideutig zu erkennen.

Prüfung auf
Arsen.

Fig. 6.



Acetum pyroxylicum rectificatum.

(Acetum Ligni empyreumaticum rectificatum. Rectificirter Holzessig.)

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose (wenn frisch bereitet) oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von brenzlich-säuerlichem Geruch und Geschmack, beim Zusammenbringen mit kohlen-säurem Alkali starkes Aufbrausen veranlassend und beim Vermischen der neutralisirten Flüssigkeit mit wenig Eisenchloridlösung eine dunkelbraunrothe Mischung liefernd. — Der Säuregehalt kann in derselben Weise wie bei Acetum mittelst offic. kohlen-säurer Kalilösung quantitativ ermittelt werden.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: auf Platinblech getropft und erwärmt, ohne unbrennlichen Rückstand verschwindend — gegenfalls sind feuerbeständige Einnengungen vorhanden.

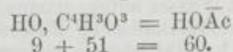
b. Chlorbaryum

c. Salpetersaures Silberoxyd } in aufgelöster Form zwei einzelnen Proben von der Säure zugesetzt, dürfen sogleich keine Trübung veranlassen (Schwefelsäure, Salzsäure).

d. Schwefelwasserstoffwasser darf keine Reaction veranlassen.

Acidum aceticum.

(Acidum aceticum concentratissimum, Acetum acerrimum s. glaciale. Concentrirteste Essigsäure, Essigsäurehydrat, Eisessig.)



Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose Flüssigkeit von sehr starkem, stechend saurem Geruche, in niederer Temperatur (nahehin + 8° C.) zu einer blättrig krystallinischen Masse erstarrend, mit Wasser mischbar, beim Erhitzen in einem Schälchen entzündliche Dämpfe liefernd, giebt nach der Neutralisation mit einem wässrigen Alkali beim Zusatze von Eisenchloridlösung eine dunkelrothe Flüssigkeit; entwickelt, mit einer Mischung aus gleichviel starkem Weingeist und reiner concentrirter Schwefelsäure erwärmt, den charakteristischen Geruch nach Essigäther.

Verhalten gegen Reagentien.

a. Wärme: einige Tropfen auf Platinblech erwärmt verdampft ohne wahrnehmbaren Rückstand — gegenfalls sind feuerbeständige Gemengtheile vorhanden.

b. Gebrannte Magnesia: man übergiesst in einem Kölbchen 1 Grmm. gebrannte Magnesia zunächst mit ungefähr der 6fachen Menge (6 C. C.) warmen Wassers, fügt darauf 3 Grmm. von der Essigsäure zu, schüttelt eine kurze Weile und filtrirt — es darf nur sehr wenig von der Magnesia ungelöst zurückbleiben und das Filtrat keinen brenzlichen Geruch erkennen lassen.

c. Nelkenöl: man giebt 4–6 Tropfen von der Säure in einen kleinen Probireylinder und tröpfelt darauf ebensoviel Nelkenöl hinzu — die Mischung muss homogen erscheinen, gegenfalls ist der Wassergehalt erheblich grösser als 16%.

Das reine Essigsäurehydrat (HO $\bar{\text{A}}\text{c}$) enthält nur 15% Wasser, wird aber in nicht dicht verschlossenen Gefässen und bei öfterem Öffnen derselben leicht

wasserreicher, daher in solcher Integrität nicht wohl aufzubewahren. Die Ph. austr. gestattet einen Wassergehalt von nahe 18,4% (= 96% Säurehydrat; spec. Gew. = 1,0644 bei 15° C. nach Oudemans.) Das reine Hydrat siedet zwischen 117 und 118° C., besitzt bei 15° C. ein spec. Gew. = 1,0553, welches aber auch einer Säure zukommt, die nur 41% Säurehydrat enthält (Oudemans). Bei allmählichem Zusatze von Wasser findet anfangs eine Erhöhung, dann eine Verminderung des spec. Gew. statt, so dass aus letzterem allein der Säuregehalt einer wässerigen Essigsäure nicht wohl unmittelbar erschlossen werden kann. Dies geschieht aber leicht durch Ermittlung der neutralisirenden Wirksamkeit, gegenüber einer alkalischen Flüssigkeit von bekannter Stärke (so z. B. die officinelle Lösung von kohlen-saurem Kali, wovon, bei einem spec. Gew. = 1,34 bei 15° C., 207 gleich sind 60 Essigsäurehydrat, deren daher zur Neutralisation irgend einer Menge Essigsäure verbrauchte Quantität durch 3,45 getheilt die in dieser Essigsäure enthaltene Menge Essigsäurehydrates ergibt). — Noch eine andere Bestimmungsweise besteht darin, dass man in einem Becherglase, worin bereits etwas Wasser enthalten, eine beliebige Menge von der Säure abwägt, mit reinem kohlen-sauren Baryt, welchen man vorher mit etwas Wasser zu einer homogenen Milch angerührt hat, digerirt, dann filtrirt, nach vollständigem Aussüssen des Filters das gesammte neutrale Filtrat heiss mit verdünnter Schwefelsäure ausfällt und den entstandenen schwefelsauren Baryt dem Gewichte nach bestimmt. Zu diesem Behufe wird letzterer sorgfältig in ein vorher benüßtes Filter eingespült, mit Wasser ausgesüsst, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt, darauf scharf getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 1,933 getheilt, ergibt die entsprechende Menge Essigsäurehydrats. (Man vergl. übrigens die vortreffliche Arbeit von A. C. Oudemans: Ueber das specif. Gewicht der Essigsäure und ihrer Gemische mit Wasser. Bonn 1866.)

Ermittlung
des Säure-
gehalts.

d. Schwefelwasserstoffwasser: man giebt in ein Arzneiglas etwa 30 Grmm. (30 C. C.) gutes klares Schwefelwasserstoffwasser, fügt dann dazu 8—10 Grmm. oder naheliegender 10 C. C. von der Säure und verschliesst das Glas mit einem Korke — es darf weder eine weisse noch eine farbige Trübung eintreten. Die erstere würde auf schwefelige Säure, die letztere auf metallische Verunreinigungen hinweisen.

Prüfung auf
Verunreinigungen.

e. Chlorbaryum: man giesst etwas destillirtes Wasser in ein Reagirglas, fügt einige Tropfen aufgelöstes Baryumsalz hinzu und darauf von der fraglichen Säure — es darf weder unmittelbar eine Trübung (Schwefelsäure) eintreten, noch auch bei nachherigem Zusatze von schwefelsäurefreiem Chlorwasser (schwefelige Säure).

f. Salpetersaures Silberoxyd: man verfährt wie im Vorhergehenden unter Anwendung von aufgelöstem Silbersalz — es darf auch hier keine Trübung (Salzsäure) sich zeigen.

g. Schwefelsaures Eisenoxydul: man versetzt in einem Kelchglase etwas von der Säure mit einem gleichen Volum oder mehr von einer concentrirten Eisenvitriollösung und lässt dann behutsam reine concentrirte Schwefelsäure einfließen — es darf an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine farbige Zone sich zeigen, welche auf die Anwesenheit von Salpetersäure hinweisen würde.

Letzteres könnte z. B. der Fall sein, wenn die Säure mit Anwendung von bei der Bereitung von Salpetersäure gewonnenem sauren schwefelsauren Kali be-reitet und nicht rectificirt worden.

Durch Rectification mit einer angemessenen Menge wasserleeren essig-sauren Natrons kann überflüssiges Wasser, welches die Mischbarkeit mit Nelkenöl beeinträchtigte, durch Rectification mit einer geringern Menge desselben Salzes können Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, wenn die eine oder die andere dieser Säuren anwesend ist, leicht beseitigt werden. Um vorhandene schwefelige

Reinigung.

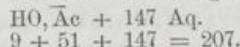
Säure zu entfernen, giebt man in die betreffende Säure feines zerriebenes saures chromsaures Kali in kleinen Portionen zu, bis eine rothgelbe Färbung dauernd eintritt und rectificirt dann. Durch das letztere Mittel wird auch vorhandenes Empyreuma beseitigt, wenn zu der gelbrothen Mischung nachträglich noch etwas reine concentrirte Schwefelsäure zugetropfelt, und nach längerer Zeit die Rectification vorgenommen wird.

Acidum
chloraceticum.

Von den aus der Einwirkung trockenen Chlors auf Essigsäurehydrat unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen (vgl. R. Hoffmann in *Liebig's Ann. der Ch. u. Pharm.* B. CII. S. 1.) oder bei Gegenwart von Jod (vergl. H. Müller a. a. O. B. CXXXIII. S. 156) hervorgehenden gechlorten Essigsäuren (Chem. Apothekerbuch 1867. S. 276) ist in neuerer Zeit die Dichloressigsäure oder vielmehr ein Gemenge derselben mit Monochloressigsäure unter dem Namen Acidum chloraceticum ($\text{HO}, \text{C}^2[\text{HCl}]^2\text{O}^3$) als Aetzmittel empfohlen worden und wird auch zu diesem Behufe in den Handel gebracht. Das Präparat erscheint bei niedriger Temperatur als eine erstarrte weisse krystallinische, bei mittlerer Temperatur als eine halbflüssige krystallinische Masse, riecht schwach nach Essigsäure, wirkt höchst ätzend auf die Haut, ist in Wasser leicht löslich, sehr hygroskopisch und zerfließt in undichten Gefässen. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer, wird durch Höllensteinlösung nicht getrübt. Wird aber etwas von der wässerigen Lösung mit einer Auflösung von kohlen saurem Natron übersättigt und erwärmt, darauf mit Salpetersäure angesäuert und nun mit Höllensteinlösung versetzt, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von Chlorsilber.

Acidum aceticum dilutum.

(Acetum concentratum. Verdünnte Essigsäure, concentrirter Essig.)



Charakteristische
Kennzeichen.

Klare farblose Flüssigkeit von reinem, angenehm saurem Geruche, welche nach der Neutralisation mit reinem Alkali durch hinzugetropfelte Eisenchloridlösung roth gefärbt wird, mit einem gleichen Volum von einer Mischung aus gleichen Gewichtstheilen starken Weingeistes und concentrirter Schwefelsäure erwärmt den Geruch nach Essigaether ausgiebt.

Specifisches Gewicht: = 1,038 bei 15° C. (Ph. Bor.) = 1,040 bei 15° C. und = 1,037 bei + 20° C. nach Oudemans; 24,6 % wasserleerer Essigsäure oder 29 % Essigsäurehydrat enthaltend.

Andere Pharmakopöen weichen in dieser Beziehung von der preuss. Pharmakopöe ab. Ph. Germ. fordert 25 % (spec. Gew. = 1,040), Ph. Austr. 20, 4 % (spec. Gew. = 1,0285), Ph. Brit. 33 % (spec. Gew. = 1,0447) Säurehydrat.

Prüfung.

a. Wärme: wie bei Acidum aceticum.

b. Gebrannte Magnesia: 20 Gewichtstheile gebrannter Magnesia in einem Kölbchen mit 207 Gewichtstheilen des concentrirten Essigs übergossen, erwärmt und geschüttelt, müssen eine klare oder fast klare Mischung ohne brenzlichen Geruch liefern.

c. Schwefelwasserstoff: 20—40 Grmm. oder 20—40 C. C. des Essigs werden in einem, nach geschehener Mischung mit einem Korke zu verschliessenden Glase mit dem gleichen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers versetzt — es darf weder bald noch nach längerer Zeit irgend eine Trübung eintreten — eine erhebliche weisse Trübung würde auf schwefelige Säure (möglicher Weise auch auf Zink), eine bräunliche auf Blei oder Kupfer, eine gelbe auf Arsen hinweisen.

Ein Arsengehalt kann daher rühren, dass die zur Austreibung der Essigsäure verwandte Schwefelsäure arsenige Säure enthielt, welche bei selten fehlendem Gehalte des essigsauren Alkalis an Chloralkalimetall in Chlorarsen sich umsetzt, als solches überdestillirt und so das Destillat verunreinigt.

d. Chlorbaryum: zu einer kleinen Probe des Essigs werden einige Tropfen der Lösung des Baryumsalzes zugefügt — die Mischung muss vollkommen klar bleiben, eine weisse Trübung würde die Anwesenheit von Schwefelsäure zu erkennen geben.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Die Abwesenheit von Schwefelsäure beweist mehrentheils auch die Abwesenheit von schwefeliger Säure, da letztere beim Zutritte der Luft so leicht in erstere übergeht. Um jedoch bei Anwesenheit von Schwefelsäure speciell auch schwefelige Säure zu erkennen, wiederholt man den vorstehenden Versuch in etwas grösserem Maassstabe und mit Anwendung eines nach geschehener Mischung mittelst eines Korkes zu verschliessenden Glases. Nachdem die anfangs trübe Flüssigkeit sich vollkommen geklärt, giesst man dieselbe in schwefelsäure-freies Chlorwasser ab — es darf keine Trübung eintreten; eine abermalige Abscheidung von schwefelsaurem Baryt würde aber unzweideutig die Mit-anwesenheit von schwefeliger Säure beweisen, welche in Wechselwirkung mit dem Chlorwasser zu Schwefelsäure sich umgesetzt.

e. Salpetersaures Silberoxyd: man verfährt wie unter d, aber mit Anwendung von aufgelöstem Silbersalz. Es darf keine Trübung eintreten, gegenfalls weist ein weisser käsiger Niederschlag auf Salzsäure hin; auch darf die silberhaltige Mischung durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser keine Schwärzung (Abscheidung metallischen Silbers) erleiden, was die Gegenwart irgend einer reducirenden organischen Substanz (Aldehyd, Ameisensäure, Empyreuma) andeuten wird.

Die Anwesenheit einer Substanz der letzteren Art ergiebt sich auch sogleich daraus, dass beim Eintröpfeln einer verdünnten ($\frac{1}{1000}$) Lösung von übermangansaurem Kali in solche Essigsäure die Farbe der genannten Lösung sogleich verschwindet; vorausgesetzt allerdings die Abwesenheit von schwefeliger Säure.

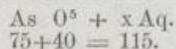
f. Schwefelsaures Eisenoxydul: man giebt 10 Grmm. oder 10 C. C. von dem Präparate in ein Kelchglas, löst etwa $\frac{1}{2}$ Grmm. reines schwefelsaures Eisenoxydul darin auf, und lässt dann nahehin ein gleiches Volum reiner concentrirter Schwefelsäure behutsam einfließen — es darf an der Grenze beider Flüssigkeiten keine röthlich gefärbte Zone sich zeigen, gegenfalls ist das Präparat salpetersäurehaltig.

Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure (gleichzeitig auch die etwa vorhandenen metallischen Verunreinigungen) werden durch Rectification über eine angemessene Menge essigsäuren Natrons, schwefelige Säure durch Rectification mit einem Zusatze von etwas gepulvertem chromsauren Kali beseitigt. Vorhandenes Empyreuma — in dem concentrirten Essig des Handels selten fehlend, daher auch solcher eine eingetropfelte verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali ($\frac{1}{1000}$ Salz enthaltend) sehr schnell entfärbt, aber am unzweideutigsten nach der Neutralisation mit gebrannter Magnesia erkennbar — kann durch Digeriren mit frisch ausgeglühter grobgepulverter Holzkohle, woraus das feine Pulver entfernt worden, und Rectification des Filtrats beseitigt werden. Die Kohle behält jedoch viel Säure zurück, es ist daher die Anwendung von rohem trockenem mangansauren Kali, welches man in sehr kleinen Antheilen zusetzt, bis eine dauernde rothe Färbung sich zeigt, vorzuziehen.

Reinigung.

Acidum arsenicum.

(Acidum arsenicicum. Arsensäure.)



Weisse poröse Masse oder, wenn zerrieben, weisses Pulver, kann aber auch nach vorgängiger Schmelzung als eine durchscheinende glasige Masse sich darstellen, und ist in diesem letztern Falle wasserfrei. In

Charakteristische Kennzeichen.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Wasser langsam, aber sehr reichlich löslich, in feuchter Luft sogar zerfließlich. Wird etwas von der trocknen Säure in einem schmalen Reagircylinder von nicht allzudünnem Glase, welchen man, um das Zurückfließen der Feuchtigkeit zu hindern, fast horizontal hält, allmählig bis zum Glühen erhitzt, so entweicht zunächst Wasser, dann schmilzt die Säure und zerfällt endlich in arsenige Säure, welche aufsublimirt, und farbloses Sauerstoffgas, so dass ein glimmender Spahn, innerhalb der Mündung des Cylinders gehalten, sich entflammt. Hat man bei Anstellung dieses Versuchs, nach Austreibung und Entfernung des Wassers, die Probe mit einigen frisch ausgeglühten Kohlensplitterchen bedeckt und erhitzt, hierauf von Neuem in der Weise, dass zunächst die Kohle und dann die Probe glühend werden, so wird auch metallisches Arsen aufsublimirt. — Die wässerige Lösung der Arsensäure ist farb- und geruchlos, röthet stark Lackmuspapier, giebt mit Höllensteinlösung einen rothbraunen Niederschlag (arsensaures Silberoxyd), welcher beim Zusatze von Salpetersäure verschwindet und bei nachherigem Zusatz von Ammoniak wieder erscheint; hatte man anfangs viel Salpetersäure zugefügt, so erscheint der Niederschlag nicht wieder, weil derselbe auch in einer Lösung von salpetersaurem Ammon reichlich löslich ist. Die ammoniakalische Lösung des arsen-sauren Silberoxyds scheidet beim Kochen kein metallisches Silber aus. — Wird von einer wässerigen Arsensäurelösung in Schwefelwasserstoffwasser getropfelt, so entsteht alsbald weder Färbung noch Niederschlag, und ebenso auch nicht bei nachherigem Zusatze von reiner Salzsäure; wird die schwefelwasserstoff- und salzsäurehaltige Mischung durch Eintauchen des Reagireylinders in kochendes Wasser erwärmt, so trübt sich dieselbe nach kurzer Zeit zunächst weiss (Schwefel), dann gelb (Schwefelarsen).

Verhalten
gegen
Reagentien.

a. Wärme: man erhitzt ein Körnchen oder, wenn flüssig, einige Tropfen von der zu prüfenden Säure in freier Luft auf einem Platinblech allmählig bis zum Glühen — es darf kein Rückstand verbleiben, gegenfalls sind feuerbeständige Beimengungen vorhanden.

b. Schwefelwasserstoffwasser: man übergiesst in einem Kochfläschchen etwa 0,5 Grmm. von der fraglichen Säure mit 6 C. C. reinem Wasser, erwärmt gelinde bis zur vollständigen Lösung, lässt dann erkalten und fügt das zehnfache Volum guten Schwefelwasserstoffwassers hinzu — es darf alsbald keine gelbe Färbung und bei nachherigem Zusatze von etwas reiner Salzsäure keine gelbe Trübung eintreten — gegenfalls enthält die Arsensäure einen Rückhalt von arseniger Säure.

Wenn die Arsensäure in wässeriger Lösung vorliegt, so könnte dieselbe durch Salzsäure (c) und durch Salpetersäure (d), von der Bereitung herrührend, und wohl auch durch Schwefelsäure (e), durch einen Schwefelgehalt der angewandten arsenigen Säure veranlasst, verunreinigt sein, daher eine Prüfung auch nach diesen Richtungen hin unter Umständen wünschenswerth sein dürfte.

c. Man versetzt eine Probe von der wässerigen Säure zunächst mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure, sodann mit einigen Tropfen Höllensteinlösung — es darf keine weisse Trübung sich zeigen.

d. Man versetzt eine andere Probe von der wässerigen Säure in einem Kelchglase mit dem mehrfachen Volum einer concentrirten Eisenvitriollösung und lässt dann behutsam ein gleiches Volum reiner concentrirter Schwefelsäure einfließen — es darf an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeiten keine farbige Zone sich zeigen.

e. Man versetzt eine Probe von der wässerigen Säure zunächst mit etwas reiner Salzsäure und fügt dann von einer verdünnten Chlorbaryumlösung hinzu — es darf keine weisse Trübung eintreten.

Um von einer Flüssigkeit, welche man als eine wässrige Lösung von Arsensäure erkannt hat, den Gehalt an Arsensäure quantitativ zu bestimmen, wägt man in einem tarirten Platinschälchen eine bestimmte Menge davon ab, lässt zunächst in gelinder Wärme eintrocknen, erhitzt dann den Rückstand bis zum beginnenden Glühen, lässt erkalten und wägt. — Man kann auch etwas von der Flüssigkeit in einem Becherglase abwägen, dann mit Aetzammoniak übersättigen und mit einer ammoniakalischen Bittersalzlösung (vgl. unter Magnesia sulfurica) ausfällen. Man lässt durch 12–24 Stunden kalt stehen, filtrirt dann durch ein doppeltes Filter von je gleichem Gewichte, bringt den Niederschlag mit Hülfe von Theilen des Filtrats vollständig auf das Filter, süsst mit verdünntem Salmiakgeist (1:3) aus, lässt bei 105 bis 110° C. anhaltend trocknen und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Das Gewicht des also getrockneten Niederschlags ($\text{AmO} \cdot 2 \text{MgO}$, $\text{AsO}^5 + \text{HO}$) durch 1,652 getheilt ergibt die entsprechende Menge wasserleerer Arsensäure.

Quantitative
Prüfung.

Arsensaure Ammon-Magnesia ist auch mehrentheils die Form, worin man einen bei Prüfung chemischer Präparate auf Arsengehalt mittelst Schwefelwasserstoffs gewonnenen nicht ganz unzweifelhaften oder auch nicht vollkommen reinen Schwefelarsenniederschlag behufs weiterer specieller Prüfung und quantitativer Bestimmung überzuführen sucht. Dieses kann auf verschiedene Weise geschehen: man übergiesst das kleine Filter, worin der durch Schwefelwasserstoff bewirkte Niederschlag gesammelt und durch wiederholtes Uebergiessen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser wohl ausgesüsst worden ist, mit etwas erwärmtem verdünnten Salmiakgeist, lässt in ein kleineres Becherglas abfließen und dunstet darin das Filtrat im Wasserbade bis zur Trockne ab. Man giebt auf den Rückstand etwas offe. reine Salzsäure, erwärmt und fügt unter fortwährendem Erwärmen tropfenweis von einer wässerigen Lösung von chlorsaurem Kali zu, bis der gelbe Körper verschwunden ist. Man übersättigt hierauf die Lösung mit Aetzammoniak, setzt von einer ammoniakalischen Bittersalzlösung hinzu und stellt durch 24 Stunden bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich, wenn Arsen vorhanden war, ein krystallinischer Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia abgeschieden. — Oder man giebt nach Verdunsten der ammoniakalischen Lösung auf den Rückstand im Becherglase etwas concentrirte reine Salpetersäure (spec. Gew. 1,4), lässt in gelinder Wärme abdunsten, nimmt den Rückstand mit Aetzammoniak auf und setzt von einer ammoniakalischen Bittersalzlösung hinzu. — Oder endlich man lässt die ammoniakalische Lösung in einem Porcellanschälchen abfließen, dann abdunsten, verreibt hierauf den Rückstand mit etwas (mindestens dem fünffachen) von einem Gemische aus 1 Theil wasserleerem kohlsauren Natron und 2 Th. salpetersaurem Natron, erhitzt allmählig bis zum Glühen, lässt dann erkalten, nimmt den Rückstand mit etwas Salmiaklösung auf, filtrirt, wenn nöthig, und giebt ammoniakalische Bittersalzlösung hinzu (wenn die Menge der Mischung nicht ganz wenig beträgt, so ist es rathsam, die Verpuffung des Ganzen nicht auf einmal vorzunehmen, sondern die in dem Schälchen scharf getrocknete und noch warme Mischung portionenweise in einen bis zum Glühen erhitzten kleinen Porcellantiegel allmählig einzutragen).

Ueber-
führung von
Schwefel-
arsen in
arsensaure
Ammon-
Magnesia.

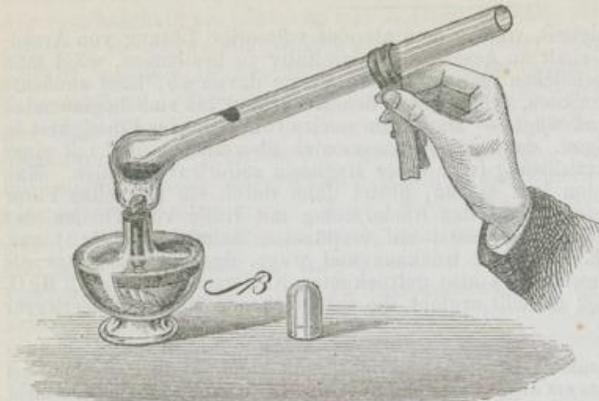
In allen den eben beschriebenen Fällen wird der Magnesianiederschlag nach 24 Stunden in einem tarirten kleinen Filter gesammelt und damit, wie oben angegeben, weiter verfahren. Das Gewicht der bei 105 bis 110° C. getrockneten Verbindung ergibt durch 1,652 getheilt, wie bereits oben angeführt, die entsprechende Menge wasserleerer Arsensäure, durch 1,919 getheilt die arsenige Säure, und durch 2,533 das reine Arsen.

Das Vorhandensein von Arsensäure in dem eben beschriebenen Magnesianiederschlag ergibt sich speciell und unzweifelhaft aus nachstehendem Verhalten: Mit verdünnter Höllesteinlösung benetzt, färbt er sich braunroth durch Bildung von arsensaurem Silberoxyd. — Wird etwas davon in einem dünnen Porcellanschälchen allmählig bis nahe zum Glühen erhitzt, der Rest nach dem Erkalten mit etwas Magnesit und Cyankalium verrieben, die Mischung hierauf nochmals sehr scharf getrocknet und in einem Reductionskölbchen (Fig. 7) geblüht, so giebt es ein Sublimat von metallischem Arsen. — Wenn der Magnesianiederschlag so wenig beträgt, dass er nicht wohl ohne Verlust aus dem Filter unmittelbar herausgenommen werden kann, so übergiesst man das Filter mit erwärmter, stark verdünnter Essigsäure lässt die Flüssigkeit in ein Schälchen abfließen, darauf darin vollständig abdunsten, und verfährt mit dem Rückstande dann weiter wie im Vorhergehenden. — Auch durch Uebergiessen des

Deren
Erkennung
als solche.

Filters mit erwärmter stark verdünnter Schwefelsäure kann der Niederschlag gelöst werden. Die Lösung giebt beim Eintröpfeln von ammoniakalischer Höllesteinlösung einen rothen

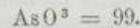
Fig. 7.



destilliren (vgl. S. 3 Fig. 4) und das Destillat mit einem gleichen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers vermischen. Durch solche Behandlung ist die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt und letztere in Chlorarsen übergeführt worden, welches überdestillirt und durch den Schwefelwasserstoff sofort in Schwefelarsen verwandelt wird.

Acidum arseniosum.

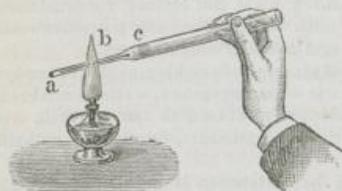
(Acidum arsenicosum, Arsenicum album. Arsenige Säure, weisser Arsenik.)



Charakteristische Kennzeichen.

Weisse, glasige oder porcellanartige dichte Masse, oder ein weisses sandig anzufühendes Pulver, wovon ein Körnchen auf eine glühende Kohle gelegt, unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruchs sich verflüchtigt. Wird ein kleines, wenn nur irgend fassbares Körnchen davon in einer an einem Ende verschlossenen möglichst engen, 2–3 Zoll langen Glasröhre (Fig. 4) mit einigen frisch ausgeglühten Kohlensplitterchen bedeckt, über

Fig. 8.



der Weingeistflamme erhitzt, und zwar in der Weise, dass man zunächst die Kohle zum Glühen bringt und dann schnell das Probchen erhitzt, so erscheint alsbald oberhalb der erhitzten Stelle ein grauschwarzer metallischglänzender Ring, welcher nach dem Abschneiden des verschlossenen Röhrenendes mittelst einer kantigen Feile, durch Erhitzen sich verdampfen und heraustreiben lässt unter Verbreitung von Knoblauchgeruch. — Für sich allein in einem schmalen Reagireylinder erhitzt, sublimirt die arsenige Säure vollständig, ohne vorher zu schmelzen; das Sublimat ist krystallinisch und lässt, mit der Lupe betrachtet, deutlich Oktaëder und Tetraëder erkennen. — Vom Wasser wird die arsenige Säure nur schwierig benetzt und auch nur sehr langsam gelöst, besser geht die Lösung in der Wärme vor sich. Die durch längere Digestion von arseniger Säure mit einer zur Lösung des Ganzen unzureichenden Menge Wassers gewonnene

Niederschlag von arsenisaurem Silberoxyd. In einen in Thätigkeit befindlichen Marsh'schen Apparat eingetragen, ruft sie die Entstehung von Arsenwasserstoff hervor, welcher dem Wasserstoffgas die bekannten Eigenthümlichkeiten ertheilt. — Endlich kann man auch den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure lösen, die Lösung nach vorgängigem Zusatze von etwas wässriger schwefeliger Säure oder schwefeligsaurer Natron abdunsten, den Rückstand mit offic. reiner Salzsäure aufnehmen, ab-

und gänzlich wieder erkaltete Lösung enthält etwa $\frac{1}{40}$ bis $\frac{1}{30}$, nach längerer Zeit aber weit weniger davon. Die klar abgegossene Flüssigkeit ist farb-, geruch- und fast auch geschmacklos. Sie wird durch Schwefelwasserstoffwasser gelb gefärbt, sogleich aber nicht gefällt, letzteres geschieht aber, wenn nachträglich einige Tropfen Salzsäure zugesetzt werden. Färbung und Niederschlag verschwinden schnell beim Zusatze von Salmiakgeist. — Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd veranlasst in der wässerigen Lösung der arsenigen Säure keine Fällung, giebt man aber nachträglich behutsam tropfenweis Salmiakgeist hinzu, so entsteht ein schöner dottergelber Niederschlag (arsenigsäures Silberoxyd), welcher durch weiteren Zusatz von Salmiakgeist gelöst wird. Kocht man nun die ammoniakalische Mischung, so überkleiden sich die Wandungen des Cylinders mit metallischem Silber (Unterschied von dem unter gleichen Umständen entstehenden ähnlichen phosphorsauren Silberoxydniederschlage).

Die compacte arsenige Säure kann nicht leicht verfälscht sein (kann aber unter Umständen 1—2 Proc. antimönige Säure enthalten, vgl. Chem. Centralblatt. 1860. S. 702), wohl aber die im Handel als Pulver vorkommende (das sogenannte Giftmehl). Dies kann erkannt werden durch Prüfung des Verhaltens beim Erhitzen einer kleinen Probe auf Platinblech über der Weingeistlampe in freier Luft — die Probe muss ohne vorangehende Schmelzung, ohne Rückstand verdampfen — und beim Kochen mit verdünnter Kalilösung — die Auflösung muss vollständig vor sich gehen. Die gewonnene alkalische Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, aber bei nachherigem Zusatz von Salzsäure entsteht ein gelber Niederschlag.

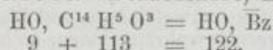
Prüfung.

Man kann diesen gelben Niederschlag (Schwefelarsen) sehr leicht in metallisches Arsen überführen, wenn man denselben in einem Filter sammelt, mit Wasser auswäscht, darauf durch Uebergiessen des Filters mit erwärmtem verdünntem Salmiakgeist in ein Schälchen einspült, die Flüssigkeit abdunstet, den Rückstand mit etwas Magnesit abreibt, Cyankalium zumischt, die Mischung sehr scharf trocknet, dann in einem schmalen Reagircylinder oder Kölbchen (vgl. Fig. 7) einträgt und allmählig bis zum Glühen erhitzt — unter Bildung von Rhodankalium wird metallisches Arsen abgeschieden, welches aufsublimirt.

In Betreff der Ermittlung von arseniger Säure, überhaupt von Arsen, in organischen Gemengen vgl. Die Prüfung chemischer Gifte etc. 1867. S. 102 u. ff.

Acidum benzoicum.

(Flores Benzoës. Benzoësäure, Benzoëblumen.



Voluminöses Haufwerk von schneeweissen oder wenig gelblichen, zarten, schuppigen oder auch nadelförmigen Krystallen von angenehmem Benzoëgeruch, (das officinelle Präparat), zum Husten reizend, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, ebenso in Weingeist, Aether und Aceton reichlich löslich.

Charakteristische Kennzeichen.

a. Geruch: der Geruch der zur arzneilichen Verwendung bestimmten Benzoësäure muss rein angenehm benzoëähnlich sein, ohne allen urinösen Nebengeruch, welcher auf einen andern Ursprung als aus Benzoëharz hinweisen würde.

Für technische Zwecke ist dies übrigens gleichgültig, daher auch für solche Zwecke, weil billiger, wohl ausschliesslich nur aus Harn gewonnen oder mittelst Naphthalins producirt Benzoësäure benutzt wird.

Verhalten
gegen
Reagentien.

b. Wärme: man erwärmt etwas von dem Präparate gelinde auf Platinblech über der Weingeistlampe — die reine Säure schmilzt leicht zu einer farblosen Flüssigkeit und geht fast ohne allen kohligen Rückstand in leicht entzündliche Dämpfe über, welche zum Husten reizen und beim Verbrennen keine grüne Färbung der Flamme zeigen. — Färbt sich aber die geschmolzene Säure roth, hinterlässt auch viel kohligen Rückstand, so war die Säure höchst wahrscheinlich hippursäurehaltig; brennen die entzündeten Dämpfe mit grüner Flamme, so verräth dies die Anwesenheit von Borsäure.

c. Wasser: man übergiesst in einem Reagircylinder oder Kochfläschchen etwa 2 Decigramm. mit 10 C. C. destillirtem Wasser und erwärmt bis zum Sieden — die Lösung muss vollständig vor sich gehen, und die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Krystall-Brei erstarren, beim Erhitzen aber wieder klar werden.

d. Kalkwasser: man giesst ein Kelchglas zu $\frac{3}{4}$ mit gutem Kalkwasser voll und fügt etwas von der vorerwähnten heissen Lösung hinzu — es darf keine Trübung (Oxalsäure) eintreten.

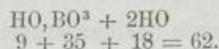
e. Uebermangansaures Kali: man versetzt den übrigen Theil der vorerwähnten heissen Lösung mit einigen Tropfen reiner Salzsäure und darauf allmählig mit einem gleichen Volum einer Lösung von übermangansauerm Kali ($\frac{1}{1000}$ enthaltend) — die Mischung behält von Anfang an die Farbe bei und lässt zuletzt beim Erhitzen keinen Geruch nach Bittermandelöl wahrnehmen. Tritt aber das Gegentheil ein, d. h. verschwindet sogleich alle Farbe und wird beim Kochen der Geruch nach Bittermandelöl wahrgenommen, so weisen beide Erscheinungen, besonders die letztere (denn die erstere könnte auch durch einen Gehalt von empyreumatischem Oele hervorgerufen sein), auf die Anwesenheit von Zimmtsäure hin. Die Prüfung auf Zimmtsäure kann auch auf die Weise ausgeführt werden, dass man zu dem Reste der heissen Lösung der fraglichen Benzoësäure zunächst einige Tropfen Schwefelsäure, darauf ein wenig Bleihyperoxyd zufügt und erwärmt.

Prüfung
des Benzoë-
harzes.

Anm. Die Herren Kolbe und Lautemann haben zuerst auf das gleichzeitige Vorkommen von Benzoësäure und Zimmtsäure in mancher Benzoësorte (besonders in der Sumatra-Benzoë) aufmerksam gemacht. Will man sich rasch vergewissern, ob ein Benzoëharz Zimmtsäure enthält oder nicht, so kocht man eine vorher zerriebene Probe (3—4 Grmm.) davon mit etwas dünner Kalkmehl, filtrirt heiss, versetzt dann mit Salzsäure und schliesslich mit übermangansauerm Kali, oder mit einigen Tropfen Schwefelsäure und Bleihyperoxyd. Ist in letzterer Instanz kein Bittermandelölgeruch wahrzunehmen, so enthält das Harz keine Zimmtsäure, und umgekehrt (Liebig's Ann. d. Ch. u. Ph., Bd. 119, S. 141).

Acidum boricum.

(Acidum boracicum, Sal sedativus Hombergi. Bor- oder Boraxsäure.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Kleine, farblose, blättrige oder schuppige Krystalle, perlmutterglänzend und fettig anzufühlen. Auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzend; wird das Geschmolzene nach dem Erkalten mit etwas Weingeist übergossen und letzterer dann entzündet, so erscheint die Flamme, besonders am Saume und kurz vor dem Ver-

löschen, schön grün gefärbt. Im Wasser ziemlich reichlich löslich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche Lackmuspapier röthet und Curcumpapier bräunlich roth färbt. Auch in Weingeist löslich.

a. Wasser und Weingeist: man übergiesst in einem Reagir-cylinder etwa 1 Grmm. mit der fünffachen Menge Wasser und erwärmt. Die Lösung muss vollständig vor sich gehen und beim Eintröpfeln in höchst rectificirten Weingeist darf weder Trübung noch Fällung stattfinden — gegenfalls sind fremde, in Wasser und Weingeist unlösliche Substanzen beigemischt.

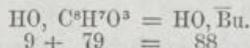
Prüfung.

b. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt (oder Chlorbaryum): man vertheilt etwas von der wässerigen Lösung in zwei Probircylinder, worin vorgängig etwas Wasser gegossen worden, und setzt dann zu der einen Probe einige Tropfen aufgelösten Silbersalzes, zu der andern in gleicher Weise von der Lösung des Baryumsalzes — es darf in beiden Fällen keine Trübung eintreten.

Die im Handel vorkommende rohe Borsäure entspricht natürlicherweise den vorstehenden Anforderungen nicht und ist stets durch fremde mineralische Substanzen, besonders Schwefelsäure-Verbindungen mehr oder weniger verunreinigt. Bei der Behandlung mit der 10fachen Menge höchst rectificirten Weingeistes in der Wärme bleiben diese fremden Einnengungen zurück, und es kann aus deren Betrag die grössere oder geringere Reinheit der betreffenden rohen Säure leicht gefolgert werden.

Rohe
Borsäure.

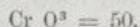
Acidum butyricum. (Buttersäure.)



Farblose wasserhelle Flüssigkeit von durchdringendem sauren Geruche nach Essigsäure und ranziger Butter zugleich; mit Wasser mischbar und diesem eine starke saure Reaction ertheilend. Wird in einem Reagircylinder zu einem unmittelbar bereiteten Gemisch aus gleichen Gewichtstheilen starken Weingeists und concentrirter Schwefelsäure dem Volum nach ebensoviel von der Säure zugesetzt und die Mischung durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser erwärmt, so entsteht Buttersäureaether, welcher leicht an dem angenehmen Obstgeruch erkennbar ist und sich beim Zusatze von Wasser zu dem Gemisch auf der Oberfläche abscheidet. — Die concentrirteste Buttersäure, in der Zusammensetzung der obigen Formel entsprechend, besitzt ein spec. Gewicht = 0,976 bei + 15° C. und siedet zwischen 160 und 164° C. Ein grösserer Wassergehalt erhöht das spec. Gewicht und erniedrigt den Siedpunkt. Wird etwas von solcher wasserhaltigen Säure in einen Reagircylinder gegossen und werden dann einige erbsengrosse Stücke trockenen (nicht geschmolzenen) reinen Chlorcalciums zugefügt, so zerfließt dieser in dem überschüssigen Wasser und die Säure sammelt sich als eine ölige Flüssigkeit auf der Oberfläche, so dass man aus dem verminderten Volum einigermaassen auf den Säuregehalt der ursprünglichen wässerigen Säure schliessen kann.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Acidum chromicum. (Chromsäure.)



Scharlachrothe krystallinische Masse oder lange biegsame nadelförmige Krystalle von gleicher Farbe, sehr hygroskopisch, daher auch gewöhnlich

Duflös, Handbuch der chemischen Analyse.

Wässrige
Chromsäure.

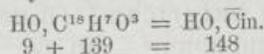
feucht erscheinend. Die Lösung in Wasser hat eine dunkelrothgelbe Farbe; wird dieselbe mit etwas Salzsäure versetzt, dann erwärmt und währenddem Weingeist hinzuge-tröpfelt, so geht die Farbe rasch unter Aufkochen und Entwicklung aetherischer Dämpfe in das Grasgrüne über. Die grüne Flüssigkeit giebt beim Hinzufügen von aufgelöstem Chlorbaryum mehrentheils einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt in Folge anhängender Schwefelsäure. In wässrige schwefelige Säure eingetragen, giebt die Chromsäurelösung sogleich eine grüne Flüssigkeit. — Die Ph. Gall. hat eine wässrige Chromsäurelösung (Solution officinale d'acide chromique) aus gleichen Theilen krystallisirter Säure und Wasser bestehend (spec. Gew. 1,47) aufgenommen.

Chrom-
säurehaltige
Malerfarben.

Die Chromsäure wird bei vielen chemischen Operationen als sehr kräftiges Oxydationsmittel benutzt, jedoch mehrentheils in der Form von rothen chromsaurem Kali mit einem entsprechenden Zusatze von Schwefelsäure (auf 3 Th. des Salzes 2 Th. concentrirte Schwefelsäure, welche vorher mit der doppelten Menge Wasser verdünnt worden). Sie macht die wesentlich färbende Grundlage vieler Maler- und Anstrichfarben aus, so des Barytgelbes, des Chrom- und Zinkgelbes, des Chromoranges und Chromrothes und anderer gemischter Farbematerialien (z. B. gewisser Arten von Chromgrün), über deren Erkennung bei den betreffenden Artikeln das Nähere mitgetheilt ist.

Acidum cinnamomicum.

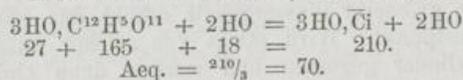
(Acidum cinnamylicum. Cinnamylsäure, Zimmtsäure.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Farblose oder wenig geblichgefärbte prismatische Krystalle, Nadeln oder perlgänzende Blättchen, geruchlos, in der Wärme schmelzbar und sublimirbar; die Dämpfe reizen stark zum Husten. In kaltem Wasser noch weniger löslich als Benzoëssäure, reichlich dagegen in heissem Wasser, Weingeist und Aether. Wird die heissbereitete wässrige Lösung erkalten gelassen, so erstarrt dieselbe zu einem Krystallbreie. Wird zu letzterem, nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure von einer Lösung von übermangansaurem Kali ($\frac{1}{1000}$ enthaltend) zugefügt, so verschwindet die Farbe und die Mischung lässt beim Erwärmen den Geruch nach Bittermandelöl wahrnehmen.

Acidum citricum. (Citronsäure.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Farb- und geruchlose, durchsichtige, gewöhnlich etwas verwitterte Krystalle; auf Platinblech erhitzt, schmelzend, unter Ausstossen entzündlicher Dämpfe verkohlend und bei weiterem stärkeren Erhitzen endlich vollständig verbrennend. In Wasser leicht und reichlich löslich zu einer Flüssigkeit von stark saurem Geschmacke, wovon ein Tropfen mit gutem Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaction versetzt dieses in der Kälte nicht trübt (Unterschied von Klee-, Wein- und Traubensäure), wohl aber beim Erwärmen (Unterschied von Aepfelsäure). — Die concentrirte Lösung wird durch Zusatz von starkem Weingeist nicht getrübt. Beim Eingiessen der weingeistigen Mischung in Aether (worin Citronsäure nur

sehr wenig löslich ist) entsteht eine Trübung und allmählig eine Ausscheidung von Citronensäure.

a. Schwefelwasserstoff: die wässrige Lösung mit gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt, darf keinerlei Trübung oder Fällung erleiden — eine schwärzliche Trübung und allmähliche Abscheidung eines schwarzen Niederschlages würde auf Bleigehalt hinweisen, von der Anwendung bleierner Krystallisirgefäße herrührend.

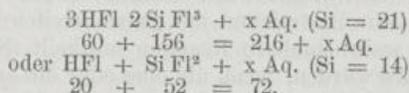
Prüfung.

b. Essigsäures Kali: die wässrige Lösung darf in einer Auflösung von essigsäurem Kali keinen krystallinischen Niederschlag veranlassen, weder nach noch vor dem Zusatze von Weingeist. Das Gegentheil würde auf eine Beimengung von Weinsäure (auch Traubensäure) hinweisen.

Der eben beschriebene Versuch darf jedoch nicht mit Verwendung eines einzelnen Krystalls ausgeführt werden, sondern man nimmt aus dem betreffenden Vorrath der fraglichen Säure so viel, als man ungefähr mit drei Fingern fassen kann, heraus, zerreibt zu Pulver, löst von diesem Pulver 1 Grmm. in der doppelten Quantität Wasser auf und fügt dazu 3 Grmm. offic. essigsäure Kalilösung. Bleibt die Mischung klar, so setzt man noch ein gleiches Volum höchstrectificirten Weingeist hinzu, und auch jetzt darf bei Abwesenheit von Weinsäure, Traubensäure und Kleesäure kein Niederschlag entstehen.

Acidum fluo-silicico-hydricum.

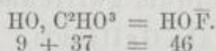
(Fluoridum hydro-silicicum, Acidum hydro-silicico-fluoratum.
Kieselfluorwasserstoffsäure, Fluorkiesel-Fluorwasserstoffsäure.)



Farblose, an der Luft schwach rauchende (wenn nicht allzuverdünnt), sehr saure, ätzende Flüssigkeit, beim Abdampfen in Platin nebst Wasser zunächst Fluorkiesel und dann Fluorwasserstoff abgebend und keinen Rückstand zurücklassend; Glas- und Porcellangefäße dagegen werden davon stark angegriffen, daher auch die in Glas längere Zeit aufbewahrte Säure jener Anforderung, in Platin ohne Rückstand zu verdampfen, nicht mehr völlig entspricht. Calcium-, Strontium-, Blei-, und Silbersalze werden durch die Säure nicht gefällt, wohl aber Baryum-, Kalium- und Natriumsalze. — Die im Handel vorkommende Säure enthält bei einem spec. Gew. = 1,06 (bei 15° C.) sehr nahe 7½ % wasserleere Säure.

Charakteristische Kennzeichen.

Acidum formicum. (Ameisensäure, Formylsäure.)



Klare, farblose Flüssigkeit von mehr oder minder starkem sauren Geruche, je nach der Concentration; zeigt bei stärkster Concentration constant den Siedepunkt des Wassers, liefert, nach vorgängiger Neutralisation mit einem Alkali, beim Zusatze von etwas Eisenchloridlösung eine rothe Mischung (übereinstimmend mit Essigsäure). Wird zu einer Probe von der Säure oder zu einer Portion von der mittelst einer Auflösung von reinem kohlensauren Natron neutralisirten Säure ein wenig von einer Höllesteinlösung zugesetzt und die Mischung dann erwärmt, so wird der zunächst entstehende krystallinische Niederschlag (ameisensaures Silberoxyd) gelöst,

Charakteristische Kennzeichen.

dann färbt sich die Mischung dunkel und metallisches Silber wird ab geschieden (wesentlicher Unterschied von der Essigsäure); eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali ($\frac{1}{1000}$) in eine Probe von der Säure geträpelt, wird bald entfärbt (weiterer Unterschied von Essigsäure, vorausgesetzt, dass diese gänzlich frei von Empyreuma sei, gegenfalls ziemlich ähnliche Erscheinungen eintreten können). Wird endlich etwas von der Säure mit kohlensaurem Natron neutralisirt, die Flüssigkeit dann eingetrocknet, der Rückstand in etwas von einer Mischung aus gleich viel stärkstem Weingeist und concentrirter Schwefelsäure eingetragen und das Ganze gelind erwärmt — so tritt sofort der charakteristische Geruch von Ameisenaether (ameisensaures Anthyloxyd) hervor.

Quantitative
Prüfung.

Die concentrirteste Ameisensäure oder das reine Ameisensäurehydrat ($\text{HO}, \overline{\text{Fo}}$) besitzt bei $+ 20^\circ \text{C}$. ein spec. Gew. = 1,2211 (Landolt), letzteres nimmt bei Wasserzusatz stetig ab. Der Zusatz von 1 Aeq. Wasser erniedrigt das spec. Gew. auf 1,1897; 2 Aeq. Wasser auf 1,1666; 3 Aeq. auf 1,1363. Letztere Verdünnung entspricht sehr nahe 50%. — Die Ermittlung des Säuregehaltes einer verdünnten Ameisensäure kann ausserdem in ähnlicher Weise wie bei der Essigsäure geschehen, entweder durch Feststellung der neutralisirenden Wirksamkeit (207 von der offic. Lösung des kohlen-sauren Kalis entsprechen 46 Ameisensäurehydrat) oder durch Ueberführung zunächst in ameisensauren, sodann in schwefelsauren Baryt (vgl. S. 9). Das Gewicht dieses letzteren durch 2,532 getheilt, ergibt die entsprechende Menge Ameisensäurehydrats.

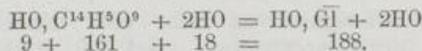
Prüfung
auf fremde
Säuren.

a. Wärme: man giebt etwas von der Säure in ein flaches Porcellanschälchen und lässt im Wasserbade verdunsten — es darf nichts zurückbleiben, so dass das nachträglich mit einigen Tropfen reinen Wassers befeuchtete Schälchen beim Bestreichen mit einem Streifen blauen Lackmuspapiers diesem keine wahrnehmbare Reaction mittheilt (Kleesäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure würden, wenn die eine oder die andere vorhanden, im Allgemeinen in dieser Weise sich erkennen und dann durch weitere specielle Prüfung sich nachweisen lassen).

b. Gebrannte Magnesia: man giebt etwas von der Säure in ein Becherglas, fügt mit etwas Wasser zerrührte gebrannte Magnesia in geringem Ueberschuss hinzu und lässt in gelinder Wärme eintrocknen. Man übergiesst den Rückstand mit höchst rectificirtem Weingeist, digerirt eine Zeit lang unter Umrühren, filtrirt dann und lässt das Filtrat verdunsten — es darf nichts oder doch nur sehr wenig zurückbleiben, gegenfalls ist der Ameisensäure irgend eine fremde flüchtige Säure (z. B. Essigsäure) beigemischt, welche mit Magnesia eine in Weingeist lösliche Verbindung erzeugt, was mit der ameisensauren Magnesia nicht der Fall ist.

Acidum gallicum.

(Sal essentielle Gallarum. Gallussäure.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen

Farblose, seidenglänzende nadelförmige Krystalle oder krystallinisches Pulver, geruchlos, von säuerlich herbem Geschmacke. Auf Platinblech über der Weingeistlampe behutsam erwärmt, geht die Gallussäure ohne vorgängige Schmelzung in Kohlensäuregas und Dämpfe von Pyrogallussäure über, ohne etwas zurückzulassen. Geschieht die Erhitzung rasch und plötzlich, so tritt Schwärzung und Schmelzung ein, die Dämpfe fangen Feuer und endlich verbrennt alles ohne Rückstand. — In kaltem Wasser

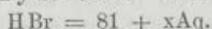
wenig ($\frac{1}{100}$), in heissem sehr löslich (die heiss gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbreie), ebenso in Weingeist, viel weniger in Aether. Wird 1 Decigrmm. von dem Präparate in 10 C. C. oder 10 Grmm. heissen Wassers gelöst, so darf beim Erkalten sich nichts abscheiden.

Die eben erwähnte wässrige Lösung röthet Lackmuspapier, trübt nicht Eiweiss- und Leimlösung (wesentlicher Unterschied von der Gerbsäure), färbt verdünnte Eisenoxydlösung, wofern diese keine überschüssige Säure enthält, tiefblau, welche Farbe aber allmählig in schwärzlich grün übergeht; eine Lösung von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd in pyrophosphorsaurem Natron wird dauernd blaviolett gefärbt. In Kalkwasser getropfelt, entsteht zunächst eine weisse Trübung, welche bald bläulich, dann grünlich wird.

Verhalten
gegen
Reagentien.

Acidum hydrobromatum.

(Acidum bromhydricum. Bromwasserstoffsäure.)



Klare, farblose, zuweilen auch etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit von stark saurer Reaction und mehr oder weniger ätzend saurem Geruche, je nach der Concentration. Auf Platinblech getropfelt und erwärmt ohne Rückstand verdampfend. Beim Eintröpfeln von Chlorwasser sich gelb färbend; wird zu dieser gelben Mischung etwas Chloroform zugefügt und das Ganze geschüttelt, so geht das frei gewordene Brom in das Chloroform über, und letzteres erscheint nun, nachdem es sich am Boden angesammelt, gelb gefärbt. Wird in einem schmalen Reagircylinder zu etwas von der Säure unmittelbar etwas Chloroform gegeben, die Mischung geschüttelt, darauf sich klären gelassen, so bleibt das Chloroform ungefärbt, es sei denn, dass die gelbe Färbung der Säure durch freies Brom oder Jod (wie mehrentheils der Fall) verursacht sei — im ersten Falle erscheint das Chloroform gelblich, im zweiten röthlich gefärbt. Ist das Chloroform ungefärbt geblieben, so füge man der Mischung nachträglich einen Tropfen Eisenchloridlösung zu und schüttelt abermals — auch jetzt muss das Chloroform ungefärbt erscheinen — eine unter diesen Umständen erfolgende röthliche Färbung würde auf Jodwasserstoffsäure hinweisen. — Wird ein Tropfen von der Säure in einem Reagircylinder mit etwas Wasser verdünnt und darauf Höllesteinlösung hinzugetropfelt, so entsteht ein gelblich-weisser Niederschlag (Bromsilber); wird nun die trübe Mischung in zwei Portionen getheilt, zu der einen Portion officinelle reine Salpetersäure, zu der andern Salmiakgeist zugefügt, so bleibt im ersten Falle die Trübung unverändert, im zweiten wird sie gelöst, doch ist hierzu verhältnissmässig viel Salmiakgeist erforderlich.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Das Verhalten des Bromsilbers und Chlorsilbers zu Salmiakgeist ist sonach nur durch die verschiedene quantitative Löslichkeit unterschieden und kann daher nicht zur Unterscheidung beider benutzt werden, wohl aber ist hierzu das verschiedene Verhalten gegen Chlorwasser anwendbar. Wird frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Chlorsilber ungetrocknet mit gutem Chlorwasser geschüttelt, so zeigt weder die Flüssigkeit, noch der Niederschlag eine Veränderung, während Bromsilber unter gleichen Verhältnissen (gut ausgewaschen und ungetrocknet) durch Ueberführung in Chlorsilber sehr bald eine orange gelbe Flüssigkeit liefert, welche, mit etwas Chloroform geschüttelt, das Brom an letzteres abgibt, das nun hierdurch in noch concentrirterem Maasse gefärbt wird. Scharf getrocknetes Bromsilber wird durch Chlorwasser allerdings nur sehr langsam zersetzt, rasch dagegen, wenn in erhitztem Zustande trockenes Chlorgas darüber geleitet wird (vgl. Wittstein in s. Vierteljahresschr. für prakt. Pharm. B. XIII. S. 237).

Unterschei-
dung des
Bromsilbers
vom Chlor-
silber.

Prüfung
auf fremde
Säuren.

Die Abwesenheit fremder Säuren in einer käuflichen Bromwasserstoffsäure ergibt sich aus der vollständigen Flüchtigkeit und dem Verhalten gegen Chlorbaryum (a) und salpetersaures Silberoxyd (b).

a. Chlorbaryum: man giesst etwas von der fraglichen Säure in ein kleines Becher- oder Kelchglas, fügt aufgelöstes reines kohlen-saures Natron unter Umrühren mit einem Glasstabe hinzu, bis die saure Reaction fast, aber nicht völlig beseitigt ist, und dann etwas Chlorbaryumlösung — es darf keine Trübung eintreten. Eine weisse Trübung, welche beim Zutropfen von reiner Salzsäure nicht verschwindet, beweist die Anwesenheit von Schwefelsäure eine weisse Trübung, welche durch Salzsäure verschwindet, weist auf Phosphorsäure oder Kleesäure hin.

b. Salpetersaures Silberoxyd: man löst in einem Kölbchen 17 Decigramm. geschmolzenes reines salpetersaures Silberoxyd (salpeterfreien Höllenstein) in destillirtem Wasser auf, erwärmt und fügt unter Umschütteln von der fraglichen Säure tropfenweise hinzu, so lange, als noch dadurch eine Trübung erfolgt. Man sammelt den Niederschlag in einem Doppel-Filter von je gleicher Schwere, süsst so lange mit destillirtem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet bei der Temperatur des kochenden Wassers und wägt, wobei man das äussere Filter als Tara benutzt. War die Bromwasserstoffsäure rein, so muss das Gewicht des Silberniederschlags (Bromsilber) sehr nahe 19 Decigramm. betragen. Ein geringeres Gewicht deutet, bei Abwesenheit von Sauerstoffsäuren, auf beigemengte Chlorwasserstoffsäure, ein höheres auf Jodwasserstoffsäure, welche letztere sich übrigens schon durch die unvollständige Lösung der durch Silbersalz hervorgebrachten Trübung in Salmiakgeist ergeben haben würde, und ebenso bei der Prüfung mit Chloroform und Eisenchloridlösung.

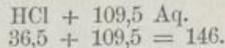
Quantitative
Prüfung

Das spec. Gew. der wässerigen Bromwasserstoffsäure ist verschieden je nach dem Säuregehalt, und zwar um so höher als das des Wassers, je grösser der Säuregehalt. Wird wässerige Bromwasserstoffsäure, deren spec. Gew. erheblich niedriger als 1,49 ist, in einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Thermometer bis zum Sieden erhitzt, so destillirt zunächst Wasser und wenig Säure über, der Siedepunkt steigt allmählig auf 126° C. und bleibt dann ziemlich constant. Das nun Ueberdestillirende zeigt, für sich aufgefangen, ein spec. Gew. = 1,486 bei + 15° C., entspricht in seiner Zusammensetzung den Verhältnissen HBr 10HO = 171 und enthält somit sehr nahe 47½% wasserleere Säure. Den absoluten Säuregehalt einer wässerigen Bromwasserstoffsäure erkennt man übrigens, nachdem die Abwesenheit fremder Säuren wie im Vorhergehenden angegeben festgestellt worden, am schnellsten durch Ermittlung der neutralisirenden Wirksamkeit. Man wägt zu diesem Behufe in einem Becherglase eine beliebige Menge von der Säure ab, verdünnt nöthigenfalls mit Wasser, erwärmt, fügt unter Umrühren mit einem Glasstabe tropfenweise von einer abgewogenen Menge offic. kohlen-saurer Kalilösung (spec. Gew. 1,34 bei 15° C.) hinzu, bis alle saure Reaction auf Lackmuspapier aufgehört, und wägt dann, wieviel von der Kalisalz-lösung zur Erreichung dieses Zweckes verbraucht worden. Das Gewicht dieser letzteren durch 2,55 getheilt, ergibt die entsprechende Menge wasserleerer Bromwasserstoffsäure. — Auch aus der Gewichtsmenge Bromsilber, welche durch Ausfällung einer abgewogenen Menge der fraglichen und im Uebrigen als rein erkannten wässerigen Bromwasserstoffsäure durch Höllensteinlösung gewonnen wird, kann sehr leicht deren Gehalt an wasserleerer Bromwasserstoffsäure festgestellt werden, denn

$$\frac{188}{\text{Ag Br}} = \frac{81}{\text{H Br}} \quad \text{und} \quad \frac{188}{81} = 2,321 \quad \text{folglich} \quad \frac{x \text{ Ag Br}}{2,321} = x \text{ H Br.}$$

Acidum hydrochloratum purum officinale.

(Acidum chlorhydricum, A. muriaticum. Officinelle reine Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure.)



Klare farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem ätzend sauren Geruche, beim Zusatz von Chlorwasser sich nicht färbend, in einem Reagircylinder mit rothem Bleihyperoxyd (Mennige) zusammengebracht und erwärmt, dessen rothe Farbe in Weiss umwandelnd und dabei Chlor ausgehend, welches durch den Geruch leicht erkennbar, ebenso auch durch das Blauwerden eines in eine verdünnte Lösung von reinem Jodkalium getauchten Streifens gestärkten Papiers, welches man oberhalb der Mündung des Reagircylinders hält.

Charakteristische Kennzeichen.

Spec. Gew.: 1,124 bei 15° C. (Ph. Bor., Germ.), somit der obigen Formel entsprechend 25 % reine Säure enthaltend.

Säuregehalt.

Hiermit stimmen nahe überein Ph. Hely., Austr. und Russ. (1,120 = 24½ % wasserleerer Säure). Vielmehr abweichend sind Ph. Gall. (1,17 = 34 % Säure) und Ph. Brit. (1,16 = 32 % Säure). Acidum hydrochl. dilut. pur. Ph. Austr. ist ein Gemisch aus gleichen Gewichtstheilen der obigen reinen Säure derselben Pharmokopöe und Wasser, enthält 12,4 % reine Säure und zeigt ein spec. Gew. = 1,06.

a. Wärme man lässt einige Tropfen auf Platinblech durch gelindes Erwärmen über der Weingeistlampe verdunsten — es darf kein Rückstand sichtbar sein — gegenfalls sind feuerbeständige Einmengungen (Chlornatrium) vorhanden.

Prüfung auf fremde Stoffe.

b. Schwefelwasserstoffwasser: 36—40 Grmm. von der fraglichen Säure werden in einem kleinen Setzkolben oder Arzneiglase mit dem doppelten Volum klaren Schwefelwasserstoffwassers gemischt und das Gefäss gut verkorkt — die Mischung darf alsbald keine weisse, und nach längerer Zeit auch keine farbige Trübung wahrnehmen lassen.

Eine alsbald eintretende weisse Trübung würde auf schwefelige Säure (vgl. unter d.) oder, wenn die fragliche Säure gelblich gefärbt erscheint, auf Eisenchlorid (vgl. unter e.) oder freies Chlor (vgl. unter f.) hinweisen. Die beiden letzteren Verunreinigungen können wohl gleichzeitig, nicht aber zugleich mit schwefeliger Säure vorhanden sein. Eine gelbe Trübung und nach längerer Zeit ein ähnlicher Niederschlag weisen auf das Vorhandensein von arseniger Säure oder auch von seleniger Säure hin. Der gelbe Arsenniederschlag (Schwefelarsen) wird durch Aetzammoniak leicht aufgenommen, nicht aber der röthlichgelbe Selen-niederschlag (ein Gemenge von Selen und Schwefel). Selenige Säure kann übrigens nicht gleichzeitig mit schwefeliger Säure vorhanden sein, wohl aber arsenige Säure.

Eine bräunliche oder schwärzliche Trübung und nach längerer Zeit ein ähnlicher Niederschlag machen die Anwesenheit anderweitiger metallischer Verunreinigungen (Blei, Kupfer) wahrscheinlich (vgl. S. 26).

c. Blankes Kupfer: man übergiesst in einem Reagircylinder einen etwa 1 Zoll langen und ½ Zoll breiten Streifen blanken dünnen Kupferblechs mit so viel von der fraglichen Säure, dass es ganz darin untertaucht, und senkt den Cylinder in siedendes Wasser — die Metallfläche darf auch nach längerer Zeit keine Veränderung zeigen.

Erscheint aber nach längerem Verweilen des Cylinders in dem heissen Wasser die Oberfläche des Kupfers mehr oder weniger dunkelbraun bis schwarzbraun angelauten, so deutet diese Erscheinung ebenfalls auf eine Verunreinigung der Chlorwasserstoffsäure mit schwefeliger Säure oder arseniger Säure oder seleniger Säure hin, es kann somit blankes Kupfer zunächst auch als Prüfungsmittel der

Salzsäure zur Feststellung der Ab- oder Anwesenheit der genannten Verunreinigungen im Allgemeinen benutzt werden.

Prüfung auf
Schwefel-
säure und
schwefelige
Säure.

d. Chlorbaryum: man verdünnt in einem kleinen Setzkolben oder weissen Arzneiglase 15—30 Grmm. (oder ebensoviel C. C.) von der Säure mit einem gleichen Volum Wassers und fügt zu dieser Mischung zunächst etwas Chlorbaryumlösung zu — es darf keine weisse Trübung eintreten, gegenfalls ist die Chlorwasserstoffsäure schwefelsäurehaltig. In diesem letzteren Falle und wenn die Prüfung mit Schwefelwasserstoff oder blankem Kupfer auf die mögliche Anwesenheit von schwefeliger Säure hingewiesen, giebt man noch ein wenig Chlorbaryumlösung zu, verkorkt das Gefäss und stellt es zur Abklärung bei Seite. Die überstehende Flüssigkeit wird hierauf in ein anderes Gefäss, worin vorgängig etwas schwefelsäurefreies Chlorwasser gegeben worden, klar abgegossen — entsteht nun abermals eine weisse Trübung, so ist neben Schwefelsäure auch schwefelige Säure vorhanden, welche durch das freie Chlor in Schwefelsäure übergeführt von Neuem schwefelsauren Baryt ausfällt.

Das Vorhandensein von schwefeliger Säure schliesst, wie schon erwähnt, das Vorhandensein von freiem Chlor, ebenso auch von freiem Jod und Brom, aus und macht somit die unter f und g beschriebenen Prüfungen überflüssig.

auf Eisen,

e. Schwefelammonium: 4—6 Grmm. von der Säure werden in einem Setzkölbehen zunächst mit einigen Tropfen Weinsäurelösung, darauf mit Aetzammoniakflüssigkeit in Ueberschuss und endlich mit einigen Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt und geschüttelt — es darf keine grünliche Färbung eintreten und auch nach längerer Zeit kein flockiger schwarzer Niederschlag sich bilden. Das Gegentheil würde auf Eisengehalt hinweisen, der flockige schwarze Niederschlag folglich Schwefel-eisen sein, was durch eine weitere Untersuchung leicht constatirt werden kann.

Zu diesem Behufe wird die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen, auf den Bodensatz Schwefelwasserstoffwasser aufgegeben, abermals absetzen gelassen und abgegossen, der Bodensatz endlich mit einigen Tropfen Salzsäure aufgenommen, die Lösung mit etwas Wasser verdünnt und mit rothem Blutlaugensalz geprüft.

auf Chlor
und

f. Jodkalium: man versetzt etwas von einer verdünnten Stärkelösung (Stärkekleister) zunächst mit einigen Tropfen verdünnter reiner Schwefelsäure, darauf mit einigen Tropfen aufgelösten jodsäurefreien Jodkaliums (was sich aus dem Nichterscheinen einer bläulichen Färbung ergibt), und endlich mit etwas von der zu prüfenden Säure, welche man vorgänglich mit nahelin gleichviel Wasser verdünnt hat, — es darf keine blaue oder violette Färbung eintreten. Das Gegentheil würde auf die Anwesenheit von freiem Chlor hinweisen.

Die Prüfung auf freies Chlor kann auch auf die Art geschehen, dass man einen Streifen gestärkten Papiers, welchen man vorher mit einer verdünnten Lösung von reinem Jodkalium benetzt hat, in zweckmässiger Weise eine kurze Weile innerhalb der Mündung des Gefässes, worin die fragliche Säure enthalten, verweilen lässt — bei Abwesenheit von freiem Chlor bleibt das Papier ungefärbt, gegenfalls färbt es sich bald oder allmähig blau oder bläulich.

auf Jod und
Brom.

g. Chloroform: wenn bei Ausführung der so eben (f) angegebenen Prüfungen die beschriebene Reaction eingetreten, so könnte dies wohl auch daher kommen, dass die fragliche Säure die gelbliche Farbe einem Gehalt an freiem Jod verdanke, daher auch in solchem Falle eine Prüfung nach dieser Richtung hin nothwendig ist. Zu diesem Behufe giebt man 15 bis 30 Grmm. von der Säure in einen Reagireylinder oder kleinen Setzkolben,

fügt etwas Chloroform hinzu, schüttelt und lässt dann absetzen — das am Boden sich ansammelnde Chloroform muss farblos erscheinen. Eine röthliche Färbung würde auf Iod, eine gelbe auf Brom hinweisen.

Wenn das Chloroform ungefärbt geblieben, so giebt man nachträglich behutsam Chlorwasser zu, schüttelt nach jedesmaligem Zusatze und lässt absetzen — zeigt jetzt das Chloroform zu irgend einem Zeitpunkte die eine oder die andere Färbung, so weist diese auf die Anwesenheit von Iod oder Brom in der Form von Iodwasserstoff oder Bromwasserstoffsäure hin, welche beide wohl gleichzeitig mit schwefeliger Säure vorhanden sein können.

Die im Handel vorkommende rohe Salzsäure (Acidum hydrochloratum s. *Rohe Salzsäure.* muriaticum crudum) ist viel stärker, d. h. säurereicher, als die offic. reine Salzsäure. Sie raucht an der Luft, erscheint mehrentheils gelblich gefärbt, giebt in Berührung mit Mennige reichlich Chlor aus, besitzt ein spec. Gew. zwischen 1,17 und 1,18; der Säuregehalt schwankt somit zwischen 34 und 36%, vorausgesetzt die Abwesenheit grösserer Mengen fremder Einnengungen, welche auf das spec. Gew. einen Einfluss ausüben, so Salze und Schwefelsäure. Die ersteren ergeben sich, wenn etwas von der fraglichen Säure in einem Porcellanschälchen in freier Luft über der Weingeistlampe verdampft wird — die salzigen Theile, wenn vorhanden, bleiben zurück. Schwefelsäure wird erkannt, wenn eine kleine Probe von der Säure nach vorgängiger Verdünnung mit dem doppelten Volum oder mehr reinen Wassers beim Zusatze von Chlorbaryumlösung eine Trübung erleidet — je reichlicher die Trübung, desto grösser der Schwefelsäuregehalt. Soll bei reichlichem Niederschlage der Schwefelsäuregehalt auch quantitativ ermittelt werden, so kann dies auf die Art geschehen, dass man in einem Becherglase, worin vorgängig die 4–5fache Menge von der abzuwägenden Säure an Wasser gegossen worden, eine bestimmte Menge (3–5 Grmm.) von der fraglichen Säure abwägt, die Mischung erwärmt und heiss mit Chlorbaryumlösung ausfällt. Der Niederschlag wird in einem vorher benässen doppelten Filter, von je gleicher Schwere, gesammelt, ausgesüsst, bis das abfliessende Wasser Lackmuspapier nicht mehr röthet, dann scharf und anhaltend getrocknet und endlich gewogen, wobei das äussere Filter als Tara dient. Das Gewicht des schwefelsauren Baryts durch 2,377 getheilt, ergibt die entsprechende Menge concentrirter Schwefelsäure.

Um bei Abwesenheit von Schwefelsäure, aber Anwesenheit einer nicht ganz unerheblichen Menge salziger Theile auf chemischem Wege den Säuregehalt einer rohen Salzsäure quantitativ zu ermitteln, wägt man in einem Becherglase, worin bereits etwas Wasser enthalten, eine bestimmte Menge von der fraglichen Säure ab und fügt von einer abgewogenen Menge der offic. Lösung von reinem kohlen-sauren Kalk ($\frac{1}{3}$ wasserleeres Salz enthaltend) unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange hinzu, bis Lackmuspapier beim Berühren mit dem Glasstabe kaum noch merklich geröthet wird. Die verbrauchte Menge von der alkalischen Flüssigkeit durch 5,671 getheilt ergibt die entsprechende Menge wasserleerer Salzsäure, welche in der zum Versuche verwandten Menge wässeriger Säure enthalten war.

Die gelbe Farbe der rohen Salzsäure rührt zwar mehrentheils von einem Eisengehalt her, kann aber auch durch organische Stoffe, welche damit in Berührung gekommen, verursacht sein, indem viele von diesen (z. B. Holz- und Korktheilchen, Papier u. dgl.) durch starke Salzsäure, wie durch Schwefelsäure, mehr oder weniger verkohlt und dann gelöst werden. Die specielle Prüfung auf Eisengehalt kann übrigens ganz in derselben Weise, wie bei der offic. reinen Salzsäure angegeben, geschehen, ebenso die Prüfung auf freies Chlor, Brom und Iod.

Die rohe Salzsäure des Handels unterliegt ausserdem noch manchen anderen Verunreinigungen, welche in vielen Fällen auch deren technische Verwendung beeinträchtigen, so durch schwefelige Säure, arsenige Säure, Blei u. s. w. Diese Verunreinigungen werden folgendermaassen ermittelt.

a. Prüfung auf schwefelige Säure und arsenige Säure: man giesst einen etwas weiten und hohen Reagircylinder zunächst mit Wasser zu $\frac{1}{4}$ voll, giebt darauf ein gleiches Volum von der fraglichen rauchenden Säure hinzu, senket einen Streifen blanken Kupferblechs in diese Mischung ein, sodass der Streifen nicht aus der Flüssigkeit herausragt, taucht den Cylinder bis zur Ober-

Verunreinigungen und deren Nachweisung.

fläche dieser letzteren oder etwas darüber in heisses Wasser und lässt ihn längere Zeit darin verharren. — Bei Vorhandensein der einen oder der anderen Verunreinigung läuft das Kupfer allmählig schwarzgrau an, gegenfalls bleibt die Oberfläche blank und unverändert, und es ist somit in diesem Falle eine weitere Prüfung nicht erforderlich. Ist aber die Reaction eingetreten, so schreitet man behufs weiterer Entscheidung zu nachstehenden speciellen Prüfungen.

Nachweisung von schwefeliger und arseniger Säure.

α) Prüfung auf schwefelige Säure: man verdünnt in einem kleinen Setzkolben oder Arzneiglase 20—30 Grmm. von der Säure mit gleichviel Wasser, setzt Chlorbaryumlösung hinzu, und zwar jedenfalls mehr, als zur Ausfällung der etwa vorhandenen Schwefelsäure erforderlich, verkorkt das Gefäss luftdicht, lässt das Gemisch sich klären und giesst dann die überstehende klare Flüssigkeit in ein anderes Gefäss ab, worin bereits gutes schwefelsäurefreies Chlorwasser enthalten ist — bei Anwesenheit von schwefeliger Säure entsteht sofort von Neuem eine weisse Trübung und Fällung von schwefelsaurem Baryt.

β) Prüfung auf arsenige Säure: man giebt 30—50 Grmm. von der fraglichen Säure in einen Setzkolben von angemessener Grösse, fügt dazu dem Volum nach nahehin doppelt soviel gutes Schwefelwasserstoffwasser, schüttelt, verschliesst dann, nachdem man sich durch den Geruch von dem Vorwalten des Schwefelwasserstoffs überzeugt hat (gegenfalls müsste noch mehr davon hinzugesetzt werden), mit einem Korke und stellt das Gefäss durch 12 Stunden und länger bei Seite. Hat sich nach Verlauf dieser Zeit, ungeachtet des noch wahrnehmbaren Vorwaltens von Schwefelwasserstoff, nur ein rein weisser Niederschlag (Schwefel) am Boden abgesetzt, so war Arsen nicht vorhanden. Erscheint aber dieser Absatz mehr oder weniger gefärbt (blässigelb oder auch missfarbig schwärzlich), so giesst man die überstehende Flüssigkeit klar ab, giebt von Neuem Schwefelwasserstoffwasser auf, lässt wiederum absetzen, giesst ab, sammelt den Bodensatz in einem kleinen Filter, süsst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser nochmals aus und nimmt endlich mit etwas erwärmtem verdünnten Salniakgeist auf. Das letztere ammoniakalische Filtrat wird in ein Schälchen abfliessen gelassen und damit behufs näherer Prüfung wie S. 13 angegeben verfahren (vgl. ausserdem w. u. S. 27).

Prüfung auf Blei und Kupfer.

b. Prüfung auf Blei u. s. w. In eine tubulirte Retorte, deren langer, oder nöthigenfalls durch eine Allonge verlängerter, Hals bis in die Wölbung einer geräumigen Vorlage reicht, worin doppelt soviel reines Wasser vorgeschlagen wird, als man von der rohen Salzsäure zur Prüfung verwendet, werden durch den Tubus 300—500 Grmm. von der fraglichen Säure eingebracht und hiervon nahehin $\frac{3}{4}$ oder darüber abdestillirt (α). Die Vorlage selbst wird während der ganzen Dauer der Destillation durch Umschlagen von nassen Tüchern abgekühlt. Nach beendeter Destillation wird der Rückstand in der Retorte in einen Setzkolben von passender Grösse abgegossen und die Retorte selbst zu wiederholten Malen mit Wasser ausgespült, dass das gesammte Volum der Flüssigkeit nahehin dem Doppelten von dem ursprünglichen Volum der verwendeten Salzsäure gleichkommt. In diese Flüssigkeit nun wird Schwefelwasserstoffgas bis zur völligen Sättigung eingeleitet und der Kolben darauf verschlossen durch 24 Stunden bei Seite gestellt. Hat sich nach Verlauf dieser Zeit am Boden des Kolbens kein schwarzer Niederschlag angesammelt, so ist auch in der Salzsäure kein Blei enthalten gewesen. Gegenfalls enthält der schwarze Bodensatz höchst wahrscheinlich Schwefelblei oder besteht wohl auch nur daraus. Man giesst die überstehende Flüssigkeit behutsam ab, was aus einem bauchigen Setzkolben leicht ausführbar ist, giebt von Neuem Wasser auf, dem vorgängig etwas Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt worden, lässt wiederum absetzen, giesst ab, wiederholt mit dem Bodensatze dieselbe Operation noch einmal und stellt die vereinigte saure Flüssigkeit (β) bei Seite. Auf den also ausgesüsst Niederschlag werden nun etwas gutes Schwefelwasserstoffwasser und einige Tropfen Aetznatronflüssigkeit (oder auch unmittelbar etwas von einer verdünnten Lösung von Natriumsulfhydrat) gegeben, der Niederschlag hiermit in ein kleines Filter eingespült, durch Übergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser von Neuem ausgesüsst und das alkalische Filtrat (γ) verschlossen ebenfalls bei Seite gestellt. Man durchsticht hierauf das Filter, worin der Niederschlag verblieben, mit einem Glasstabe, spült ersteren mittelst der Spritzflasche in ein Porcellanschälchen ein, lässt absetzen, giesst alles Wasser so weit wie thunlich ab, giebt offic. reine Salpetersäure (1,18) auf und lässt im Wasserbade

eintrocknen. Man nimmt den Rückstand mit heissem Wasser, dem man 1—2 Tropfen reiner Salpetersäure zugesetzt, auf, filtrirt, wenn nöthig, und prüft das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure — ein weisser Niederschlag ist schwefelsaures Bleioxyd. Nimmt das Gemisch, gleichviel ob trüb oder klar, beim Uebersättigen mit Aetzammoniak eine bläuliche Farbe an, so weist diese auf Kupfer hin.

In neuerer Zeit hat auch Crookes auf das Vorkommen von Thallium in der rohen Salzsäure (aus der bei deren Bereitung angewandten rohen Schwefelsäure abstammend, besonders wenn diese letztere unter Benutzung von Kiesen oder Pyriten gewonnen worden) aufmerksam gemacht (vgl. Fresenius's Zeitschr. für anal. Chemie. II. S. 198). Soll daher auch nach dieser Richtung hin eine Prüfung vorgenommen werden, so kann man hierzu die im vorhergehenden Versuche von dem durch Schwefelwasserstoff bewirkten Niederschlage abgegossene saure Flüssigkeit (β) benutzen. Man lässt diese letztere bis auf etwa den vierten Theil verdampfen, wobei man, sobald aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, ein wenig chloresaures Kali zufügt, um hierdurch alles vorhandene Eisen in Eisenchlorid überzuführen, giesst darauf in einen Setzkolben, übersättigt mit Aetzammoniak und setzt zur Ablagerung des Eisenoxyds bei Seite. Man giesst oder filtrirt in einen andern Setzkolben ab, giebt zu dem Filtrate ein wenig Schwefelammonium und lässt das Gemisch eine Zeit lang in gelinder Wärme stehen. Hat sich während dessen ein schwarzer oder tiefbrauner Niederschlag gebildet, so kann darin Schwefelthallium enthalten sein. Man trennt diesen Niederschlag, süsst aus und prüft denselben mittelst des Spectroscops — ist Thallium zugegen, so wird sich die für dieses Metall charakteristische grüne Linie zeigen. Oder man behandelt den Niederschlag heiss mit offic. reiner Salzsäure, setzt dann Salmiakgeist behutsam hinzu, bis nur noch eine schwache saure Reaction sich wahrnehmen lässt, filtrirt, wenn nöthig, und giebt zu dem Filtrate einen Tropfen von einer verdünnten Iodkallumlösung — bei Anwesenheit von Thallium entsteht bald oder nach kurzer Zeit ein hellgelber Niederschlag von Thalliumiodür, welcher noch weiter spectroscopisch geprüft werden kann.

Prüfung auf
Thallium.

In dem abdestillirten Antheile (α) von der zur Prüfung auf Blei u. s. w. verwandten rohen Salzsäure ist alle arsenige Säure, welche erstere bei Abwesenheit freier Chlors möglicher Weise enthielt, enthalten, und es kann daher dieser Antheil auch zur Nachweisung und eventuell zur quantitativen Bestimmung dieser schädlichen Verunreinigung benutzt werden. Zu diesem Behufe wird der gesammte Inhalt der Vorlage mit einem gleichen Volum guten und klaren Schwefelwasserstoffwassers vermischt, nöthigenfalls nachträglich noch Schwefelwasserstoffgas einströmen gelassen und das Gefäss verschlossen durch 24 Stunden bei Seite gestellt; war arsenige Säure vorhanden, so ist diese durch den Schwefelwasserstoff in Schwefelarsen übergeführt, und letzteres hat sich am Boden in Gestalt eines flockigen gelben Niederschlages angesammelt. Man giesst die überstehende saure Flüssigkeit ab, giebt auf den Bodensatz von Neuem schwefelwasserstoffhaltiges Wasser auf, lässt wiederum absetzen, giesst ab und sammelt endlich den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte. Man süsst aus, bis das Abfließende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Zehn Gewichtstheile Schwefelarsen sind gleich 8 Gewichtstheilen arseniger Säure, oder man dividirt das Gewicht des ersteren durch 1,242 und erhält zum Quotienten die entsprechende Menge arseniger Säure. In Betreff der Ueberführung dieses Schwefelarsens oder eines Theils desselben in metallisches Arsen, um dessen Identität zu constatiren, vergl. S. 15. — Wenn das Destillat, woraus die arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen ausgefällt worden, gleichzeitig schweflige Säure enthielt (vergl. S. 26), so ist dem Schwefelarsen auch freier Schwefel beigemischt und hierdurch dessen quantitative Bestimmung aus dem Gewichte und wohl auch die Reduction durch Cyankalium beeinträchtigt. In solchem Falle ist es zweckmässig, den feuchten Niederschlag durch Behandlung mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Ammonium zunächst von dem eingemengten Schwefel zu trennen, die abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit dann abzdunsten und mit dem Rückstande, behufs der Ueberführung in arsensaure Ammon-Magnesia, wie S. 13 angegeben zu verfahren.

Prüfung auf
arsenige
Säure und

Wenn in dem Destillate α in der soeben beschriebenen Weise arsenige Säure nicht nachgewiesen werden konnte, die fragliche rohe Salzsäure aber doch schweflige Säure enthielt, so ist dieselbe jedenfalls arsenfrei. Nicht so aber, wenn die Säure bei der speciellen Prüfung auf schwefelige Säure (S. 26 α) als frei von letzterer

Arsensäure. sich erwiesen. In solchem Falle kann Arsen als Arsensäure vorhanden sein, welche bei der Destillation sich nicht in Chlorarsen umsetzt, folglich nicht überdestillirt, sondern in dem Destillationsrückstande verbleibt. Bei der Behandlung dieses Rückstandes mit Schwefelwasserstoff (S. 26 b.) wird aber die Arsensäure, wenn sie vorhanden, gleichzeitig mit Schwefelblei als Schwefelarsen ausgefällt und geht als solches in die alkalische Aussüßflüssigkeit (γ) über. Beim Ansäuern dieser letzteren mit reiner Salzsäure wird das Schwefelarsen, wenn es vorhanden war, mit Schwefel gemengt abgeschieden. Der Niederschlag kann nur in der soeben beschriebenen Weise einer weiteren Prüfung unterworfen werden.

Acidum hydrocyanatum officinale.

(A. cyanhydricum, A. borussicum. Officinelle Cyanwasserstoffsäure, medicinische Blausäure.)

Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose, sehr giftige Flüssigkeit von eigenthümlichem, erstickenden Geruche, welche beim Zusatze von offic. Eisenchlorürlösung keine Veränderung erfährt, wohl aber wenn die Mischung sodann zunächst mit etwas Wasser verdünnt, darauf mit Aetzkalilösung alkalisch gemacht und mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction vermischt und geschüttelt wird — die Flüssigkeit erscheint blau gefärbt, und allmählig lagert sich ein ähnlicher Niederschlag (Berlinerblau) ab. — Beim Eintropfen von salpetersaurer Quecksilberoxydullösung in officinelle Blausäure entsteht sofort ein grauer Niederschlag (metallisches Quecksilber).

Die eben erwähnte Berlinerblaubildung ist jedenfalls das charakteristischste Kennzeichen der Blausäure. Andere Kennzeichen sind ausserdem noch die Ueberführung in Eisenrhodanid und in Jodcyan (vergl. Chemisches Apothekerbuch. 1867. S. 392). Eine weitere äusserst empfindliche Reaction beruht auf Ueberführung der Blausäure in Isopurpursäure oder Pikrocyaninsäure (a. a. O. S. 227). Um diese Reaction hervorzubringen, versetzt man ein wenig von der fraglichen Flüssigkeit mit wenig Aetzkalilösung, giebt dann ein Körnchen Pikrinsäure oder von der als Reagens auf Kali vorrätzig vorhandenen Lösung von pikrinsaurem Natron etwas hinzu und erwärmt die gelbe Mischung in dem Reagir-cylinder über der Weingeistflamme bis zum Sieden — bei Anwesenheit von Blausäure geht die Farbe allmählig in blutroth über (C. D. Braun in Zeitschr. für analyt. Chemie. III. p. 464).

Prüfung auf fremde Stoffe.

a. Wärme: einige Tropfen auf Platinblech gebracht und erwärmt verdampfen, ohne irgend einen wahrnehmbaren Rückstand zurückzulassen.

b. Ammoniak: man versetzt in einem Porzellanschälchen einige Gramme von der Säure mit naehin halb soviel reinem Salmiakgeist oder reiner kohlenaurer Ammonflüssigkeit, stellt das Schälchen auf ein Gefäss, worin Wasser siedet, lässt vollständig verdunsten, spült dann das leere Schälchen mit etwas destillirtem Wasser in ein Reagirglas ein, fügt einige Tropfen reiner Salpetersäure hinzu und darauf einen Tropfen Höllesteinlösung — es darf weder Trübung noch Niederschlag (Chlorsilber) entstehen.

Ermittelung des Blausäuregehalts.

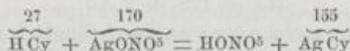
c. Quantitative Prüfung. Die medicinische Blausäure der deutschen Pharmakopöen (ebenso der Ph. Brit. und Russ.), eine Auflösung von Cyanwasserstoff in Wasser oder, was gleichgültig ist, in wässrigem Weingeiste, soll, der obigen Gleichung entsprechend, 2% ($\frac{1}{50}$) wasserleerer Blausäure enthalten (Ph. Gall. schreibt einen Gehalt von 10% wasserleerer Blausäure vor; dieses Präparat ist somit 5mal stärker, als das obige. Der Syrupus Acidi hydrocyanici derselben Pharmakopöe wird durch Vermischen von 1 Th. dieser 10procentigen Säure mit 199 Th. Syrupus simpl. bereitet; 20 Grmm. davon, naehin 1 Esslöffel, enthalten

somit 1 Centigramm. wasserleerer oder 50 Centigramm. 2procentiger Säure). — Die genaue Feststellung des Blausäuregehalts einer zur medicinischen Anwendung bestimmten Blausäure ist sehr wichtig und kann auf verschiedene Weise (α , β , γ , δ) vorgenommen werden.

α) Man wägt in einem passenden Kölbchen mit flachem Boden, dessen Oeffnung sich leicht durch Aufdrücken des Daumens verschliessen lässt und worin bereits etwas destillirtes Wasser gegeben ist, eine beliebige Menge (25 oder 50 Decigramm.) von der fraglichen Blausäure ab, setzt dazu aus einer tarirten oder in Zehntel-C. C. graduirten Bürette (Fig. 1 S. 1) unter starkem Schütteln tropfenweise von einer abgewogenen oder abgemessenen Menge von einer Lösung salpeterfreien Höllesteins (in 100 Grmm. oder 100 C. C. 6,3 Grmm. von dem Silbersalz enthaltend) so lange als dadurch noch eine Trübung verursacht wird und wägt dann oder liest ab, wieviel hiervon verbraucht worden. Die verbrauchte Gewichtsmenge in Decigrammen (oder die verbrauchte Volummenge in Zehntel-C. C. ausgedrückt), mit 100 dividirt, ergiebt in Decigramm. die entsprechende Menge vorhanden gewesener Blausäure. Hatte man z. B. auf 50 Decigramm. von der verdünnten Säure 100 Decigramm. oder 100 Zehntel-C. C. von der Silberlösung verbraucht, so war in jenen 50 Decigramm. $\frac{100}{100} = 1$ Decigramm. wasserleerer Blausäure enthalten, und das fragliche Präparat ist somit 2procentig und entspricht den Anforderungen der oben genannten Pharmakopöen.

β) Man kann auch die in vorhergehender Weise abgewogene verdünnte Blausäure mit einer beliebigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ausfällen, ohne ängstlich ein Uebermaass der letzteren vermeiden zu müssen, das erzeugte Cyansilber in einem doppelten Filter, von je gleichem Gewichte, sammeln, auslüssen, bis das abfliessende Wasser Lackmuspapier nicht mehr röthet, scharf trocknen und dann wägen, das äussere Filter als Tara benutzend. Dessen Gewicht durch 5 getheilt, ergiebt die entsprechende Menge wasserleerer Blausäure.

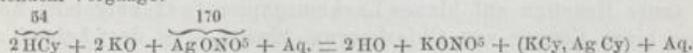
Beide soeben unter α und β beschriebenen Prüfungen beruhen auf nachstehendem Vorgange:



d. h. 170 Silbersalz absorbiren 27 Blausäure, somit = 6,3:1, und liefern 155 Cyansilber = 5:1. Bei beiden Prüfungen ist es jedoch, um zu einem richtigen Resultate zu gelangen, durchaus erforderlich, dass das Prüfungsobject keinerlei Substanz enthalte, welche auf das Silbersalz in ähnlicher Weise wie Blausäure wirkt. Von derartigen Substanzen kann aber hier wohl nur Chlorwasserstoffsäure in Betracht kommen, deren Abwesenheit sehr leicht auf die unter b beschriebene Weise festgestellt werden kann.

γ) Man wägt in einem passenden Kölbchen, worin bereits etwas Wasser und einige Tropfen offic. Aetzkalklösung gegeben worden sind, eine beliebige Menge (25 oder 50 Decigramm.) von der zu prüfenden Säure ab und giebt von der oben (α) erwähnten titrirten Silberlösung tropfenweise hinzu, bis die sofort entstehende Trübung beim Umschütteln nicht mehr vollständig verschwindet. Das Gewicht der verbrauchten Silberlösung (wovon man einen Ueberschuss möglichst vermeidet), in Decigrammen ausgedrückt, ergiebt mit 50 getheilt die entsprechende Menge wasserleerer Blausäure.

Bei dieser von v. Liebig angegebenen Prüfung wird durch die Anwesenheit von Spuren von Salzsäure die Richtigkeit des Resultates nicht beeinträchtigt. Es beruht dieselbe auf nachstehendem Vorgange:



d. h. bei Gegenwart von Kali und Wasser geben 54 wasserleere Blausäure und 170 salpetersaures Silberoxyd (oder 1 Blausäure und 3,15 von dem Silbersalze) eine klare Mischung; jeder weitere Zusatz von letzterem Salze ruft aber auf Kosten des Cyankaliumgehaltes des in Wasser löslichen Kalium-Silbercyanids eine weitere Bildung von Cyansilber hervor, welches nun wegen unzureichender Menge Cyankaliums nicht mehr gelöst werden kann, daher eine dauernde Trübung der Mischung veranlasst.

δ) Man wägt in einem Setzkölbchen, worin bereits etwas von einer kalt bereiteten Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron enthalten ist, eine beliebige Menge (100 bis höchstens 200 Centigramme) von der fraglichen Blausäure ab, tröpfelt unter Umschütteln von einer abgewogenen oder mittelst einer in Zehntel-C. C. getheilten Bürette (Fig. 1) abgemessenen titrirten Jodlösung (in 1000 Grmm. oder 1000 C. C. 6,35 Grammen reines Jod und 10—12 Gramme Jodkalium enthaltend, letzteres um die Auflösung des Jodes zu vermitteln) hinzu, bis die gelbe Farbe nicht mehr verschwindet oder, mit anderen Worten, eine nach dem Schütteln andauernde gelbliche oder bläuliche Färbung eintritt (letzteres nämlich, wenn die alkalische Blausäuremischung mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt worden) und bestimmt nun, wieviel davon zur Erreichung dieses Zweckes verbraucht worden. Die verbrauchte Anzahl von Grammen oder C. C. mit 0,0675 multiplicirt, ergibt in Centigrammen ausgedrückt die vorhanden gewesene Menge wasserleerer Blausäure. — 100 Centigramm. officineller Blausäure, vorschriftsmässig 2 Centigramm. reine Blausäure enthaltend, würden demnach nahezu 29,7 C. C. von der Jodlösung absorbiren, denn $0,0675 \times 29,7 = 2$.

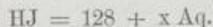
Diese Prüfung beruht auf nachstehendem Vorgange:



d. h. 27 wasserleere Blausäure und 254 Jod (oder 0,675 Blausäure und 6,35 Jod) veranlassen die Entstehung von zwei farblos sich lösenden Verbindungen, Jodwasserstoff und Jodcyan, welche beide auch nicht auf Stärkelösung reagiren. Der geringste Ueberschuss an Jod ruft aber sogleich diese Reaction hervor. Das kohlensaure Natron hat zum Zwecke, den Jodwasserstoff zu binden. — Auch bei dieser Prüfung ist die Anwesenheit von Salzsäure ohne störenden Einfluss, und anderweitige die Jodlösung ebenfalls entfärbende Substanzen (z. B. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unterschwefligsaures Natron) dürfen natürlicher Weise nicht vorhanden sein.

Acidum hydroiodatum.

(Acidum iodhydricum. Jodwasserstoffsäure.)



Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose oder mehr oder weniger bräunlich gefärbte saure Flüssigkeit. Die Färbung wird durch einen Gehalt an freiem Jod veranlasst in Folge Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoff. In solchem Falle riecht die Flüssigkeit nach Jod und ertheilt damit geschütteltem Chloroform eine rothe Färbung.* Ist aber die Säure noch vollständig unzersetzt, somit farblos, so ertheilt die geringste Menge Chlorwasser, welche man einer Probe davon in einem Reagirglase hinzufügt, derselben sogleich eine bräunliche Färbung und die Eigenschaft, Chloroform zu röthen. — Die anderweitige Reinheit, d. h. die Abwesenheit feuerbeständiger Beimengungen und fremder Säuren ermittelt man durch

Prüfung

a. Wärme: man giebt einige Tropfen auf Platinblech und erwärmt über der Weingeistlampe allmählig stärker — es darf kein Rückstand verbleiben.

b. Chlorbaryum: man versetzt eine Probe von der Säure in einem Reagirkeleche mit einer Auflösung von reinem kohlensaurem Natron, bis die saure Reaction auf blaues Lackmuspapier fast aufgehört und fügt dann von einer Lösung von Chlorbaryum hinzu — es darf keine Trübung eintreten. Eine weisse Trübung, welche beim Zutropfen von mehr von der fraglichen Säure verschwindet, weist auf Phosphorsäure oder auch Kleesäure, gegenfalls auf Schwefelsäure** hin.

c. Salpetersaures Silberoxyd: man verdünnt in einem Reagircylinder ein wenig von der Säure mit Wasser, versetzt mit einer Auf-

lösung des genannten Reagens bis zur vollständigen Ausfällung, darauf mit Salmiakgeist in einigem Ueberschuss, schüttelt, filtrirt und übersättigt das klare Filtrat mit officineller reiner Salpetersäure — es darf nur eine schwache Opalisirung eintreten, eine reichliche weisse Trübung würde auf Chlor- oder Bromwasserstoff hinweisen.

Das spec. Gewicht einer wässerigen Jodwasserstoffsäure ist vom Gehalt an reiner Säure abhängig und um so höher als das des Wassers, je grösser der Säuregehalt. Bei einem spec. Gew. = 1,70 beträgt der Säuregehalt etwas über 56 %. Die genaue Ermittlung kann, wie bei A. hydrobromatum angegeben, mittelst der officinellen Lösung (spec. Gew. = 1,34 bei 15° C.) von reinem kohlen-sauren Kali geschehen. Die zur Neutralisation einer abgewogenen Menge der als frei von fremden Säuren erkannten fraglichen Jodwasserstoffsäure verbrauchte Gewichtsmenge von der alkalischen Flüssigkeit durch 1,617 getheilt, ergiebt die entsprechende Menge wasserleerer Jodwasserstoffsäure. — Oder man fällt ein bestimmtes Gewicht (etwa 100 Centigramm.) von der Säure, nach vorgängigem Verdünnen mit Wasser, mit Höllensteinlösung aus, sammelt das Jodsilber in einem doppelten Filter, von je gleichem Gewichte, süsst vollständig aus, bis das Abfließende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet scharf und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Das Gewicht des Jodsilbers durch 1,836 getheilt, ergiebt die entsprechende Menge wasserleeren Jodwasserstoffs. — Das Resultat der letztern Prüfung wird durch die Anwesenheit fremder Säuren, welche Silberlösung nicht fällen, nicht beeinträchtigt, wohl aber durch Chlor- und Bromwasserstoffsäure und ebenso durch das Vorhandensein von Jod-, Brom- und Chloralkalimetallen. Die ersteren werden wie unter c., die letzteren wie unter b. angegeben, erkannt.

Quantitative
Prüfung.

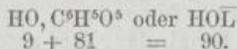
*) Durch Einströmenlassen von Schwefelwasserstoffgas in die gefärbte Säure nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser, wenn dieselbe sehr concentrirt war, kann das freie Jod in Jodwasserstoff übergeführt und dann durch Abdestillation das zugesetzte Wasser und gleichzeitig mit diesem der überschüssige Schwefelwasserstoff entfernt werden.

**) Wenn die wässerige Jodwasserstoffsäure durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Wasser vertheiltes Jod gewonnen worden, so ist dieselbe stets durch etwas Schwefelsäure verunreinigt, welche erforderlichen Falls durch behutsames Zutropfen einer verdünnten Lösung von Jodbaryum beseitigt werden kann.

(In Betreff des von Cl. Winkler angegebenen Verfahrens zur Bereitung von wässriger Jodwasserstoffsäure unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel des Jods vergl. Erdmann's Journ. f. prakt. Chemie. 1867. III. S. 33, und der von A. Neumann auf Grund wiederholter Versuche dagegen gemachten Einwendungen vergl. Bericht der deutschen chem. Gesellsch. zu Berlin. 1869. S. 177.)

Acidum lacticum.

(Milchsäure, gemeine Milchsäure, Oxypropionsäure, Alaninsäure.)



Klare, farblose, zuweilen aber etwas gelblich gefärbte, syrupige Flüssigkeit, ohne Geruch, von stark saurem Geschmacke, deren specifisches Gewicht bei höchster Concentration = 1,248 bei + 15° C. nach Mendel-jef (eine Säure von 1,212 spec. Gewicht, enthält naehin 75 % reines Säurehydrat), ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich (die sehr ähnliche Glycerylsäure = HO, C⁶H⁵O⁷ ist in Aether nicht löslich), mit concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung mischbar. Auf Platinblech getropft und erhitzt, entzündliche Dämpfe ausgehend und mit hell leuchtender Flamme verbrennend, unter Zurücklassung eines geringen kohligen Ueberzugs, welcher bei weiterem Glühen völlig verschwindet.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Prüfung
auf fremde
Säuren,

a. Weingeist: man giebt etwas höchst rectificirten Weingeist in einen Reagirylinder, darauf einige Tropfen von der syrupigen Säure und schüttelt — es darf keine Trübung eintreten (Abwesenheit von Gummi, saurem phosphorsaurem Kalk) und ebenfalls nicht, oder wenigstens nur in sehr geringem Grade, bei nachträglichem Zusatze von Aether.

b. Kalkwasser: man giebt in ein Reagirglas einen Tropfen von dem saurem Syrup und fügt dann unter Umschütteln gesättigtes klares Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaction hinzu — es darf weder sogleich (Kleesäure, Weinsäure, Phosphorsäure), noch auch beim Kochen (Citronsäure) eine Trübung eintreten.

c. Bleiessig: man verdünnt in einem Reagirylinder einige Tropfen von dem sauren Syrup mit etwas reinem Wasser und fügt dann einige Tropfen Bleiessig hinzu — es darf weder bald (Schwefelsäure, Aepfelsäure), noch bei nachherigem Zusatze von kohlenstoffsaurem Salmiakgeist eine Trübung eintreten (die sehr ähnliche Glycolsäure oder Oxyessigsäure = $\text{HO}, \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^5$ veranlasst unter gleichen Verhältnissen eine Fällung).

auf Glycose.

d. Alkalische Kupfervitriollösung: man verdünnt in einem Reagirylinder einige Tropfen von dem sauren Syrup mit wenig reinem Wasser, giebt von einer Lösung von reinem kohlenstoffsaurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu (wobei keine Trübung stattfinden darf), darauf einige Tropfen von der Fehling'schen alkalischen Kupferlösung*) und erwärmt durch Eintauchen des Cylinders in siedendes Wasser — ein blaues Coagulum vor dem Erwärmen würde auf Gummi, eine Abscheidung von rothem Kupferoxydul beim Erwärmen würde auf Zucker (Glycose) hinweisen.

*) Wenn das genannte Reagens (vgl. Chemisches Apothekerbuch. 1867. S. 183) in guter Beschaffenheit nicht vorhanden, so kann die Prüfung auch auf die Art ausgeführt werden, dass man zur wässerigen Lösung von 6–8 Tropfen von dem sauren Syrup zunächst einen Tropfen von der als Reagens vorrätigen Kupfervitriollösung (1:8), dann Aetzkali- oder Aetznatronflüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction unter Umschütteln zufügt und die Mischung nun erwärmt.

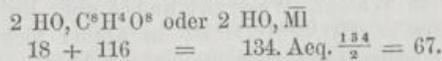
auf Glycerin.

e. Zinkoxyd: man wägt in einem Becherglase etwa 1 Grmm. von dem sauren Syrup ab, fügt dann halb soviel Zinkoxyd, welches man vorher mit etwas Wasser zu einer Milch zerrieben, hinzu und lässt im Wasserbade verdampfen. Man nimmt den fast trockenen Rückstand mit höchst rectificirtem Weingeist auf, filtrirt und lässt das spirituöse Filtrat abdunsten — es darf kein neutraler syrupiger Rückstand (Glycerin) verbleiben.

auf Metalle.

f. Schwefelwasserstoffwasser: man giebt etwas von dem sauren Syrup in ein weites Reagirglas, fügt gutes Schwefelwasserstoffwasser hinzu und schüttelt wohl um — es muss eine klare Mischung entstehen ohne alle weisse (Zink) oder dunkle Trübung (Kupfer, Blei).

Acidum malicum. (Aepfelsäure, Spiersäure.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

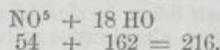
Farblose, krystallinische Krusten oder blumenkohlartige krystallinische Massen, sehr hygroskopisch, daher gewöhnlich feucht erscheinend, geruchlos, von stark saurem Geschmack. Auf Platinblech, über der Weingeist-

lampe erhitzt, schmelzend, dann sich zersetzend unter Ausgabe stechender saurer Dämpfe, welche leicht Feuer fangen, unter Zurücklassung von nur wenig Kohle, welche bei weiterem Erhitzen endlich auch vollständig verbrennt. In Wasser und Weingeist sehr löslich; die wässrige Lösung, in überschüssiges Kalkwasser getropft, ruft darin keine Trübung hervor (Unterschied von Wein-, Trauben- und Kleesäure), auch bleibt die alkalische Mischung beim Erhitzen klar (Unterschied von Citronensäure). Dieselbe wässrige Lösung erzeugt in Bleizuckerlösung einen weissen flockigen Niederschlag, der nach längerer Zeit krystallinisch wird; wird die trübe Mischung jedoch sofort erhitzt, so schmilzt der Niederschlag zu einer terpenthinartigen Masse, ein Theil löst sich aber dabei auf und scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadeln wieder ab (charakteristische Eigenthümlichkeiten der Aepfelsäure).

Verhalten
der Aepfel-
säure gegen
Reagentien.

Acidum nitricum purum officinale.

(Officinelle reine Salpetersäure.)



Klare, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, ätzend saurem Geruch, Kupferspäne bei gelindem Erwärmen zu einer blauen Flüssigkeit lösend unter Auftreten eines an der Luft sich röthlichgelb färbenden Gases, eingetropfte neutrale und saure Indigolösung schnell entfärbend.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Specifisches Gewicht: 1,180 bei + 15° C. nach Ph. Bor., somit 25 % Säure enthaltend.

Ph. Germ., Helv. und Russ. stimmen hierin mit Ph. Bor. ziemlich überein. Die Ph. Gall. und Brit. dagegen schreiben ein spec. Gew. = 1,42 vor (= 60 % Säuregehalt); das Acidum nitric. dilut. der Ph. Brit. hat ein spec. Gew. = 1,101 (= 14 1/2 % Säuregehalt). Acidum nitricum dilutum Ph. Helv. und Russ. (gleiche Theile Säure von 1,2 und Wasser) und Ph. Germ. (gleiche Theile Säure von 1,18 und Wasser) stimmen nahehin überein (Säuregehalt 13 1/2 und 12 1/2 %). Acidum nitricum purum concentratum der Ph. austr. enthält 41,13 wasserleere Säure oder 48 % Hydrat, spec. Gew. somit = 1,304 bei 15° C. Acidum nitric. purum dilutum derselben Pharmakopöe, eine Mischung aus 200 Gewichtsth. der vorgenannten Säure und 240 Gewichtsth. Wasser, enthält 18,36 % wasserleere Säure = 21,42 % Säurehydrat; spec. Gew. = 1,13.

a. Wärme: einige Tropfen auf Platinblech über der Weingeistlampe erwärmt verdampfen ohne allen Rückstand.

Prüfung
auf Reinheit.

b. Salpetersaures Silberoxyd: 4—5 Grmm. werden mit gleich viel destillirtem Wasser verdünnt und darauf einige Tropfen aufgelösten Silbersalzes zugefügt — die Mischung muss vollkommen klar bleiben. Eine weisse Trübung würde das Vorhandensein von Chlorwasserstoffsäure zu erkennen geben.

c. Salpetersaurer Baryt oder Chlorbaryum: Der Versuch wird wie im Vorhergehenden ausgeführt mit Anwendung aufgelösten Baryumsalzes — es darf auch hier keine Trübung eintreten, welche auf vorhandene Schwefelsäure hinweisen würde.

d. Chloroform: man giebt in einen Reagircylinder 5—10 Grmm. von der betreffenden Säure, darauf ein wenig Chloroform und schüttelt. — Wenn hierbei keine Färbung eingetreten, so setzt man tropfenweise Schwefelwasserstoffwasser zu und schüttelt nach jedem Tropfen um —

auch unter diesen Umständen muss das Chloroform ungefärbt bleiben. Eine Röthung im erstern Falle würde auf freies Jod (die Säure erscheint auch in solchem Falle nicht ganz farblos), eine Röthung im letztern Falle auf Jodsäure hinweisen.

e. Uebermangansaures Kali: man giesst etwas von der Säure in ein Kelchglas und fügt tropfenweise von einer verdünnten Lösung ($\frac{1}{1000}$) des Reagens hinzu — es muss sofort eine Färbung der Säure eintreten, gegenfalls enthält dieselbe Stickoxyd oder salpeterige Säure, welche auf die Uebermangansäure desoxydierend, somit entfärbend einwirken.

Rohe Salpetersäure.

Die rohe Salpetersäure des Handels, auch Scheidewasser genannt (*Acidum nitricum crudum, Aqua fortis*) ist stärker, d. h. säurereicher, als die officinelle reine Salpetersäure, raucht an der Luft, riecht und wirkt viel ätzender, zeigt ein spec. Gewicht = 1,338 oder 37° Bé (einfaches Scheidewasser) bis 1,42 oder 43° Bé (doppeltes Scheidewasser) und enthält im ersten Falle 46, im zweiten 60 % wasserleerer Säure, vorausgesetzt, dass darin keine Substanzen in erheblicher Menge enthalten seien, welche in letzterem Falle auf das spec. Gewicht einwirken, z. B. gewisse Salze und Schwefelsäure. Die ersteren werden erkannt, wenn etwas von der fraglichen Säure in einem flachen Porzellanschälchen in freier Luft über der Weingeistflamme abgedunstet wird — es hinterbleibt in solchem Falle ein Rückstand. — Schwefelsäure wird erkannt an der reichlichen Trübung, welche eintritt, wenn in einem Kelchglase etwas von der Säure zunächst mit reinem Wasser verdünnt und dann von einer Auflösung von salpetersaurem Baryt hinzugefügt wird. Um erforderlichen Falles, wenn die Reaction sehr bedeutend ist, die Menge der beigemischten Schwefelsäure zu bestimmen, verfährt man ganz in derselben Weise wie S. 25 behufs Prüfung der rohen Salzsäure nach derselben Richtung hin angegeben.

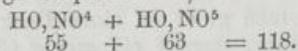
Ermittlung des Säuregehalts.

Will man bei Abwesenheit von Schwefelsäure, aber Anwesenheit salziger Beimischungen (z. B. salpetersaures Natron) auf chemischem Wege den Säuregehalt einer wässrigen Salpetersäure bestimmen, so wägt man in einem Becherglase, worin vorgängig etwas Wasser gegeben worden, eine beliebige Menge (5—10 Grmm.) von der fraglichen Säure ab und fügt dann unter Umrühren mit einem Glasstabe von einer abgewogenen Menge der offic. Auflösung von reinem kohleusauren Kali, deren spec. Gew. = 1,34 bei 15° C., hinzu, bis Lackmuspapier beim Betupfen mit dem Rührstabe kaum noch geröthet wird und bestimmt dann, wieviel von der alkalischen Flüssigkeit zur Erreichung dieses Zweckes erforderlich gewesen. Diese Gewichtsmenge durch 3,833 getheilt, ergiebt die entsprechende Menge wasserleerer Salpetersäure, welche in der zum Versuche verwendeten Menge roher Salpetersäure enthalten gewesen.

Die rohe Salpetersäure ist ausserdem mehrentheils auch durch salpeterige Säure und Salzsäure verunreinigt, entfärbt somit, nach vorgängiger Verdünnung mit Wasser, eingetropfelte Lösung von übermangansaurem Kali und bringt in verdünnter Höllesteinlösung eine weisse Trübung (Chlorsilber) hervor. Auch Spuren von Iod und Iodsäure lassen sich zuweilen mittelst Chloroform darin nachweisen, von einem Gehalte des zur Bereitung verwandten rohen salpetersauren Natrons (Chilisalpeter, Südseesalpeter) an Iodnatrium herrührend. Behufs der Prüfung mit Chloroform allein und mit Chloroform und Schwefelwasserstoffwasser muss die Säure vorher mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und die Mischung dann durch Eintauchen des Reagireylinders in kaltes Wasser abgekühlt werden.

Acidum nitroso-nitricum.

(*Acidum hyponitrico-nitricum, A. nitricum fumans rubrum.*
Untersalpetersäurehaltige Salpetersäure, rothe rauchende Salpetersäure.)

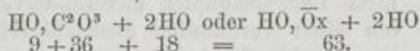


Klare, orangerothe, schwere (spec. Gewicht 1,500—1,525 = 49 bis 50° Bé) Flüssigkeit, welche an der Luft dicke, ähnlich gefärbte höchst

ätzende Dämpfe ausstösst und wovon etwas in ein Kelchglas gegossen bei allmählichem Zusatze von Wasser unter Entwicklung von Stickoxydgas zunächst olivengrün, dann blassblau und endlich farblos wird.

Die wie im Vorhergehenden angegebene durch allmählichen Zusatz von Wasser gewonnene farblose Säure muss gegen Reagentien wie Acidum nitric. purum offic. sich verhalten, mit Ausnahme jedoch der Lösung von übermangansaurem Kali, deren Farbe dadurch sofort verschwindet, wegen des Gehalts auch der farblosen Mischung an salpeteriger Säure und Stickoxyd.

Acidum oxalicum. (Oxalsäure, Kleesäure, Carboxylsäure.)



Wasserklare, farb- und geruchlose, nadel- oder säulenförmige Krystalle von sehr saurem Geschmacke; auf Platinblech erwärmt zuerst schmelzend, dann unter Umherspritzen entzündliche Dämpfe ausstossend und endlich verschwindend, ohne Kohle oder irgend einen andern Rückstand zurückzulassen. In einem Reagircylinder mit viel reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, letztere nicht schwärzend (Abwesenheit von Wein-, Trauben- und Citronensäure), aber ein farbloses Gasgemeng (Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas) ausgebend, welches bei Annäherung eines flammenden Spans sich entzündet und mit blauer Flamme brennt. Mit ungefähr der 10fachen Menge Wasser übergossen und gelind erwärmt, werden die Krystalle leicht gelöst zu einer Flüssigkeit von stark saurer Reaction, welche beim Erkalten nichts absetzt, in Weingeist getropfelt keine Fällung erleidet, in Kalkwasser sogleich einen reichlichen weissen Niederschlag veranlasst, welcher bei nachherigem Zusatze sowohl von Essigsäure als auch von Salmiaklösung nicht verschwindet, wohl aber durch Salz- und Salpetersäure. Auch in einer Lösung von schwefelsaurem Kalk (Gyps) entsteht beim Zusatze von wässriger Oxalsäurelösung zwar nicht sogleich, wie in Kalkwasser, aber doch nach kurzer Weile ein Niederschlag von oxalsaurem Kalke.

Charakteristische Kennzeichen.

Wärme: man erhitzt in einem blanken Platinschälchen einige Grmm. von der Säure allmählig bis zum Erglühen des Schälchens — es darf in letzterem nichts verbleiben. Ein weisser Rückstand würde auf einen Gehalt an Kali oder Kalk hinweisen.

Nachweis der Reinheit.

Die rohe Kleesäure des Handels (Acidum oxalicum crudum) entspricht letzterer Anforderung nicht, sondern hinterlässt bei Ausführung des Versuchs immer eine geringe Menge feuerbeständigen Rückstandes, was jedoch der technischen Verwendung nicht entgegensteht. Ein erheblicher Rückstand würde jedoch auf eine absichtliche Beimengung hinweisen.

Rohe Kleesäure.

Acidum phenylicum.

(Acidum carbolicum. Phenylsäure, Carbolsäure, Phenol, Phenylalkohol, Phenylxydhydrat.)



Starres, öliges Aggregat von farblosen oder etwas röthlich gefärbten, nadelförmigen Krystallen oder, wenn wasserhaltig, farblose oder schwachröthlich gefärbte Flüssigkeit von ganz eigenthümlichem, höchst durch-

Verhalten
der Phenyl-
säure zu
Lösungs-
mitteln.

dringendem Geruche, brennendem Geschmacke, in Wasser untersinkend (spec. Gew. 1,060—1,066). Das krystallinische Präparat schmilzt zwischen 34 und 37° C., siedet zwischen 183 und 186° C. (ein höherer Siedepunkt weist auf einen Gehalt an höheren Phenolen hin); es nimmt gegen $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Wasser auf und bleibt dann weit unter seinem Schmelzpunkte noch flüssig. Es ist in Weingeist, Aether und Oelen, auch in concentrirter Essigsäure sehr löslich, von Wasser dagegen bedarf es bei 10—15° C. gegen 40 Theile zur Lösung (ein erheblicher ungelöster Rückstand weist auf einen Gehalt an neutralen Brandölen oder auch auf einen bedeutenden Gehalt an höheren Phenolen hin); die wässerige Lösung ist klar und farblos, lässt Lackmuspapier unverändert, coagulirt Eiweiss, wird durch wenig von einer verdünnten Eisenchloridlösung schön blau gefärbt. Wird etwas von der flüssigen oder durch gelindes Erwärmen verflüssigten Säure mit dem doppelten Gewichte verdünnter Aetznatronlauge von 1,14 spec. Gew. (durch Vermischen der officinellen Aetznatronlösung mit nahehin dem anderthalbfachen Gewichte Wasser bereitet) unter gelindem Erwärmen, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, geschüttelt, so muss die Mischung klar und homogen erscheinen und auch bei nachherigem Verdünnen mit Wasser nichts Oeliges sich daraus abscheiden (Abwesenheit von neutralen Oelen).

Rohe Phenyl-
säure.

Die rohe Phenyl- oder Carbonsäure des Handels (Acidum carbolicum crudum) entspricht natürlicher Weise den vorstehenden Anforderungen nicht. Sie ist ein Gemenge in wechselnden Verhältnissen von brandöligem Producten sehr verschiedener Art, dessen Gehalt an echter Carbonsäure zuweilen kaum 15% beträgt. Die fremden Gemengtheile sind theils neutrale Brandöle, darunter auch Naphthalin, theils höhere Phenole, so Kresol oder Kresylsäure ($C^{14}H^{10}O^2$), Phlorol oder Phlorolsäure ($C^{16}H^{10}O^2$). Die erstern bleiben ungelöst zurück, wenn die rohe Carbonsäure in der oben angegebenen Weise mit verdünnter Natronlauge behandelt wird; die letztern werden erkannt, wenn die vom ungelösten Oele getrennte alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und das hierbei abgeschiedene Oel mit der 30fachen Menge Wasser geschüttelt wird. Die Carbonsäure wird gelöst, Kresol und Phlorol bleiben zum grössten Theile ungelöst zurück und können auch durch Abkühlung bis unter 0° nicht zum Erstarren gebracht werden. Auch in Betreff des Siedepunktes unterscheiden sich diese drei homologen Phenole wesentlich von einander. Das Phenol im engeren Sinne oder die Carbonsäure siedet zwischen 183 und 186° C., das Kresol zwischen 200 und 204° C., das Phlorol erst bei 220° C. und darüber. Aber auch die oben beschriebene Carbonsäure ist keineswegs als absolut rein zu betrachten und enthält stets noch geringe Einnengungen der oben genannten höheren Phenole. Erst in letzter Zeit ist es O. Calvert zu Manchester gelungen, den vollständig reinen Körper herzustellen, welcher erst bei + 41° C. schmilzt, bei 182° C. siedet und schon in 20 Theilen Wasser löslich ist.

Phenyl-
saurer Kalk
und Natron.

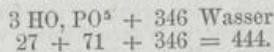
Das im Handel behufs Verwendung als Desinfectionsmittel unter dem Namen roher phenyl- oder carbonsaurer Kalk vorkommende Präparat ist ein Gemisch von sehr wechselnder Zusammensetzung und rücksichtlich seines Werths schwierig zu controliren, daher als Desinfectionsmittel auch der rohen Carbonsäure weit nachstehend, da die Prüfung dieser letzteren auf ihren Gehalt keiner besonderen Schwierigkeit unterliegt. — Auch phenyl- oder carbonsaures Natron (Natrium phenylatum s. phenylicum, Phénol sodique) ist als antiseptisches Mittel in ärztliche Anwendung gekommen und wird zu diesem Behufe am zweckmässigsten nach dem Verfahren von H. Hager (Pharmac. Centralhalle. 1869. S. 369) bereitet. — Endlich wird als antiseptisches Verbandmittel bei bösartigen Wunden in neuerer Zeit auch das phenylschwefelsaure Zinkoxyd (Zincum phenylsulfuricum) = $ZnO, C^{12}H^8O_2SO^3 + 7HO$ mit gutem Erfolg benutzt. Behufs der Darstellung dieses Präparats wägt man in einem Setzkolben von angemessenem,

räumlichen Inhalt 4 Gewichtstheile krystallisirte Carbolsäure, welche man vorher durch Erwärmung flüssig gemacht, ab, giebt allmählig unter Umschütteln 5 Gewichtstheile concentrirte Schwefelsäure hinzu, verschliesst den Kolben und stellt durch einige Tage an einem mässig warmen Orte bei Seite. Man verdünnt hierauf mit dem mehrfachen Gewicht Wasser und giebt kohlen sauren Baryt, welchen man mit Wasser zu einer durchaus homogenen Milch gerührt hat, allmählig unter Umschütteln hinzu, bis alle saure Reaction verschwunden. Man giebt die trübe Mischung auf ein vorher genässtes Filter, lässt nach dem Abfließen der Flüssigkeit den zurückgebliebenen schwefelsauren Baryt einige Male mit Wasser aus und fällt die Lösung nun mit einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, wovon man einen grösseren Ueberschuss vermeidet. Man trennt die Lösung des phenylschwefelsauren Zinkoxyds durch Filtration von gefälltem schwefelsaurem Baryt, welchen man nach Abfluss der Flüssigkeit einige Male mit Wasser aussüsst, lässt das Filtrat in einer Porzellanschale bis zur Trockne verdunsten, zerreibt den Rückstand zu Pulver und bewahrt letzteres in einem wohl verschlossenen Gefässe auf. Es ist ein weisses Pulver, zuweilen mit einem Stich in das Röthliche, riecht nur schwach nach Carbolsäure und ist in Wasser und Weingeist löslich. Die wässrige Lösung darf daher beim Eintröpfeln in starken Weingeist nur eine unbedeutende Trübung erleiden, gegenfalls ist der Rückhalt an schwefelsaurem Zinkoxyd grösser als zulässig. Letzteres würde sich auch schon bei der Prüfung mit aufgelöstem Chlorbaryum durch eine eintretende bedeutende Trübung zu erkennen geben. Das Präparat kann auch in farblosen Krystallen (rhombische Prismen), welche die obige Zusammensetzung haben und das Krystallwasser erst bei 125° C. verlieren, erhalten werden (vgl. *E. Mensner* in *Ann. d. Chem. u. Pharmac.* Bd. 143. S. 179 und *H. Hager* in *Pharmac. Centralhalle.* 1870. S. 1).

Phenyl-
schwefelsau-
res Zinkoxyd.

Acidum phosphoricum.

(Acidum phosphoricum officinale. Officinelle reine Phosphorsäure.)



Klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von stark saurem Geschmacke, beim Eintröpfeln von aufgelöstem, reinen kohlen sauren Natron aufbrausend und nach geschehener Neutralisation in Höllesteinlösung einen reichlichen blassgelben Niederschlag veranlassend, welcher in freier Salpetersäure und in Salmiakgeist löslich ist. Die ammoniakalische Lösung giebt beim Erwärmen kein reducirtes Silber aus (vgl. S. 15). — Werden einige Tropfen von der Säure zunächst mit etwas Wasser verdünnt, darauf Salmiakgeist bis zum Vorwalten des Geruchs und endlich von einer ammoniakalischen Bittersalzlösung (vgl. unter *Magnesia sulfurica*) zugefügt, so entsteht alsbald ein weisser Niederschlag. Wird der Niederschlag nach einiger Zeit in einem kleinen Filter gesammelt, mit etwas Wasser ausgesüsst, darauf mit verdünnter Höllesteinlösung übergossen, so färbt sich derselbe gelb.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Specifisches Gewicht: 1,130 bei + 15° C., 16 % wasserleerer Säuregehalt.
Säure (PO⁵) entsprechend (Ph. Bor.).

Ph. Helv. und Russ. stimmen hiermit überein. Ph. Germ. fordert als spec. Gew. 1,122 (= 15 % wasserleerer Säure), Ph. Brit. fordert für Acidum phosphoricum dilutum als spec. Gew. 1,08 (= 10 %), Ph. Gall. 1,45 (= 45 %). Acidum phosphoricum dilutum Ph. Russ. ist eine Mischung aus gleichviel Säure von 16 % und Wasser. — Ph. Austr. verlangt für die offic. Phosphorsäure ein spec. Gew. = 1,117, was nach den neuesten Versuchen von J. Watts einen Gehalt von nahezu 14 1/2 % wasserleerer Säure entsprechen würde, womit jedoch die Angabe derselben Pharmakopöe nicht übereinstimmt, dass die betreffende Säure in 100 Th. 16,6 Th. Orthophosphorsäure (ein neuer Name für die ohnehin schon namenreiche cPhosphorsäure oder gewöhnliche Phosphorsäure oder Phosphorsäuretrihydrat = 3HO, PO⁵) enthalten soll, was nur wenig mehr als 12 % wasserleerer Phosphorsäure entspricht. Eine Säure von solchem Gewichte hat aber ein spec. Gew. = 1,100.

Prüfung der
Phosphor-
säure auf
Reinheit.

a. Wärme: mehrere Tropfen auf Platinblech gebracht und über der Weingeistlampe erhitzt, verdampfen ohne Rückstand, zuletzt unter Auftreten von dicken weissen Dämpfen, aber ohne dabei ein phosphorisches Leuchten wahrnehmen zu lassen, welches auf einen Gehalt an phosphoriger Säure hinweisen würde.

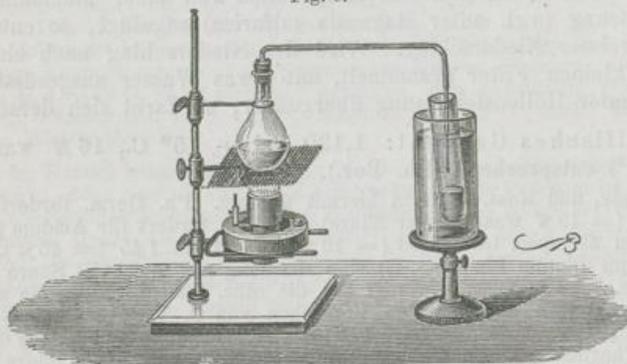
Wenn eine käufliche Phosphorsäure beim Eindampfen in Platin oder Porzellan eine Schwärzung erleidet, so weist dies auf eine Knochensäure hin, welche durch Weingeist gereinigt worden und worin in Folge dessen Aetherphosphorsäure enthalten ist. Solche Säure ist auch mehrentheils kalk- und magnesiahaltig und wird durch kohlensaures Natron in der Siedehitze gefällt, auch beim Eintröpfeln in Weingeist getrübt; auch Arsen und Blei, aus der benutzten Schwefelsäure abstammend, können darin vorkommen. — Erleidet die Säure zwar keine Schwärzung, hinterlässt aber doch einen auf Platin nicht verflüchtigen sauren Rückstand, so deutet dieses auf einen Gehalt an phosphorsaurem Alkali hin.

b. Schwefelwasserstoff: man vermischt in einem Glase 15 bis 30 Grmm. von der Säure mit dem doppelten Volum klaren guten Schwefelwasserstoffwassers, verkorkt das Glas gut und stellt es an einem mässig warmen Orte durch 12 Stunden und darüber bei Seite — es darf weder bald noch auch nach Verlauf dieser Zeit eine gelbe Trübung und ähnliche (noch auch sonst eine anders farbige) Fällung sich zeigen. Eine gelbe Fällung würde auf Arsen (als arsenige oder Arsensäure in der Phosphorsäure enthalten) hinweisen, was durch eine nachträgliche weitere Prüfung des Niederschlags (vgl. S. 13) leicht ausser allen Zweifel gestellt werden kann.

Prüfung
auf Arsen.

Schneller und unzweifelhafter (besonders wenn der durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag in Folge der Anwesenheit kleiner Spuren anderer fällbarer Metalle, z. B. Blei, mehr oder weniger missfarbig erscheint) gelangt man zu gleichem Ziele, d. h. zur sichern Wahrnehmung vorhandenen Arsens, wenn man folgendermaassen verfährt. Man giebt 15—30 Grmm. von der fraglichen Säure in eine Platin- oder Porzellanschale, fügt ein bohngrosses Stückchen schwefligsaures Natron hinzu und lässt in mässiger Wärme bis zur Syrupsdicke verdunsten. Nach dem Erkalten nimmt man den Rückstand mit ebensoviel officineller reiner Salzsäure (spec. Gew. 1,124), als man von der fraglichen Phosphorsäure angewandt, auf, giesst die Mischung in einen kleinen Destillirkolben und verbindet letztern mittelst eines durchbohrten Korkstöpsels und eines dreischenkligen Dampfabfuhrrohrs mit einem als Recipienten dienenden weiten Reagircylinder, worin etwas Wasser enthalten, doch so, dass das Rohr etwa $\frac{1}{2}$ Zoll

Fig. 9.



oberhalb der Wasserfläche ausmündet (Fig. 9). Der Recipient selbst ist behufs der Abkühlung mit kaltem Wasser umgeben. Man erwärmt nun den Inhalt des Kolbens über der Weingeistlampe mit untergelegtem Drahtnetze bis zum Sieden und fährt damit fort, bis nahehin die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist.

Man entfernt das Feuer, nimmt den Recipienten behutsam hinweg und giesst den Inhalt in ein anderes Gefäss über, worin vorher ein gleiches Volum klaren guten Schwefelwasserstoffwassers gegeben worden — bei Abwesenheit von Arsen bleibt die Mischung klar und farblos, gegenfalls färbt sich die Mischung gelblich, und allmählig entsteht ein gelber flockiger Niederschlag (Schwefelarsen). Die Anwesenheit anderweitiger Metalle wird erkannt, wenn der saure Destillationsrückstand mit dem mehrfachen Volum klaren guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt und hierdurch bald oder nach kurzer Weile ein schwarzer Niederschlag veranlasst wird.

Noch eine andere Prüfung auf Arsen besteht darin, dass man etwa 6—10 Grmm. von der fraglichen Phosphorsäure mit gleichviel officineller reiner Salzsäure in einem Reagirylinder vermischt, dann einen Streifen blanken Kupferblechs von solcher Länge, dass derselbe nicht aus der Flüssigkeit hervorragt, hinein bringt und den Cylinder dann eine halbe bis ganze Stunde in heissem Wasser tauchen lässt. Bei Abwesenheit von Arsen bleibt das Kupferblech unverändert blank, gegenfalls läuft es mehr oder weniger dunkel an durch Bildung eines Ueberzugs von Arsenkupfer. Ein Gehalt an phosphoriger Säure (vgl. u. e.) ruft eine solche Erscheinung nicht hervor, wohl aber schwefelige und antimonige Säure, welche jedoch in der Phosphorsäure nicht wohl vorhanden sein können (vergl. *Natrum phosphoric.*).

c. Schwefelsaures Eisenoxydul: man vermischt in einem Kelchglase etwas von der Säure mit gleichviel von einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und lässt dann behutsam, indem man das Glas etwas geneigt hält, ein gleiches Volum reiner concentrirter Schwefelsäure einfließen — es darf an der Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine farbige Zone sich zeigen, gegenfalls ist Salpetersäure vorhanden.

Prüfung
auf Salpeter-
säure,

Die Prüfung auf Salpetersäure kann auch mittelst Indigo geschehen. Zu diesem Ende giesst man 6—8 Grmm. von der fraglichen Säure in einen Reagirylinder, fügt mittelst eines Glasstabes von einer Auflösung von Indigocarmin in Wasser nur gerade so viel hinzu, als hinreicht, um der Flüssigkeit eine bläuliche Farbe zu ertheilen, und erwärmt die Mischung gelinde durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser — bei Abwesenheit von Salpetersäure bleibt die Färbung unverändert, gegenfalls verschwindet dieselbe.

d. Salpetersaures Baryt: man giebt zu einer Probe von der Säure zunächst etwas reines Wasser und einige Tropfen reiner Salpetersäure, darauf einige Tropfen von dem aufgelösten Reagens und schüttelt — bleibt die Mischung ungetrübt oder stellt sich erst nach einiger Zeit eine nur sehr geringe weisse Trübung ein, so ist die Säure als rein oder doch als hinreichend rein von Schwefelsäure zu betrachten.

auf Schwefel-
säure,

Wenn die Phosphorsäure frisch bereitet ist, so kann sie möglicher Weise noch eine nicht unerhebliche Menge aPhosphorsäure (Metaphosphorsäure, Einbasisch-Phosphorsäure) enthalten und giebt in solchem Falle, wenn keine Salpetersäure vor der Prüfung zugesetzt worden, eine weisse Trübung in Folge entstehenden metaphosphorsauren Baryts (BaO a PO^5).

e. Salpetersaures Silberoxyd: man verfährt wie im Vorhergehenden — die Mischung muss auch nach längerer Zeit vollkommen klar bleiben, und es folgt dann hieraus die Abwesenheit von Chlorwasserstoffsäure und von phosphoriger Säure, von denen die erstere sogleich eine weisse, die letztere allmählig eine bräunliche Trübung veranlassen würde.

Salzsäure
und
phosphorige
Säure,

Die Anwesenheit von phosphoriger Säure kann ausserdem auch mittelst einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) erkannt werden. Dieses Reagens lässt Phosphorsäure, welche frei von phosphoriger Säure, auch beim Erwärmen der Mischung durch Eintauchen des Cylinders in siedendes Wasser, ungetrübt, veranlasst aber im umgekehrten Falle eine weisse Trübung durch Aus-

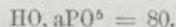
scheidung von Quecksilberchlorür. — Phosphorige Säure haltige Phosphorsäure giebt auch im Marsh'schen Apparate phosphorwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas aus, welches verdünnte Höllensteinlösung schwärzt und entzündet mit grünlicher Flamme brennt; reine Phosphorsäure zeigt solche Erscheinungen nicht (vgl. unter Phosphorus).

Prüfung
auf Salze.

f. Weingeist. Mit dem mehrfachen Volum höchstrectificirten Weingeistes vermischt, darf Phosphorsäure keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung erleiden. Das Gegentheil würde auf einen Gehalt an Salzen (z. B. phosphorsaurer Kalk, phosphorsaures Natron) hinweisen. Eine geringe Trübung kann von aus den Gefäßen aufgenommenen Mineralsubstanzen herrühren, besonders wenn das Eindampfen behufs der Austreibung der Salpetersäure in Porcellan geschehen, und ist für die arzneiliche Verwendung ohne Nachtheil.

Acidum phosphoricum fusum s. glaciale.

(Geschmolzene oder glasige Phosphorsäure, Metaphosphorsäure.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Wasserklare, farblose, harte, glasige Stücke, ohne Geruch, oberflächlich feucht anzufühlen und den Fingern einen sehr sauren Geschmack ertheilend. In Wasser gebracht unter Knistern allmählig sich lösend. Die Auflösung schmeckt und reagirt stark sauer, fällt gelöstes Eiweiß, bringt in verdünnten Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Chlorbaryum weisse Niederschläge hervor. Wird die Lösung eine Zeit lang gekocht, und werden dann die genannten Prüfungen wiederholt, so treten die eben erwähnten Niederschläge nicht mehr ein, und wird zu der silberhaltigen Mischung tropfenweis Aetzammoniakflüssigkeit zugefügt, so entsteht nun ein gelber Niederschlag.

a. Wasser: man übergießt in einem etwas weiten Reagircylinder ein Stück von der glasigen Säure mit etwas destillirtem Wasser und stellt unter öfterem behutsamen Umschütteln in warmes Wasser — die Lösung muss ziemlich leicht und vollständig vor sich gehen, gegenfalls hat man unlösliche erdhaltige Metaphosphorsäure vor sich, wie sie leicht entsteht, wenn zur Bereitung der glasigen Phosphorsäure irdene Gefäße oder Knochensäure angewandt wird. Dieselbe Lösung darf auch beim Ueber-sättigen mit Aetzammoniak nur unbedeutend getrübt werden.

b. Schwefelwasserstoff: man versetzt die wässrige Lösung mit einem Uebermaasse von Schwefelwasserstoffwasser und lässt die Mischung längere Zeit an einem warmen Orte stehen — es darf weder bald, noch nach längerer Zeit irgend ein farbiger Niederschlag entstehen (vgl. S. 38).

Acidum
phosphori-
cum in
bacillis.

In neuerer Zeit wird auch geschmolzene Phosphorsäure in Stängelform (Acidum phosphoricum fusum in bacillis s. natronatum) in den Handel gebracht. Diese Stängel sind weniger durchsichtig, auch weniger hygroskopisch als die geschmolzene Phosphorsäure in Platten. Sie sind aber auch in der That, wie zuerst von E. Brescius nachgewiesen worden (Fresenius's Zeitschr. f. an. Chemie. VI. S. 187), keine reine Phosphorsäure, verhalten sich vielmehr als übersaures metaphosphorsaures Natron. Wird etwas davon auf Platinblech über der Gas- oder Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt und dabei längere Zeit erhalten, so schmilzt das Präparat, giebt dabei kaum wahrnehmbare Dämpfe aus und hinterlässt auch nach lang unterhaltenem Glühen einen glasigen Rückstand, welcher nach dem Erkalten befeuchtetes Lackmuspapier röthet. Mit Wasser übergossen

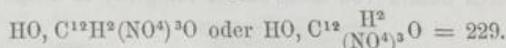
gehen die Stängelchen bald in Lösung über; diese Lösung coagulirt Eiweiss, fällt Baryt- und Silberlösung weiss, wird durch Aetzammoniakflüssigkeit im Ueberschuss nur sehr unbedeutend getrübt, sehr stark aber beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum starken Weingeistes. Nach 24 Stunden hatte sich die trübe Mischung geklärt und ein krystallinischer Absatz am Boden des Gefässes gebildet, von welchem die überstehende Flüssigkeit sich vollständig abgiessen liess. Das krystallinische Aggregat wurde noch einige Male mit Weingeist ausgesüsst, dann in wenig Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit einer Lösung von zweifachkohlen-saurem Kali bis zum Verschwinden aller sauren Reaction versetzt, dann aufgelöstes metantimon-saures Kali hinzugetropfelt — es entstand sehr bald eine Trübung und nach kurzer Zeit ein körniger Niederschlag.

Die quantitative Ermittlung des Natrongehalts der stängelförmigen glasigen Phosphorsäure geschieht folgendermaassen: eine beliebige gewogene Menge (etwa 3 Grmm.) von der Säure wird in der dreissigfachen Menge reinen Wassers gelöst, dann bei gelinder Siedehitze bis auf den dritten Theil abgedampft und nun geprüft, ob dadurch Eiweisslösung noch getrübt wird. Ist dies der Fall, so wird die Lösung nochmals mit Wasser verdünnt und eingedampft, und dies wiederholt, bis mit Eiweisslösung eine Trübung nicht mehr erfolgt, was gewöhnlich schon nach dem ersten Eindampfen der Fall ist. Die abermals verdünnte saure Flüssigkeit wird mit Bleiessig vollständig ausgefällt; der weisse Niederschlag, phosphor-saures Bleioxyd, wird in einem Filter gesammelt, ausgesüsst; das gesammte Filtrat wird durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt, das Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat abgedampft und der Rückstand zuletzt geglüht. Der schwarze Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und die Lösung filtrirt. Das Filtrat, in einem tarirten Schälchen verdunstet, hinterlässt kohlen-saures Natron mit einem nur sehr geringen Rückhalte an Phosphorsäure. 3 Grmm. von der stängeligen Säure hinterliessen bei solcher Behandlung 0,65 Grmm. wasserleeres kohlen-saures Natron, also sehr nahe 22 % von der Säure. Brescius erhielt 26 %.

Quantitative
Prüfung.

Acidum picricum.

(Acidum picronitricum s. nitropicricum. Bittersäure, Pikrinsäure, Pikrinsalpetersäure, Nitropikrinsäure, Nitrophenissäure, Trinitrocarbolsäure, Trinitrophenylsäure.)



Kleine prismatische, auch blätterige oder schuppige Krystalle von blassgelber Farbe, geruchlos, aber von sehr bitterem Geschmack. Auf Platinblech behutsam erwärmt, schmelzend und gelbe Dämpfe ausgebend, bei raschem Erwärmen schwach verpuffend, feuerfangend und mit stark russender Flamme unter Zurücklassung von Kohle verbrennend, welche letztere bei fortgesetztem starken Erhitzen endlich ohne Rückstand vollständig verbrennt (ein alkalisch reagirender Rückstand würde auf ein beigemengtes pikrinsaures Alkali hinweisen). In kaltem Wasser wenig (1:80 bei mittlerer Temperatur; Mineralsäuren vermindern die Löslichkeit in Wasser bedeutend, daher auch die gesättigte wässrige Lösung durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, Salpeter- und Salzsäure getrübt wird), in heissem Wasser, ebenso in Weingeist, Aether (1:20) und Benzin oder Phenylhydür reichlich und vollständig (Abwesenheit von salzigen Beimengungen) löslich. Die wässrige Lösung erscheint goldgelb gefärbt, reagirt sauer, färbt die Oberhaut, Wolle und Seidenfasern schön gelb, bringt in Kalkwasser getropfelt weder Trübung noch Niederschlag hervor — das Gegentheil würde auf beigemengte Kleesäure hinweisen; veranlasst in höchstrectificirten Weingeist getropfelt keine Fällung und diese tritt auch bei nachherigem Zusatze von Aether nicht ein. Wird die weingeistige

Nachweis
der Identität
und Reinheit.

Lösung entzündet, so zeigt sich keine grüne Färbung des Flammensaumes (Abwesenheit von Borsäure). Wird eine kleine Probe davon in einem Reagircylinder mit höchstconcentrirter Schwefelsäure übergossen und der Cylinder dann durch Eintauchen in heisses Wasser erwärmt, so tritt keine dunkle Färbung ein (Abwesenheit von Zucker).

Rohe Pikrin-
säure.

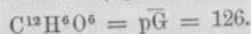
Die zu technischer Verwendung bestimmte Pikrinsäure des Handels ist nicht selten sehr unrein und mit fremden Stoffen (Salpeter, Glaubersalz, Kochsalz, Kleesäure, Borsäure u. dgl.) verfälscht*). Die einfachste und sicherste Prüfung geschieht mit Aether oder Benzin, worin reine Pikrinsäure, wie schon erwähnt, vollständig löslich ist, nicht aber jene salzigen Substanzen. Bei Ausführung der Prüfung nimmt man eine möglichst gleichmässige Durchschnittsprobe des fraglichen Präparats, mengt sie wohl untereinander, zerreibt zu feinem Pulver, bringt $\frac{1}{2}$ Grmm. davon in ein Kölbchen, giesst 10 Grmm. Aether oder 20 Grmm. Benzin darauf und erwärmt gelind durch Eintauchen des Kölbchens in warmes Wasser — die Beimengungen bleiben ungelöst zurück und es ist nun leicht deren Betrag dem Gewichte nach zu bestimmen.

*) Es ist in neuerer Zeit auch vorgekommen, dass anstatt der reinen, nicht explodirenden Pikrinsäure das Natronsalz derselben unter dem Namen Pikrinsäure und Anilingelb in den Handel gebracht worden ist, welches durch seine stärkere explodirende Eigenschaft zu Unglücksfällen Veranlassung gegeben hat. Das pikrinsäure Natron wird von Benzin nicht aufgenommen und hinterlässt nach dem Verpuffen und weiteren Glühen einen alkalisch reagirenden kohligen Rückstand.

Nachweis
von Pikrin-
säure in
Likören und
in Bier.

Die Pikrinsäure wirkt giftig, deren Anwendung sowohl für sich, als auch in Verbindung mit Indigocarmin zum Färben von bitteren Likören ist daher unstatthaft. Noch verwerflicher ist die empfohlene Anwendung in der Bierfabrikation, um Hopfen zu sparen. Die Pikrinsäure ist übrigens hier überall leicht nachzuweisen, was eben auf ihrer Eigenschaft, thierisches Gewebe stark und dauernd gelb zu färben, beruht. Man lässt das verdächtige Bier oder den mit Wasser verdünnten gelben Likör 6–10 Minuten lang mit weissem ungebeizten Wollgarn oder Wollzeug kochen und wäscht dann mit Wasser aus. Ist Pikrinsäure vorhanden, so erscheint die Wollfaser blass- bis dunkelcanariengelb, während sonst keine Färbung eintritt. Durch Pikrinsäure und Indigocarmin grün gefärbte Flüssigkeiten werden durch Zusatz von Chlorwasser reingelb, in Folge der Zerstörung des Indigoblaues.

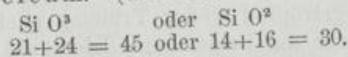
Acidum pyrogallicum. (Pyrogallussäure, Brenzgallussäure.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Weisse, perglänzende zarte Blättchen und Nadeln, fast geruchlos, von bitterem Geschmack. Auf Platinblech behutsam erwärmt, zu einem farblosen Liquidum schmelzend und in farblosen Dämpfen verdunstend mit Hinterlassung eines geringen kohligen Ueberzugs, welcher bei weiterem stärkern Erhitzen leicht und ohne Rückstand verbrennt. In Wasser und Aether reichlich löslich (abweichend von Gallussäure). Die wässrige Lösung röthet schwach Lackmuspapier, färbt Kalkwasser beim Eintröpfeln vorübergehend violett, purpurn und zuletzt dunkelbraun, verdünnte Eisenoxydlösung zunächst tiefblau, schnell in Braunroth übergehend, dann braun und trübe. Eine Lösung von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd in pyrophosphorsaurem Natron wird bleibend tiefblau gefärbt.

Acidum silicicum. (Silicia. Kieselsäure, Kieselerde.)

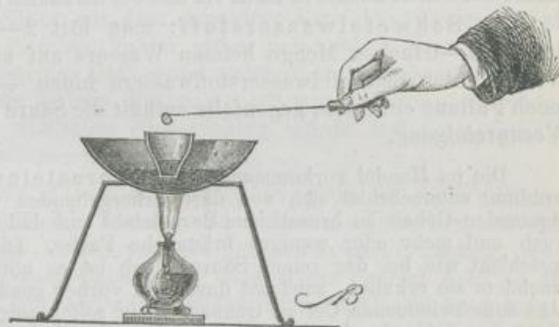


Weisses, geruch- und geschmackloses rau anzuführendes Pulver, beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung erleidend,

im Feuer unveränderlich, in Wasser und Säure (Flusssäure ausgenommen) unlöslich, in erwärmter Kali- und Natronlauge reichlich löslich, wenn auf nassem Wege bereitet, bei weitem weniger, aber wenn es durch mechanisches Pulverisiren von natürlicher krystallisirter oder krystallinischer Kieselsäure (Quarz) gewonnen worden. Noch leichter geht bei beiden Arten von Kieselsäure die Lösung in dem Alkali vor sich, wenn etwas von dem Pulver in einem Silbertiegel mit Kali- oder Natronhydrat geschmolzen und die Masse nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen wird. Die alkalische Flüssigkeit wird, wenn concentrirt, durch Salzsäure in Ueberschuss gallertartig gefällt, wenn sehr verdünnt aber nicht getrübt, ebenso auch nicht, wenn zu einer Probe von der salzsauren Mischung einige Tropfen aufgelösten Chlorbaryums zugegeben werden. Wird aber die salzsaure Flüssigkeit im Wasserbade eintrocknen gelassen und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, so bleibt die aufgenommen gewesene Kieselsäure von Neuem ungelöst zurück. Schmilzt man Kieselsäure mit kohlensaurem Natron auf dem Oehre des Platindraths mittelst der Löthrohrflamme, so wird erstere zu einer klaren Perle gelöst, welche nach dem Erkalten klar bleibt oder auch undurchsichtig ist, je nach dem Verhältnisse der Soda. Wird die Perle mit etwas reinem Wasser in der Siedehitze behandelt, die Flüssigkeit, wenn nöthig, filtrirt, mit Salzsäure übersättigt und die Mischung hierauf mit Chlorbaryumlösung geprüft, so darf keine weisse Trübung entstehen (Abwesenheit von Schwefelsäure, somit von schwefelsauren alkalischen Erden). — Mengt man etwa 1 Decigramm. von dem Pulver mit dem doppelten

Eigen-
schaften und
Erkennung
der Kiesel-
säure.

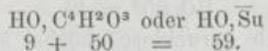
Fig. 10.



Gewichte sehr fein zerriebenen kieselensäurefreien Flusspaths oder Kryoliths, übergiesst das Gemenge in einem kleinen Platintiegel mit 4—6 Th. reiner concentrirter Schwefelsäure, erwärmt im Sandbade gelind und hält einen starken Platindrath, an dessen rundem frisch ausgeglühtem Oehre ein Wassertropfen hängt, nahe über die Oberfläche (Fig. 10), so überzieht sich dieser in Folge der Zersetzung des entweichenden Fluorkiesels bald mit einem weissen Häutchen von Kieselsäurehydrat.

Acidum succinicum.

(Sal volatile succini. Bernsteinsäure, flüchtiges Bernsteinsalz.)



Weisse oder fast weisse Krystalle oder krystallinische Aggregate, geruchlos oder von schwachem Geruche nach Bernsteinöl, von erwärmendem sauren Geschmack; beim Erhitzen auf Platinblech zunächst schmelzend, dann in weissen, zum Husten reizenden Dämpfen verdampfend mit Hinterlassung eines geringen kohligen Ueberzugs, welcher bei weiterem Erhitzen

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Prüfung
auf Reinheit.

vollständig verbrennt (Abwesenheit anorganischer Beimengungen). In einem Reagircylinder mit der 20—25fachen Menge reinen Wassers erwärmt sich vollständig lösend zu einer Flüssigkeit, woraus beim Erkalten sich nichts abscheidet (Benzoësäure), welche auch in Weingeist getropfelt keine Trübung veranlasst (fremde Salze), ebenso auch nicht in Kalkwasser, mit der Vorsicht, dass die Mischung stark alkalisch bleibt, weder vor (Kleesäure, Wein- und Traubensäure), noch bei nachträglichem Erwärmen (Citronsäure). Auch beim Eintropfeln in verdünnte Lösungen von salpetersaurem Baryt (Schwefelsäuresalze) und von salpetersaurem Silberoxyd (Chlorammonium) darf keine Trübung eintreten. Wird das übrige von der wässerigen Lösung mit verdünntem Salmiakgeist bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und darauf verdünnte Eisenchloridlösung hinzugefügt, so entsteht ein voluminöser braunrother Niederschlag (bernsteinsaures Eisenoxyd).

Nach Feststellung aller dieser Verhältnisse erübrigt es nur noch, die betreffende Säure zu prüfen mit

a. Aetzkalilösung: man übergiesst in einem Reagircylinder eine kleine Menge von der Säure mit etwas schwach verdünnter Kalilauge und erwärmt, indem man gleichzeitig einen genässten Streifen rothen Lackmuspapiers oberhalb der Mündung des Reagensglases hält — das Papier darf nicht blau werden und eben so wenig ein ammoniakalischer Geruch sich wahrnehmen lassen — gegenfalls ist der Säure irgend ein Ammoniumsalz beigemischt.

Von welcher Art in solchem Falle das Ammoniumsalz ist, würde sich aus den vorhergehenden Prüfungen ergeben, und wäre dabei keine fremde Säure erkannt worden, so könnte es kaum ein anderes als saures bernsteinsaures Ammon sein.

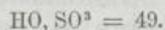
b. Schwefelwasserstoff: man löst 2—3 Grmm. von der Säure in der 4—6fachen Menge heissen Wassers auf und mischt das mehrfache Volum guten Schwefelwasserstoffwassers hinzu — es darf weder Trübung noch Fällung eintreten, gegenfalls enthält die Säure irgend welche metallische Verunreinigung.

Rohe Bern-
steinsäure.

Die im Handel vorkommende rohe Bernsteinsäure (Acidum succinicum crudum) unterscheidet sich von der vorhergehenden wesentlich durch einen bedeutenden Gehalt an brenzlichem Bernsteinöl und dadurch bedingten starken Geruch und mehr oder weniger bräunliche Farbe. Die Erkennung und Prüfung geschieht wie bei der reinen Säure, doch ist es nöthig, die wässerige Lösung, nachdem sie erkaltet, zunächst durch ein vorher genässtes Filter zu filtriren, um das aufschwimmende Oel zu trennen. Nicht selten zeigt Schwefelwasserstoffwasser Spuren von Kupfer in derselben an, von den bei der Gewinnung zuweilen angewandten kupfernen Geräthschaften herrührend.

Acidum sulfuricum.

(Acidum sulfuricum concentratum purum s. rectificatum. Reine concentrirte Schwefelsäure.)



Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Klare, farblose, auch geruchlose, höchst ätzende specifisch schwere Flüssigkeit (bei gleichem Volum fast noch einmal so schwer als Wasser), wovon etwas in einem Reagircylinder mit wenig Zucker in Berührung gebracht und durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser erwärmt, sich sehr bald schwärzt und Dämpfe vom Geruche nach brennendem Schwefel (schwefeliger Säure) ausstösst, welche letztere auch daran zu erkennen, dass

ein in einer Auflösung von iodsäurem Kali getauchter Streifen gestärkten Papiers oberhalb der Mündung des Cylinders gehalten, sich blau färbt. Durch Zusatz einiger Tropfen schwefelsaurer Indiglösung sich blau färbend und auch beim Eintauchen des Cylinders, worin der Versuch vorgenommen wird, in heisses Wasser diese Farbe bewahrend (vorausgesetzt die Abwesenheit von Salpetersäure). Mit Wasser ohne alle Trübung, aber unter starker Erwärmung mischbar, daher solche Mischung mit Vorsicht durch allmähliges Eintragen der Säure in das Wasser, aber nicht umgekehrt, auszuführen.

Specificisches Gewicht: 1,840—1,845 bei + 15° C.

Eine Säure von 1,840 spec. Gew. bei + 15° C. enthält 20% Wasser, also gegen $1\frac{2}{3}\%$ mehr als eine Säure von 1,845 spec. Gew., deren Zusammensetzung bei der gegebenen Temperatur genau der obigen Formel (HOSO^3) entspricht und welche demnach nur 18,36% Wasser enthält. Bei der grossen Hygroskopität der concentrirten Schwefelsäure ist aber solche Schwankung nicht zu vermeiden, übrigens auch in den meisten Fällen der Anwendung ohne Belang.

a. Weingeist: man vermischt in einem Setzkolben vorsichtig 30 Grmm. von der Säure mit dem dreifachen Gewichte höchstrectificirten Weingeistes — die Mischung muss vollkommen klar sein und auch nach längerer Zeit nichts absetzen — gegenfalls enthält die Säure feuerbeständige Substanzen (mehrentheils schwefelsaures Bleioxyd) und war demnach nicht rectificirt.

Nachweis
der Reinheit.

Ist die Beschaffenheit als eine richtige befunden, so kann die Mischung in das Gefäss von *Mixtura sulfurica acida* gegossen werden.

b. Schwefelwasserstoff: man verdünnt in einem Setzkolben 30—50 Grmm. von der Säure mit dem doppelten Gewichte Wassers, lässt erkalten, giebt dann ein gleiches Volum guten Schwefelwasserstoffwassers hinzu, schüttelt, verschliesst das Gefäss und stellt es durch mehrere Stunden bei Seite — es darf keine farbige Trübung noch auch Fällung eintreten. Eine gelbe Trübung und ähnlicher Niederschlag würde auf einen Gehalt an arseniger Säure hinweisen.

c. Schwefelsaures Eisenoxydul: man giebt in ein Kelchglas etwas von einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und lässt dann ein gleiches Volum von der fraglichen Säure langsam einfließen, indem man zu diesem Behufe das Glas etwas geneigt hält — es darf auch nach längerer Zeit zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine farbige Zone sich zeigen. Gegenfalls ist die Schwefelsäure salpetersäurehaltig.

Prüfung
auf Salpeter-
säure.

Eine einigermaassen ähnliche Reaction tritt auch ein, wenn die Schwefelsäure Spuren von seleniger Säure enthält. Die Reaction rührt in letzterem Falle von abgedehntem fein zertheiltem Selen her, welches sich nach längerer Zeit, schneller nach dem Verdünnen mit Wasser, zu Boden setzt, während bei der von Salpetersäure herrührenden Reaction in keinem Falle ein Niederschlag entsteht.

Eine andere nicht minder charakteristische Prüfung auf Salpetersäure besteht in Folgendem: man giebt in ein etwas weites Kelchglas etwa ein C. C. von der fraglichen Säure, darauf behutsam dem Volum nach halbsoviel schwefelsaure Anilindlösung (durch Eintragen von 5 Tropfen Anilin in 25 C. C. officineller verdünnter reiner Schwefelsäure und Schütteln bis zur vollständigen Lösung des anfangs sich bildenden festen Salzes bereitet) und rührt mit einem Glasstabe einige Minuten ganz behutsam um — bei Vorhandensein von auch nur sehr kleinen Spuren von Salpetersäure zeigen sich rosenroth gefärbte Zonen innerhalb des Gemisches (C. D. Braun).

*Verdünnte
Schwefel-
säure.*

Eine Mischung von reiner concentrirter Schwefelsäure mit dem fünffachen Gewichte reinen Wassers ist unter dem Namen verdünnte reine Schwefelsäure (*Acidum sulfuricum dilutum*) officinell. Es ist eine klare farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche Lackmuspapier stark röthet, in eine Lösung von kohlensaurem Alkali getropft ein starkes Aufbrausen veranlasst, und wovon einige Tropfen auf einer weissen Untertasse mit einem Körnchen Zucker zusammengebracht und bei der Temperatur des kochenden Wassers eintrocknen gelassen (durch Aufsetzen der Tasse auf einen Topf, worin Wasser im Sieden erhalten wird) einen schwarzen Flecken zurücklassen.

Das spec. Gewicht solcher verdünnter Säure soll 1,113 bis 1,117 bei 15° C. sein (Ph. Bor., Germ., Helv., Russ., Austr.), der Gehalt an wasserleerer Säure ist somit sehr nahe $13\frac{1}{2}\%$ (= $16\frac{1}{2}\%$ Säurehydrat) und das Aequiv. folglich = 294, oder 30 Grmm. davon erfordern zur Neutralisation 21 Grmm. kohlensaure Kalilösung von 1,34 spec. Gew. *Acid. sulfur. dilut.* Ph. Gall. (1:9) und Ph. Brit. (1:7) ist schwächer. — Die nähere Prüfung auf Reinheit geschieht folgendermaassen:

a. Weingeist: in einen Reagircylinder mit dem 4—5fachen Volum höchst rectificirten Weingeistes gemischt, muss die Mischung auch nach längerer Zeit vollkommen ungetrübt erscheinen.

b. Schwefelwasserstoff: mit einem gleichen Volum oder mehr guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt und nach Verschluss des Mischgefässes hingestellt, darf auch nach längerer Zeit weder farbige Trübung noch Fällung eintreten.

c. Schwefelsaures Eisenoxydul: man giebt etwa 20 Grmm. oder 20 C. C. von der fraglichen Säure in ein Kelchglas, löst darin durch Einrühren mit einem Glasstabe 1—2 Grmm. reines schwefelsaures Eisenoxydul auf und lässt dann ein gleiches Volum reiner concentrirter Schwefelsäure behutsam einfließen — es darf keine farbige Zone zwischen beiden Flüssigkeitsschichten sich zeigen.

*Englische
Schwefel-
säure.*

Die rohe concentrirte Schwefelsäure des Handels (*Acidum sulfuricum concentratum crudum*), gewöhnlich schlechthin englische Schwefelsäure (*Acidum sulfuricum anglicum*) genannt, verhält sich in Betreff des äusseren Ansehens, der spec. Schwere, des Verhaltens gegen Zucker, Indiglösung und Wasser im Allgemeinen der reinen Schwefelsäure gleich, bietet aber in Folge nicht völliger chemischer Reinheit gewissen Reagentien gegenüber manche Abweichungen von dem eben beschriebenen Verhalten der reinen Schwefelsäure dar. Solche absolute Reinheit ist aber bei der Fabrikation in solchem grossen Maassstabe, wie die grossartige technische Verwendung der Schwefelsäure sie erfordert, nicht zu erreichen, für solche Verwendung mehrentheils auch unerheblich, wofern die fremden Beimengungen, welche diese Abweichungen veranlassen, eben gewisse Grenzen nicht übersteigen.

Die rohe concentrirte Schwefelsäure ist nicht immer vollständig farblos, sondern zuweilen in Folge damit in Berührung gekommener organischer Stoffe (Holz, Kork, Papier, Staubtheile) etwas bräunlich gefärbt. Das spec. Gew. derselben erreicht selten 1,845 (66° Baumé) bei 15° C., einem Wassergehalt von 20% entsprechend, erreicht aber zuweilen auch nur 1,835 = 24% Wassergehalt. Mittelst des Aräometers kann dieses sehr leicht und schnell festgestellt werden. Die englische Schwefelsäure giebt auch beim Vermischen mit gleichviel Wasser und noch mehr mit gleichviel Weingeist stets eine etwas trübe Mischung in Folge eines nie fehlenden Gehalts an schwefelsaurem Kalk (von dem Kalkgehalt des bei der Fabrikation verwendeten Wassers herrührend) und an schwefelsaurem Bleioxyd (durch die bei der Fabrikation benutzten Bleigeräthe bedingt). Sie ist ausserdem selten vollkommen frei von Arsen, Selen und Salpetersäure, und zuweilen sogar so bedeutend damit verunreinigt, dass dadurch deren unmittelbare Verwendung zu manchem pharmaceutischen und auch technischen Zwecken wesentlich beeinträchtigt wird, daher eine specielle Prüfung nach diesen Richtungen hin nicht unterlassen werden darf.

a. Prüfung auf Arsen: man verdünnt in einem Setzkolben 50—100 Grmm. oder auch mehr von der Säure mit der doppelten Gewichtsmenge reinen Wassers

durch langsames Eintragen der Säure in das Wasser unter Umschütteln, lässt erkalten, absetzen, giesst nach längerer Zeit von dem abgelagerten schwefelsauren Bleioxyd in einen andern Kolben klar ab, giebt ein gleiches Volum guten klaren Schwefelwasserstoffwassers hinzu, schüttelt und stellt den Kolben verschlossen durch 24 Stunden und länger bei Seite. Bei Anwesenheit von Arsen (arsenige und Arsensäure) stellt sich mehr oder weniger schnell eine gelbe Trübung und ein ähnlicher Niederschlag ein. Man giesst die überstehende Flüssigkeit (welche nun als arsenfreie verdünnte Schwefelsäure benutzt werden kann) ab, sammelt den Niederschlag in einem kleinen Filter und süsst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet. Man übergiesst hierauf das kleine Filter mit erwärmtem verdünnten (1:3) Salmiakgeist — besteht der Niederschlag aus Schwefelarsen oder enthält solches, so geht es in das ammoniakalische Filtrat über und bleibt zurück, wenn dieses in einem Schälchen auf dem Wasserbade abgedunstet wird. Das trockene Schälchen wird mit etwas Magnesit abgerieben, etwas Cyankalium hinzu gemischt, das Gemisch sehr scharf getrocknet, in ein Reductionskölbchen gebracht und bis zum Glühen erhitzt — metallisches Arsen sublirt auf. Oder man übergiesst den Rückstand mit etwas concentrirter Salpetersäure, lässt diese darüber abdunsten, nimmt mit verdünntem Salmiakgeist auf, giebt ammoniakalische Bittersalzlösung zu u. s. w., wie S. 3 angegeben.

Prüfung
auf Arsen

Eine andere, nicht minder zuversichtliche Methode, die rohe concentrirte Schwefelsäure auf Arsengehalt zu prüfen, ist noch folgende. Man verdünnt in einer Porzellanschale 100 Grmm. von der Säure behutsam mit gleichviel Wasser, giebt zu der noch heissen Mischung ein bohnergrosses Stückchen schwefligsaures Natron, rührt mit dem Glasstabe um, bis es gelöst ist und stellt die Schale zum Abklären und Abdunsten aller schwefligen Säure durch 24 Stunden an einem warmen Orte bei Seite. Nach Verlauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit von dem abgelagerten schwefelsauren Bleioxyd in einem Destillirkolben mit flachem Boden und von angemessener Grösse, welcher aber schliesslich höchstens nur zur Hälfte von der Mischung angefüllt sein darf, abgegossen, dann noch 20 Grmm. officinell reine Chlorwasserstoffsäure hinzugegeben, geschüttelt, der Kolben selbst mittelst eines durchbohrten Korkpfropfens und Dampfableitungsrohrs mit einem Recipienten, worin ein wenig Wasser enthalten, verbunden und dessen Inhalt über der Weingeistlampe innerhalb eines Drathkorbes (Fig. 4 S. 3) zum schwachen Sieden gebracht. Dieses wird solange unterhalten, bis alle Salzsäure überdestillirt ist, was man leicht daran erkennt, dass die anfangs durch Eisenchloridgehalt (von einem Eisengehalt der rohen Schwefelsäure herrührend) gelb gefärbte heisse Flüssigkeit fast farblos geworden. Man schiebt nun die Lampe bei Seite, nimmt den Recipienten behutsam und mit der Vorsicht hinweg, dass das Ausflussrohr nicht in das Destillat eintauche, und giesst letzteres in ein anderes Gefäss über, worin ein gleiches Volum oder mehr klares gutes Schwefelwasserstoffwasser enthalten ist. Bei Anwesenheit von Arsen entsteht sofort eine gelbe Färbung und allmählig ein ähnlicher flockiger Niederschlag von Schwefelarsen. Gegenfalls wird das Gemisch allmählig nur rein weisslichtrüb durch Ausscheidung von Schwefel aus dem Reagens (eine bald erfolgende reichliche weisse Trübung würde darauf hinweisen, dass nicht alle schweflige Säure ausgetrieben war). Soll, wenn die Reaction auf arsenige Säure eingetreten, deren Menge quantitativ bestimmt werden, so giebt man von Neuem reine Salzsäure in den Kolben, schüttelt und wiederholt die Destillation und die Prüfung des Destillats mit Schwefelwasserstoffwasser. Die letztere wird nun mehrentheils negativ ausfallen, wofern die fragliche Säure nicht besonders reich an arseniger Säure ist. Die quantitative Bestimmung geschieht in letzter Instanz durch Überführung des Schwefelarsens in arsensaure Ammon-Magnesia (vgl. S. 13).

Um erforderlichen Falls arsenhaltige Schwefelsäure ohne alle Destillation von allem Arsen zu befreien und zu gewissen Anwendungen (z. B. zur Wasserstoffgasentwicklung, zur Beschickung von Platinzündmaschinen, zur Bereitung von Chlorwasserstoffsäure in pharmaceutischen Laboratorien u. s. w.) tauglich zu machen, verdünnt man eine beliebige Menge davon zunächst mit dem gleichen Gewicht Wasser (durch behutsames Eintragen der Säure in Wasser, aber nicht umgekehrt), lässt die Mischung erkalten, giesst in einen Setzkolben, welcher etwas stark im Glase ist, oder auch in eine Flasche, doch so, dass das Gefäss nur zu $\frac{2}{3}$ von der Flüssigkeit angefüllt wird, fügt dann unter Umschütteln etwas von einer klaren

Reinigung.

wässerigen Lösung von Schwefelbaryum hinzu, bis nach starkem Schütteln der Geruch nach Schwefelwasserstoff noch sehr wahrnehmbar bleibt und stellt dann das Gefäss unverschlossen durch mehrere Tage an einem passenden freien Orte bei Seite, damit der entstandene Niederschlag (Schwefelarsen, Schwefelblei, schwefelsaurer Baryt) sich ablagere und der überschüssige Schwefelwasserstoff entweiche. Sobald dies geschehen, giesst man die klare Säure in ein anderes Gefäss ab, bestimmt mittelst des Ariometers das spec. Gewicht und somit den Säuregehalt und bewahrt zum vorkommenden Gebrauche auf.

Erkennung
von Salpeter-
säure,

b. Prüfung auf Salpetersäure: man giesst ein niederes Kelchglas zu $\frac{1}{3}$ mit einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul voll und lässt dann von der zu prüfenden Säure ein gleiches Volum langsam einfließen. Die Anwesenheit von Salpetersäure giebt sich sofort durch Bildung einer röthlichen oder bräunlichen Zone zwischen beiden Flüssigkeitsschichten zu erkennen.

Eine schwache Reaction auf Salpetersäure ist zwar bei den meisten Verwendungen der englischen Schwefelsäure ohne Belang, kann aber doch in gewissen Fällen auch anderweitige Verunreinigungen der zu erzielenden Producte nach sich ziehen, so z. B. eine Verunreinigung der mit Anwendung solcher Säure bereiteten Chlorwasserstoffsäure mit Chlor. Auch ist eine salpetersäurehaltige Schwefelsäure zur Auflösung von Indigo nur mit Nachtheil verbunden.

von Selen

c. Prüfung auf Selen. Eine der Salpetersäure etwas ähnliche Reaction bringt bei gleicher Behandlung selenige Säure hervor, wenn die englische Schwefelsäure solche enthält (durch Abscheidung von Selen, vgl. S. 45). Zur speciellen Erkennung der selenigen Säure kann übrigens Zinnchlorürlösung benutzt werden. Man giebt einige Tropfen davon in ein Kelchglas, lässt dann langsam von der zu prüfenden Säure einfließen und rührt mit einem Glasstabe behutsam um — die Anwesenheit von Salpetersäure veranlasst keine Färbung, bei Anwesenheit von seleniger Säure dagegen färbt sich das Gemisch gelblich, gelblichröthlich oder auch röthlich durch Ausscheidung von Selen.

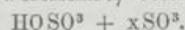
Bei der unter a. beschriebenen Behandlung mit Schwefelwasserstoff wird gleichzeitig mit Schwefelarsen auch Selen, wenn es vorhanden ist, abgeschieden, und der Niederschlag hat in solchem Falle eine mehr röthliche Farbe. Der Herstellung von metallischem Arsen aus dem Schwefelarsen thut aber das Vorhandensein von Selen in dem Niederschlage keinen Eintrag, denn Aetzammoniakflüssigkeit, womit das Filter ausgesüsst wird, löst nur Schwefelarsen auf.

und
Thallium.

Es ist auch in neuerer Zeit auf das mögliche Vorkommen von Thallium in englischer Schwefelsäure, welche unter Anwendung von Kiesen fabricirt ist, hingewiesen worden (vergl. Böttger in Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 126. S. 278). Da hier aber nur von äusserst geringen Spuren des genannten Metalls die Rede sein kann, so kommt solche Verunreinigung bei der Verwendung englischer Schwefelsäure zu pharmaceutischen und technischen Zwecken kaum in Betracht, auch ist eine Prüfung im Kleinen kaum möglich. Wird aber eine grössere Menge (mehrere Pfunde) englischer Schwefelsäure zur Auflösung von Zink, sei es nun behufs der Gewinnung von schwefelsaurem Zinkoxyd oder von Wasserstoffgas) verwendet, so bleibt alles möglicher Weise darin enthaltene Thallium in dem verbleibenden Metallschlamm zurück. Wird dieser letztere nun mit officineller reiner Salpetersäure behandelt, durch Schwefelsäure dann die Salpetersäure ausgetrieben, der schwefelsaure Rückstand mit Wasser ausgekocht, die Lösung filtrirt, mit Schwefelstoffgas gefällt und abermals filtrirt, so ist das Thallium als schwefelsaures Salz in dem Filtrate enthalten und kann durch das Spectroskop oder durch verdünnte Jodkaliumlösung darin nachgewiesen werden (vgl. S. 27).

Acidum sulfuricum fumans.

(Oleum vitrioli fumans. Rauchende Schwefelsäure, Nordhäuser Schwefelsäure, Vitriolöl.)



Selten ganz farblose, mehrentheils mehr oder weniger bräunlich gefärbte, dickflüssige, schwere, höchst ätzende Flüssigkeit, welche an der Luft weisse Nebel ausstösst, beim Eintröpfeln in Wasser zischt und damit eine Flüssigkeit liefert, welche gegen Lackmuspapier, kohlen-saures Alkali und Zucker wie S. 46 von der verdünnten Schwefelsäure angegeben sich verhält.

Specifisches Gewicht: zwischen 1,850 und 1,880 schwankend, jedoch selten mehr als 1,860 betragend.

Die mehrentheils bräunliche Farbe der rauchenden Schwefelsäure ist eine zufällige und rührt von damit in Berührung gekommener geringer Menge verkohlbarer organischer Substanzen her. Naturgemäss kann aber das Präparat durch schwefelige Säure, Selen und selenige Säure verunreinigt sein.

Schwefelige Säure wird erkannt, indem man in ein Kölbchen, worin bereits etwa 60 Grmm. reines Wasser enthalten sind, mittelst einer Trichterröhre, welche bis nahe an die Oberfläche des Wassers reicht, und nachdem man zwischen der Trichterröhre und dem Halse des Kölbchens einen in eine Lösung von jodsaurem Kali getauchten Streifen gestärkten Papiers eingeklemmt hat, allmählig ebensoviel von der fraglichen Säure einträgt. — Bei Anwesenheit von schwefeliger Säure nimmt der innerhalb befindliche Theil des Papierstreifens eine bläuliche Farbe an, welche, wenn viel schwefelige Säure vorhanden, allmählig wieder verschwindet.

Prüfung auf
Reinheit.

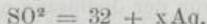
Selen ergibt sich, wenn, wie im Vorhergehenden, mindestens 60—100 Grmm. von der Säure mit gleichviel Wasser verdünnt und nach geschehener Abkühlung zu dem Gemisch ein gleiches Volum höchstrectificirten Weingeistes zugesetzt wird. Bei Vorhandensein von Selen entsteht allmählig ein rüthlicher Absatz.

Selenige Säure. Wenn in soeben angegebener Weise weder schwefelige Säure noch Selen sich ergeben, so fügt man zu der einen oder der andern Mischung ein wenig Zinnchloridlösung zu und lässt eine Zeit lang stehen — bei Anwesenheit von seleniger Säure wird aus letzterer Selen in Gestalt eines rothen Niederschlags abgeschieden.

Die rauchende Schwefelsäure kann nicht wohl durch Blei, Arsen und Salpetersäure verunreinigt sein, doch geschieht es zuweilen, dass in Fabriken, wo diese Säure im Grossen aus calcinirtem Eisenvitriol oder mehr oder weniger wasserleerer sauren schwefelsauren Natron gewonnen wird, in den Vorstössen englische Schwefelsäure vorgeschlagen wird, behufs leichter Verdichtung der Dämpfe. Es können daher auch alle Verunreinigungen dieser letzteren in solcher rauchenden Schwefelsäure vorkommen, welche in solchem Falle ja als ein Gemisch von wirklichem Vitriolöl und englischer Schwefelsäure zu betrachten ist. Die Prüfung kann erforderlichen Falles ganz wie bei dieser letztern geschehen.

Acidum sulfurosum.

(Acidum sulfurosum aquosum. Wässrige schwefelige Säure.)



Farblose, wasserklare Flüssigkeit von erstickendem Geruche nach brennendem Schwefel. Wird ein Streifen gestärkten Papiers, welcher vorher in eine Lösung von jodsaurem Kali getaucht worden, oberhalb der Mündung des Gefässes, worin die fragliche Flüssigkeit enthalten ist, gehalten, so färbt sich das Papier blau.

Charakteristische
Kennzeichen.

Der Gehalt der im Handel vorkommenden wässerigen schwefeligen Säure an wasserleerer Säure kann, bei Abwesenheit anderweitiger Stoffe, wohl zunächst aus dem specifischen Gewichte erkannt werden, indem nach den Versuchen von Anthon das spec. Gewicht (A) wässriger schwefeliger Säure bei 15° C. dem darunter stehenden Procentgehalte (B) an wasserfreier Säure entspricht:

Ermittlung
des Säure-
gehalts.

- A. 1,046; 1,036; 1,031; 1,027; 1,023; 1,020; 1,016; 1,013; 1,009; 1,005.
B. 9,54; 8,59; 7,63; 6,68; 5,72; 4,77; 3,82; 2,86; 1,90; 0,95.

Die wässrige schwefelige Säure des Handels ist aber stets schwefelsäurehaltig in Folge oxydirender Einwirkung der Luft, wie man sich leicht mittelst

einer wässrigen Lösung von Chlorbaryum überzeugen kann, indem diese schwefelsäurefreie schwefelige Säure ungetrübt lässt, schwefelsäurehaltige aber mehr oder weniger stark fällt. Unter solchen Verhältnissen ist aber die Bestimmung des Säuregehalts aus dem specifischen Gewichte unzuverlässig. Die quantitative Bestimmung des Gehalts wässriger schwefeliger Säure sowohl an letzterer Säure, als auch an Schwefelsäure kann aber folgendermaassen geschehen.

Ermittlung
des Gehalts
an Schwefel-
säure.

Man wägt in einem Setzkolben eine beliebige Menge (etwa 10 Grmm. von der fraglichen Säure ab, fügt dazu ein gleiches Volum gesättigter Chlorbaryumlösung, füllt den Kolben fast voll mit frisch ausgekochtem und beim Abschluss der Luft wieder erkalteten reinen Wasser, verschliesst luftdicht, schüttelt und stellt dann bis zur vollständigen Klärung bei Seite. Sobald dieses geschehen, giesst man die klare Flüssigkeit vorsichtig und so vollständig als möglich von dem abgelagerten schwefelsauren Baryt (von der ursprünglich vorhandenen Schwefelsäure abstammend) in ein anderes Gefäss ab, spült den Bodensatz mit reinem Wasser in ein vorher genässtes Filter ein, süsst aus, bis das Abfließende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet scharf und wägt. Das Gewicht durch 2,912 getheilt ergibt die entsprechende Menge vorhanden gewesener wasserleerer Schwefelsäure. Zu dem gesammten schwefelige Säure haltigen Filtrate wird hierauf unter Umschütteln schwefelsäurefreies Chlorwasser bis zum Vorwalten des Geruchs gegeben, das Ganze bis zum Sieden erhitzt und nun mit der trüben Mischung wie im Vorhergehenden verfahren. Das Gewicht dieser zweiten Portion gewonnenen schwefelsauren Baryts (dessen Schwefelsäure von der schwefeligen Säure abstammt) ergibt durch 3,64 getheilt die entsprechende Menge wasserleerer schwefeliger Säure. — Die quantitative Bestimmung der schwefeligen Säure kann, wenn auf die gleichzeitig vorhandene Schwefelsäure keine Rücksicht zu nehmen ist, auch sehr leicht und schnell auf maassanalytischem Wege geschehen, und man benutzt hierzu am zweckmässigsten eine titrirte Jodlösung. Schwefelige Säure und Jod gehen bei Gegenwart von Wasser über in Schwefelsäure und Jodwasserstoff, nämlich:

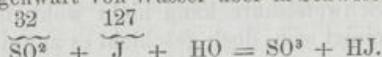
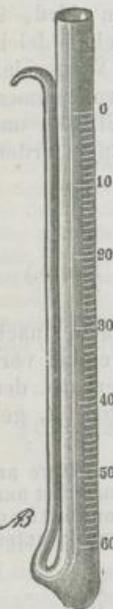


Fig. 11.



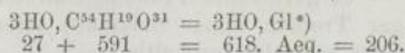
Maass-
analytische
Bestimmung
der schwefeligen
Säure.

Ist die Jodlösung in dem Verhältnisse von 635 Centigrammen Jod auf 1000 C. C. Flüssigkeit (vgl. unter Jodum) bereitet, so entspricht jedes C. C. von dieser Lösung 0,16 Centigramm. schwefeliger Säure. Bei Ausführung des Versuchs wird selbstverständlich nur eine geringe Menge von der wässrigen schwefeligen Säure (50—100 Centigramm. je nach der Concentration) in einen Setzkolben, worin bereits frisch ausgekochtes und bei Abschluss der Luft wieder erkaltetes Wasser mit einem kleinen Zusatze von filtrirter verdünnter Stärkelösung (100 C. C. Wasser werden in einem Becherglase bis zum Sieden erhitzt, darauf 1 Grmm. Stärke, welche man mit etwas Wasser zerührt hat, eingetragen, das Sieden unter Umrühren mit einem Glasstabe noch eine kurze Weile unterhalten, darauf erkalten gelassen und filtrirt) enthalten ist, abgewogen und aus einer in C. C. getheilten Bürette (Fig. 11) von der Jodlösung unter Umschütteln zugefügt, bis eine dauernde blaue Färbung eintritt. Die Anzahl der zur Erreichung dieses Zweckes verbrauchten C. C. von der Jodlösung mit 0,16 multiplicirt ergibt die Gewichtsmenge vorhanden gewesener schwefeliger Säure in Centigrammen ausgedrückt. (Nur die Ph. Brit. hat Acidum sulfurosum aufgenommen und schreibt dafür ein spec. Gew. = 1,04 vor, entsprechend einem Gehalt von 9,2%. 100 Centigramm. von dieser Säure werden also nahehin 58 C. C. von der erwähnten Jodlösung absorbiren, denn $58 \times 0,16 = 9,28$.)

Von Schwefelsäuresalzen ist in Ph. Gall. der schwefeligsaurer Kalk (Calcaria sulfurosa, Sulfis calcicus) = $\text{CaOSO}^2\text{2HO}$, in Ph. Russ. die schwefeligsaurer Magnesia (Magnesia sulfurosa, Sulfis magnesicus, s. Magnesiae, vgl. Chem. Apothekerbuch. 1867. S. 834) = $\text{MgOSO}^2\text{6HO}$ aufgenommen. Das erstere Salz, der schwefeligsaurer Kalk, wird auch gegenwärtig nach dem Vorschlage von E. F. Anthon im Grossen in ähnlicher Weise wie Chloralkali bereitet und dient zur schnellen Erzeugung von schwefeliger Säure ex tempore (vgl. Polytechn. Centralbl. 1860. S. 1113, ferner Chem. Centralbl. 1860. S. 744).

Acidum tannicum.

(Acidum gallotannicum. Gerbsäure, Gallusgerbsäure.)



Blassgelblichweisses Pulver, geruchlos, zuweilen indess schwach nach Aether riechend, in höchst rectificirtem Weingeiste bei gelinder Erwärmung, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, reichlich und vollständig löslich (Abwesenheit von Zucker und Gummi); die Lösung wird durch Eintröpfeln in Aether nicht gefällt, ebenso auch nicht durch Eintröpfeln in Wasser (Abwesenheit von harzigen Einnengungen)**), trübt Kalkwasser zunächst weiss, dann blau, coagulirt Leim- und Eiweisslösung, färbt verdünnte Eisenchloridlösung dunkelblauschwarz. Wird ein wenig von dem Präparate auf Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt, so schmilzt es, bläht sich auf, fängt leicht Feuer und verbrennt ohne allen Rückstand (Abwesenheit von feuerbeständigen Einnengungen).

Charakteristische Kennzeichen.

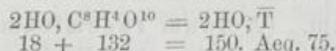
*) Insofern als die durch Fällung einer Gallusgerbsäurelösung durch Bleizucker in der Siedehitze gewonnene Bleioxydverbindung, nach dem Vorgange von Strecker, als zweifach-basisch-gerbsaures Bleioxyd, d. h. als gerbsaures Bleioxyd, worin zweimal mehr Bleioxyd enthalten ist, als in der als normal angenommenen Verbindung, betrachtet wird, gemäss also der Formel $3\text{PbO}, \text{C}^{54}\text{H}^{10}\text{O}^{31} + 6\text{PbO}$.

**) Um das käufliche Tannin von dem ihm eigenthümlichen Geruche, der seinen Sitz in einem grünen harzigen Farbstoffe hat, zu befreien, empfiehlt H. J. Heinz, 6 Th. solcher Waare in einem Porzellanmörser in 12 Th. warmen Wassers zu lösen, die Lösung in eine Flasche zu giessen, $\frac{1}{2}$ bis 1 Theil Aether zuzusetzen und tüchtig zu schütteln. Die Mischung erscheint nun schmutzig grün und sehr trübe, klärt sich aber nach einigen Stunden ruhigen Stehens, indem der Farbstoff flockenartig, gleichsam coagulirt, zu Boden sinkt. Nun wird filtrirt und das Filtrat eingetrocknet. Das also behandelte Tannin ist nun geruchlos und giebt mit Wasser eine klare Lösung. (Wittstein's Vierteljahrsschr. XIX. S. 98.)

Reinigung.

Acidum tartaricum.

(Sal essentielle Tartari. Wein- oder Weinsteinsäure.)



Wasserklare, farb- und geruchlose, nicht verwitternde Krystalle oder Aggregate von solchen, auf Platinblech erhitzt schmelzend, unter Ausstossen entzündlicher Dämpfe von eigenthümlichem Geruche verkohlend und endlich bei fortgesetztem Glühen ohne Rückstand verbrennend. In Wasser sehr löslich zu einer Flüssigkeit, welche stark sauer reagirt, durch Weingeist nicht getrübt wird (Abwesenheit von Salzen), und ebenso auch nicht durch nachherigen Zusatz von Aether zu der weingeistigen Mischung, dagegen in der offic. Lösung von essigsaurem Kali bald, in einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali nach kurzer Weile einen krystallinischen Niederschlag veranlasst. In Kalkwasser getrüpfelt, so dass die alkalische Reaction stark vorherrschend bleibt, ruft die Weinsäurelösung sogleich eine Trübung hervor, welche durch Zusatz einer Lösung von Salmiak sofort verschwindet und auch nach längerer Zeit nicht wieder erscheint (wesentlicher Unterschied von Traubensäure). Gypslösung wird auch nach längerer Zeit durch Weinsäurelösung nicht getrübt (weiterer Unterschied von Traubensäure und ebenso von Kleesäure).

Charakteristische Kennzeichen.

Prüfung.

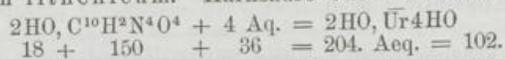
a. Chlorbaryum: man löst 5—10 Grmm. von der Säure in doppelt soviel reinem Wasser und tröpfelt etwas von dieser Lösung in verdünnte Chlorbaryumlösung — es darf keine Trübung eintreten, oder solche muss beim Zusatze weniger Tropfen reiner Salzsäure sofort verschwinden — gegenfalls ist die Säure schwefelsäurehaltig.

b. Schwefelwasserstoff: man vermischt den übrigen Theil der Lösung mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf keinerlei Reaction eintreten (Abwesenheit von Kupfer oder Blei.)

Die minder reinen Sorten der im Handel unter den Bezeichnungen Acidum tartaricum Nr. II. und III. vorkommenden Weinsäure entsprechen den vorstehenden Anforderungen natürlicher Weise nicht in allen Punkten. Je stärker die Reactionen der genannten Reagentien (Weingeist, Chlorbaryum, Schwefelwasserstoffwasser), desto unreiner das Produkt. Neuerdings ist von Bodenstab (Archiv der Pharm. CXXXI. p. 198) das Vorkommen von Blei in einer Weinsäure des Handels, welche als purissimum bezeichnet worden war, Erwähnung geschehen. Das Blei war darin sowohl im oxydirten als auch im metallischen Zustande enthalten, was auf die Anwendung von bleiernern Krystallisationsgefässen hinweist.

Acidum uricum.

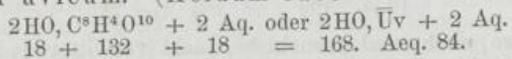
(Acidum lithenicum. Harnsäure oder Harnsteinsäure.)



Charakteristische Kennzeichen.

Weisses, geruch- und fast geschmackloses krystallinisches Pulver, auf Platinblech erhitzt, nicht schmelzend, aber unter Auftreten stechender ammoniakalischer Dämpfe verkohlend und bei fortgesetztem Erhitzen ohne Rückstand verbrennend. Wird ein Minimum davon auf Platinblech oder in einem flachen Porzellanschälchen mit wenigen Tropfen officineller reiner Salpetersäure zusammengebracht und erwärmt, so wird es unter Aufbrausen gelöst, und bei weiterem vorsichtigen Erwärmen bleibt eine gelbrothe Masse zurück, welche beim Betupfen mit Aetzammoniak purpurroth, mit Kalilösung violett wird.

Acidum uvicum. (Acidum racemicum. Traubensäure.)

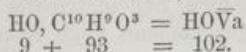


Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, durchsichtige, mehrentheils jedoch oberflächlich etwas witterte (was bei der krystallwasserleeren Weinsäure niemals der Fall ist) Krystalle, geruchlos, von stark saurem Geschmack; auf Platinblech erhitzt, schmelzend, dann unter Aufblähen verkohlend (Unterschied von Kleesäure); bei fortgesetztem Erhitzen verbrennt die Kohle ohne allen Rückstand. In einem Reagireylinder mit nahehin der 6fachen Menge Wasser übergossen und gelind erwärmt, wird die Probe gelöst; die Lösung setzt beim Erkalten nichts ab, veranlasst in essigsaurer Kalilösung sehr bald einen krystallinischen Niederschlag (saurer traubensaures Kali), wird etwas von der Lösung in Kalkwasser geträpelt, so entsteht eine weisse Trübung, welche beim Zusatze von Salmiaklösung nicht verschwindet oder, wenn es geschieht, doch sehr bald wieder zum Vorschein kommt (Unterschied von Weinsäure), wohl aber durch viel Essigsäure. In Gypslösung geträpelt, bewirkt sie nach einiger Zeit ebenfalls eine weisse Trübung (weiterer Unterschied von Weinsäure).

Acidum valerianicum.

(Acidum valerianicum. Baldriansäure, Valeriansäure, Valerylsäure.)



Klare, farblose oder fast farblose, dünnflüssige Flüssigkeit von starkem Geruche nach Baldrian und gleichzeitig etwas nach ranziger Butter, auf Wasser ölähnlich aufschwimmend, beim Schütteln darin löslich, wenn das Wasser in hinreichender Menge vorhanden, und demselben die Eigenschaft, Lackmus zu röthen, ertheilend; mischbar mit wässerigem Salmiakgeist, mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen.

Charakteristische Kennzeichen.

Specifisches Gewicht: 0,9313 bei + 20° C.

Siedepunkt: 175° C. constant.

Die im Handel vorkommende Säure ist gewöhnlich dreifach-gewässerte, d. h. $3\text{HO}\bar{\text{V}}\text{a}$, deren Aequiv. folglich = 120, das spec. Gew. = 0,95, der Siedepunkt = 165° C. und steigend, weil bei der Destillation zunächst Wasser und wenig Säure übergeht, daher auch das Destillat anfangs milchtrüb erscheint, bis endlich nur einfaches Hydrat übrig ist, dessen Siedepunkt constant 175° C. zeigt.

a. Wasser: man wägt in einem tarirten passenden Gefässe genau 1 Grmm. von der Säure ab und giebt dazu unter Umschütteln tropfenweise Wasser, bis alle Säure gelöst, und wägt wieder. Bei einer Temperatur zwischen 12 und 15° C. darf die erforderliche Wassermenge nicht weniger als das 26fache von der Säure betragen — gegenfalls sind fremde die Löslichkeit in Wasser vermehrende Substanzen (Weingeist, Essigsäure, Buttersäure) vorhanden. Die zur Lösung erforderliche Menge darf aber auch nicht mehr als das 30fache betragen — gegenfalls enthält die Säure Beimengungen entweder höherer homologer Säuren (z. B. Capronsäure = $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^4$) oder von in Wasser unlöslichen Substanzen (z. B. Valeral, Valeraldehyd u. s. w.), welche letzteren, ausser durch Unlöslichkeit in reinem Wasser, speciell noch durch Unlöslichkeit bei nachträglichem Zusatze kohlen-sauren Alkali's charakterisirt sind.

Prüfung.

b. Kohlensaures Kali: wenn der Erfolg der vorhergehenden Prüfung irgend einen Verdacht hervorgerufen, und eine nähere Ermittlung wünschenswerth ist, so wägt man in einem passenden Becherglase eine beliebige Menge (etwa 5 Grmm.) von der fraglichen Säure ab, fügt dann die doppelte Menge heisses destillirtes Wasser zu und hierauf aus einer tarirten Tropfbürette (s. Fig. 1) von einer abgewogenen Menge von der officinellen Lösung kohlen-sauren Kali's (Kali carbonicum solutum Ph. Bor.), bis alle, mittelst eines Streifen blauen Lackmuspapiers erkennbare, saure Reaction verschwunden und eine schwache alkalische an deren Stelle getreten. Die zur Erreichung dieses Zweckes erforderliche Menge von der alkalischen Lösung darf das Doppelte von der zum Versuche verwandten Säuremenge nicht oder doch nur sehr wenig übertreffen und die schwach alkalische Mischung auch keine aufschwimmenden Oeltropfen wahrnehmen lassen. Das Gegentheil würde im erstern Falle auf die Gegenwart einer niederen homologen Säure (Buttersäure, Butteressigsäure, Essigsäure), im zweiten Falle auf neutrale ölige Beimengungen schliessen lassen.

c. Eisenchloridlösung: um speciell beigemischte Essigsäure zu erkennen, fügt man zu der im Vorhergehenden gewonnenen schwach alkalischen Flüssigkeit dem Gewichte nach halb soviel officinelle reine

Salzsäure zu, als kohlensaure Kalilösung zur Abstumpfung der Säure verwendet worden, schüttelt, giesst das Ganze in einen am untern Ende mit einem Hahn versehenen kleinen Scheidetrichter und lässt eine Zeit lang ruhig stehen, damit die abgeschiedene ölige Säure auf der Oberfläche sich ansammele. Man lässt die untere wässrige Flüssigkeit in ein Reagensglas abfließen, neutralisirt behutsam durch Zutropfen von verdünntem Salmiakgeist und fügt dann Eisenchloridlösung tropfenweise hinzu — es entsteht ein braunrother, beim Umschütteln harzig zusammenbackender Niederschlag, und die überstehende Flüssigkeit erscheint bei Anwesenheit von Essigsäure röthlich gefärbt.

Aconitium. (Aconitinum, Aconitina. Aconitin.)

$C^{60}H^{47}NO^{14}$ oder $\text{Ac} = 533$ (bei 100° C. getrocknet).

Charakteristische Kennzeichen.

Weisses, kaum krystallinisches Pulver, geruchlos; auf Platinblech behutsam erwärmt, schmilzt es zunächst, verdampft dann theilweise unzer setzt, wird aber zum grössten Theile zersetzt, verkohlt und verbrennt endlich ohne allen Rückstand. In einem trockenen Reagircylinder mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, bäckt es zunächst zusammen und löst sich dann beim Schütteln unter nur geringer bräunlichgelber Färbung auf, welche allmählig in Violett übergeht, ein kleiner Zusatz von Salpetersäure zu dieser Mischung ist ohne wahrnehmbaren Einfluss. Von offic. reiner Salpetersäure wird es ohne Färbung gelöst. — In Weingeist, Aether, Chloroform ($1:2\frac{1}{2}$), Benzin (Phenylhydrür) ist Aconitin sehr reichlich löslich, viel weniger in kaltem Wasser ($1:150$ nach Ph. Brit.). Wird ein Decigramm. davon in einem Reagircylinder mit 12 C. C. Wasser übergossen und gelind erwärmt, so bäckt es zunächst harzig zusammen, löst sich aber allmählig auf. Diese wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch, schmeckt bitter, hintennach etwas scharf und kratzend, wirkt nicht erweiternd auf die Pupille (*Pelikan*), färbt sich beim Hinzugiessen von reiner concentrirter Schwefelsäure nur sehr wenig, nimmt aber bei nachträglicher künstlicher Erwärmung der Mischung, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, eine violette Farbe an, welche beim Zusatze von wenig aufgelöstem chromsauren Kali in grün übergeht durch Bildung von Chromoxyd. Von Wasser, wozu wenig Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure zugefügt worden, wird Aconitin sehr leicht aufgenommen. Diese Lösung wird durch Lösungen von Gerbsäure, Kalium-Quecksilberjodid weiss, durch eine Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung kermesbraun gefärbt; eine Lösung von Goldchlorid bringt darin einen voluminösen blassgelben Niederschlag hervor, welcher dem gleichartigen Veratrinniederschlag sehr ähnlich ist. Aetzende und einfach-kohlensaure Alkalien fällen die saure Aconitinlösung weiss. Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Alkali bringt keine Fällung hervor, ebenso auch nicht Platinchloridlösung.

Anderweitige Aconitum-Alkaloide.

Das vorstehende Verhalten charakterisirt wesentlich das echte (deutsche), vom blaublühigen Eisenhut abstammende Aconitin, welches ausschliesslich das arzneilich angewandte ist. Im Handel kommen aber Präparate vor, welche in Betreff sowohl des chemischen, als auch des pharmakodynamischen Verhaltens manche Abweichungen darbieten, daher jedenfalls von anderen Aconitarten abstammen. In der That hat man auch schon bereits ausser dem obigen Aconitin noch einige andere Arten von Aconitum-Alkaloiden unterschieden. Dahin gehören das Acolyctin und das Lycopctonin. Das Acolyctin, von Hübsehmann

zuerst neben gewöhnlichem Aconitin in Aconitum Napellus (daher auch zuerst Napellin genannt), später in grösserer Menge im Rhizom von Aconitum Lycoctonum (worin Aconitin fehlt) aufgefunden, ist ein weisses Pulver, geruchlos, von rein bitterem Geschmack, in Aether und Benzin unlöslich, in Wasser, Weingeist und Chloroform reichlich löslich. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht gefärbt, durch Lösungen von Gerbsäure, Goldchlorid u. s. w. gefällt. — Das Lycoctonin, von gleichem Ursprunge wie das Vorhergehende, ist, wie Aconitin, in Aether und Benzin löslich, nur weit weniger reichlich, in Weingeist und säurehaltigem Wasser sehr reichlich, in reinem Wasser dagegen nur wenig löslich. Es schmeckt sehr bitter.

Das englische Aconitin*) von Morson (von diesem auch Napellin genannt, mit dem obigen Napellin von Hübschmann aber nicht zu verwechseln) soll von Aconitum ferox, in Nepal im Himalaya einheimisch, abstammen. Vom ächten oder deutschen Aconitin ist es zunächst durch die weit geringere Löslichkeit in Chloroform (1:230) unterschieden, auch ist der Geschmack mehr brennend als bitter und die Wirkung eine viel giftigere, daher auch dessen arzneiliche Verwendung an Stelle des echten Aconitins auf das sorgfältigste zu vermeiden.

Englisches
Aconitin.

*) Das Aconitin der British Pharmacop. ist mit dem deutschen identisch, denn sie schreibt zur Darstellung desselben das Rhizom von Aconitum Napellus vor (ebenso Ph. Gall.) und legt denselben auch die obige Planta'sche Formel bei. Das Darstellungsverfahren der Ph. Brit. besteht in Folgendem:

Die gröblich gepulverten Aconitknollen werden mit der doppelten Menge höchstrectificirtem Weingeist übergossen, das Gemisch wird zunächst bis zum Sieden erhitzt, dann erkaltend gelassen und durch vier Tage macerirt. Darauf wird es in ein Verdrängungsgefäss gebracht und wiederholt Weingeist aufgegeben, bis das Pulver vollständig erschöpft ist. Der Weingeist wird dann zum grössten Theile abdestillirt und der Rest im Wasserbade vollständig abgedunstet. Der extractförmige Rückstand wird mit der doppelten Menge siedenden Wassers aufgenommen, nach dem Erkalten filtrirt, das Filtrat mit Aetzammoniakflüssigkeit tropfenweise in geringem Ueberschuss versetzt und das Gemisch im Wasserbade erwärmt. Der entstandene Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, getrocknet, darauf fein zerrieben und mit Aether erschöpft. Die vermischten aetherischen Auszüge werden zunächst abdestillirt, der Rückstand darauf zur Trockene abgedunstet und die trockene Masse schliesslich mit warmem Wasser, welches durch etwas verdünnte Schwefelsäure angesäuert worden, aufgenommen. Die erkaltete Lösung wird mit verdünntem Salmiakgeist ausgefällt. Der Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, mit etwas kaltem reinen Wasser ausgesüsst und durch Pressen zwischen Fließpapier (ohne Anwendung von Wärme Ph. Gall.) getrocknet. — Das also gewonnene Präparat ist wasserhaltig.

Darstellung
des echten
Aconitins.

Aether. (Aethylo-Aether. Aether, Aethylaether, Aethyloxyd.)

C^4H^6O oder $AeO = 37$.

Klare, farblose, sehr leichte, sehr flüchtige und leicht entzündliche Flüssigkeit von bekanntem eigenthümlichen Geruche, auf Wasser aufschwimmend, damit nicht mischbar, es sei denn, dass das Wasser dem Gewichte nach mindestens das 12fache betrage. Die Lösung ist neutral.

Charakteristische
Kennzeichen.

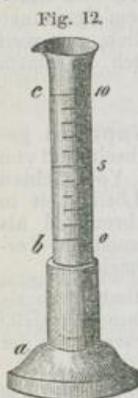
a. Specif. Gew.: nicht über 0,728 bei $15^{\circ} C$., möglicher Weise aber etwas darunter, so Ph. austr., welche für Aether depuratus ein spec. Gew. = 0,725 fordert.

Der Aether alcoholisatus Ph. Gall. soll in 1000 Th. 712 Th. Aether von 0,720 spec. Gew. und 288 Th. höchstrectificirten Weingeist enthalten, dessen spec. Gew. ist 0,76. Er dient zur Bereitung der aetherischen Tincturen. — Vollkommen wasser- und weingeistfreier Aether zeigt bei $15^{\circ} C$. ein spec. Gew. = 0,720 (0,7185 bei $17\frac{1}{2}^{\circ} C$. nach Hager). Derselbe löst naheliehn 1% Wasser auf und erhöht hierdurch sein spec. Gew. auf 0,723. Trocknes kohlen-saures Kali entzieht diesem Aether alles Wasser und häuft darin zusammen; dagegen wird Aether, welcher gleichzeitig Wasser und Weingeist enthält, durch kohlen-saures Kali nur unvollständig entwässert, vollständig aber durch krystallwasserleeren Kupfervitriol

Vollkommen wasser- und weingeistfreier Aether lässt trockene pulverige Gerbsäure, wenn etwas von letzterer damit geschüttelt wird, ganz unverändert; gegenfalls wird diese letztere feucht und klümprig.

Prüfung.

b. Wasser: man giebt in einen zu diesem Zwecke graduirten Messcylinder (Fig. 12) gleiche Volume destillirten Wassers und des zu prüfenden Aethers, drückt den Daumen auf, schüttelt und lässt wieder absetzen — es darf vom Aether kaum der zehnte Theil verschwunden sein, gegentheils ist derselbe weingeistreicher als zulässig, worauf auch bereits ein höheres spec. Gewicht hingewiesen haben würde.



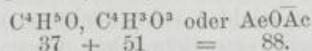
c. Lackmuspapier: die im vorhergehenden gewonnene Mischung muss in beiden Theilen neutral reagieren. Sie wird in eine kleine flache Porcellanschale abgegossen, auf dem Wasserbade der Aether verdunsten gelassen, und der Rückstand durch Eintauchen eines Streifens blauen Lackmuspapiers nochmals geprüft — es darf auch jetzt keine Röthung sich zeigen. Das Gegenheil würde im ersten Falle möglicherweise auf schwefelige Säure, in letzterem entweder auf Schwefelsäureaether (AeOSO^3) oder auf schweres Weinöl ($\text{C}^4\text{H}^4, \text{AeO}2\text{SO}^3$) deuten, in welchem letzteren Falle auf der rückständigen wässrigen Flüssigkeit auch eine ölige Haut (Weinöl, Aetherol = C^4H^4) bemerklich sein würde. Wenn letzteres zwar der Fall ist, die wässrige Flüssigkeit aber doch keine saure Reaction zeigt, so war der Aether entweder weinöl- oder fuselölhaltig.

Aether crudus.

Im Handel kommt für technische Verwendungen auch Aether von geringerer Reinheit vor, der den vorstehenden Anforderungen unter a, b und c, welchen ein zur arzneilichen Anwendung bestimmter Aether entsprechen muss, nicht nachkommt. Bei einem spec. Gew. = 0,730 bei 15° C. (Aether crudus Ph. austr.) ist der Aethergehalt höchstens 89%, bei 0,756 = 72%. Gerbsäure zerfließt in beiden zu einem dicken Syrup, auch reagirt dieser Aether häufig sauer und hinterlässt beim Verdunsten auf Wasser eine Oelhaut.

Aether aceticus.

(Aether aethylo-aceticus, Acetas aethylicus. Essigaether, Aethyl-essigaether, essigsäures Aethyl oxyd.)



Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose sehr bewegliche Flüssigkeit von bekanntem eigenthümlichen angenehmen Geruche bei Annäherung eines flammenden Körpers entzündlich, auf Wasser aufschwimmend, damit nicht in allen Verhältnissen mischbar.

Specif. Gewicht: zwischen 0,900 und 0,904 bei 15° C. schwankend (Ph. Bor., Austr., Germ., Russ.). — Siedpunkt zwischen 74 und 76° C.

a. Geruch: der Geruch muss rein und dem bekannten angenehmen Geruche eines reinen Essigaethers vollkommen entsprechend sein.

Prüfung.

b. Wasser: man gießt in ein zu diesem Zwecke bestimmtes graduirtes Messrohr (vgl. Fig. 12) gleiche Volumtheile destillirten Wassers und von dem zu prüfenden Essigaether, verschliesst das Rohr mit einem weichen gut passenden Korke, schüttelt und lässt dann das Gemisch sich ruhig

absondern — es darf nicht mehr und auch nicht viel weniger als der zehnte Theil vom Volum des Aethers in das Wasser übergegangen sein, gegenfalls ist derselbe mehr als zulässig weingeisthaltig oder, in letzterem Falle, weinaetherhaltig, welcher letztere ausserdem auch eine erhebliche Verminderung des spec. Gewichtes veranlassen würde. Letzteres würde übrigens auch bei Weingeistgehalt zutreffen, gleichzeitig aber auch mit einer vermehrten Löslichkeit in Wasser.

Bei der Prüfung des Essigaethers bezüglich seines Gehaltes an reinem Essig-äther können überhaupt die Feststellung des spec. Gew. und der Verminderung beim Schütteln mit einem gleichen Volum Wasser nicht von einander getrennt werden, denn nur aus der Vergleichung beider Ergebnisse ergeben sich für die Praxis ausreichend genaue und brauchbare Resultate. Ein vollkommen genaues Resultat kann nur auf quantitativ-analytischem Wege gewonnen werden, und zwar am einfachsten nach der hierzu von Feldhaus angegebenen Methode, welche im Wesentlichen in Folgendem besteht. Man bringt etwa 3 Grmm. reinen krystallisirten Aetzbaryt in ein mit einem gutschliessenden Stöpsel versehenes Glas, welches etwa 60 C. C. Wasser fasst, füllt dieses dann soweit mit reinem Wasser an, dass noch für den Essigaether Raum bleibt, setzt den Stöpsel auf und tarirt. Nach wiederabgenommenem Stöpsel giebt man nun etwa 1 Grmm. von dem zu prüfenden Essigaether hinzu, verschliesst gut, wägt wieder genau und erfährt so aus der Gewichtszunahme die angewandte Quantität vom Essigaether. Dann wird der Stöpsel fest gebunden, das Glas unter öfterem Durchschütteln an einen warmen Ort gestellt oder in warmes Wasser getaucht und noch mehrere Stunden vollständig erkalten gelassen. Beim Oeffnen des Gefässes muss der Geruch nach Aether vollständig verschwunden sein, gegenfalls müsste die Digestion noch eine Zeit lang fortgesetzt werden. Der Inhalt des Gefässes wird hierauf in ein Becherglas entleert, das erstere gut nachgespült, dann Kohlensäuregas einströmen gelassen, bis alle alkalische Reaction verschwunden, das trübe Gemisch erwärmt, filtrirt, das Filter wohl ausgesüsst und das gesammte Filtrat noch warm durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Der schwefelsaure Baryt wird in einem vorher genässten Filter gesammelt, ausgesüsst, bis das abfliessende Wasser Lackmuspapier nicht mehr röthet, scharf getrocknet, gewogen und durch Division des Gewichts mit 1,32 die entsprechende Menge reinen Essigaethers erkannt. — Wenn bei der Ausfällung durch Schwefelsäure der Geruch nach ranziger Butter (Buttersäure) bemerkbar wird, so weist dieses auf einen Gehalt des betreffenden Essigaethers an Buttersäureaether hin.

Quantitative
Prüfung.

c. Lackmuspapier: ein Streifen blauen Lackmuspapiers in das unter b erwähnte wässrige Gemenge gebracht, darf nicht sogleich geröthet werden, gegenfalls ist freie Säure vorhanden.

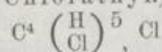
Essigaether, welcher ursprünglich vollkommen neutral, aber nicht vollkommen entwässert war, erlangt bei längerer Aufbewahrung eine saure Reaction in Folge Auftretens von Essigsäurehydrat. Den Wassergehalt im Essigaether erkennt man am besten durch Schütteln desselben mit etwas staubig trockenem kohlensauren Kali und nachheriges ruhiges Hinstellen des verschlossenen Gefässes. Das am Boden abgelagerte Salz erscheint feucht und wohl gar theilweise zerflossen. Letzteres findet besonders bei den geringern Sorten Essigaethers des Handels statt.

Eine andere Art von Essigaether ist der Amylessigaether (essigsäures Amyloxyd, Aether amylo-aceticus), welcher zwar nicht als Arzneimittel, wohl aber wegen seines penetranten Obstgeruchs als Ingrediens zu den sogenannten Fruchtessenzen benutzt wird. — Es ist eine farblose dünne Flüssigkeit von höchst durchdringendem aromatischen birnenähnlichen Geruche, in Wasser nur sehr wenig löslich, mit Weingeist in allen Verhältnissen mischbar; das spec. Gew. ist 0,87 bei 15° C., der Siedpunkt sehr nahe bei 131° C. Wird etwas davon in einem verschlossenen Gefässe eine Zeit lang mit einer weingeistigen Kalilösung digerirt, so verschwindet der Wohlgeruch und an dessen Stelle tritt der Geruch nach Amylalkohol (Fuselöl) hervor.

Aether
amylo-aceti-
cus.

Aether anaestheticus Aranii.

(Aether chlorhydricus chloratus. Aran'scher Aether, gechlortes Chloräthyl.)



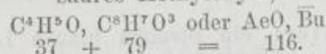
Charakteristische Kennzeichen.

Klare farblose Flüssigkeit von eigenthümlichen, aetherisch-aromatischem, entfernt campherähnlichem (besonders die schweren Sorten) Geruche, schwierig oder gar nicht entzündlich, im Wasser untersinkend, damit nicht mischbar und demselben keine saure Reaction ertheilend, mit Weingeist, Aether und Oelen mischbar.

Der Aran'sche Aether ist keine gleichartige Verbindung, sondern ein Gemisch aus den verschiedenen gechlorten Substituten des Aethylchlorürs (Aether chlorhydricus s. Chloretum aethylicum = C^4H^5Cl oder $AeCl$), daher dessen spec. Gew. zwischen 1,2 und 1,6 bei 17° C., der Siedpunkt zwischen 64 und 130° C. schwankend. Die niedern Producte werden durch eine weingeistige Kalilösung nur schwierig zersetzt, die höhern geben aber sogleich Chlorkalium; Gasentwicklung findet aber dabei nicht statt. Nach der Holstein'schen Pharmakopöe, welche allein das Präparat aufgenommen, kann in dem officinellen Präparate der Siedpunkt sogar zwischen 110° und 145° C. variiren. Ersteres würde somit mehrentheils aus $C^4 \begin{array}{c} H^2 \\ Cl^3 \end{array} Cl$ (bei 120° C. siedend, spec. Gew. = 1,530), letzteres mehrentheils aus $C^4 \begin{array}{c} H \\ Cl^4 \end{array} Cl$ (bei 146° siedend, spec. Gew. = 1,644) bestehen. Der Liquor anaestheticus Wiggers des Handels hat ein spec. Gew. = 1,50 und besteht wesentlich aus der erstern der oben erwähnten Verbindungen, das von Professor Wiggers empfohlene Mittel dagegen, dessen spec. Gew. von ihm zu 1,6 angegeben ist, enthält vorwaltend die letztere Verbindung, und ausserdem auch eine geringe Menge fünffach-gechlortes Chloräthyl oder sogenannten Dreifach-Chlorkohlenstoff, wodurch wesentlich der campherartige Geruch bedingt wird. — Durch Ermittlung und Nebeneinanderstellung des spec. Gew. und des Siedpunkts ist es übrigens leicht, den Aran'schen Aether jeglicher Modification von ähnlichen Präparaten (z. B. Chloroform, holländische Flüssigkeit) zu unterscheiden.

Aether butyricus.

(Aether aethylo-butyricus. Butteraether, Weinbutteraether, Buttersaures Aethyloxyd.)



Charakteristische Kennzeichen.

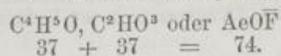
Klare, farblose, sehr bewegliche, entzündliche Flüssigkeit von angenehmem, obst- und gleichzeitig auch rumartigem Geruche, besitzt ein spec. Gew. = 0,90, siedet bei 112° C., ist im Wasser nur sehr wenig löslich, mit Weingeist aber in jedem Verhältnisse mischbar. — Wird etwas davon in einem verschlossenen Gefässe mit einer weingeistigen Lösung von Aetkali eine Zeit lang digerirt, so verschwindet allmählig der aetherische Geruch, und wird das Gemisch nun im Wasserbade erwärmt, um den Weingeist auszutreiben, der Rückstand darauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so tritt sofort der Geruch nach Buttersäure hervor.

Aether amylo-butyricus.

Dem Aethylbutteraether entspricht ein Amylbutteraether (buttersaures Amyloxyd, Aether amylo-butyricus). Derselbe ist eine klare, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Obstgeruche, im Wasser nur in äusserst geringer Menge löslich, mit Weingeist in allen Verhältnissen mischbar. Das spec. Gew. ist 0,86 bei 15° C., der Siedpunkt sehr nahe 170° C. — Wird etwas davon in einem verschlossenen Gefässe mit einer weingeistigen Kalilösung eine Zeit lang digerirt, so verschwindet allmählig der aetherische Geruch und der Geruch nach Amylalkohol (Fuselöl) tritt hervor. Wird nun die Mischung eingetrocknet und der Rückstand darauf mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, so wird sofort der Geruch nach Buttersäure wahrnehmbar.

Aether formicus.

(Aether aethylo-formicus. Ameisenaether, Weinameisenaether, ameisensaures Aethyloxyd.)



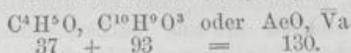
Klare, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, aetherischen arakähnlichen Geruche, leicht entzündlich, mit Weingeist in jedem Verhältnisse mischbar, nicht mit Wasser, wird aber von letzterem in grösserer Menge aufgenommen als Essigaether, und ebenso noch schneller zersetzt, unter Auftreten von freier Ameisensäure, daher auch der Ameisenaether bei nicht völliger Abwesenheit von Wasser sehr bald eine saure Reaction erlangt. Das spec. Gew. des reinen Aethers ist 0,918 bei 17° C., der Siedpunkt 56° C. — Wird in einem verschlossenen Gefässe eine Mischung aus 1 Gewth. Ameisenaether und 10 Gewth. Wasser in gelinder Wärme bis zum Verschwinden des Aethergeruchs digerirt, die saure Flüssigkeit dann mit einer Auflösung von reinem kohlen-sauren Natron fast neutralisirt und die Flüssigkeit zur Trockene verdunstet, so bleibt ameisen-saures Natron zurück, dessen Lösung im Wasser durch Eisenchloridlösung geröthet wird und in Höllensteinlösung einen weissen krystallinischen Niederschlag veranlasst, welcher beim Erwärmen des Gemisches, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, rasch eine grauschwarze Farbe annimmt in Folge Abscheidung von metallischem Silber.

Charakteristische Kennzeichen.

Der Ameisenaether des Handels ist mehrentheils ein Gemisch aus Ameisenaether, sogenanntem Sauerstoffäther (Acetal) und Weingeist, reagirt gewöhnlich sauer und scheidet mit Wasser selten Aether ab.

Aether valerianicus.

(Aether aethylo-valerianicus. Baldrianäther, Weinbaldrianäther, baldriansaures Aethyloxyd.)



Wasserhelle ätherische Flüssigkeit von durchdringendem Obstgeruche, entzündlich, in Wasser nur sehr wenig löslich, mit Weingeist mischbar. Das spec. Gew. ist 0,866 bei 18° C., siedet bei 131° C. Wird etwas davon in einem verschlossenen Gefässe mit einer weingeistigen Kalilösung digerirt, so verschwindet allmählig der Geruch des Aethers, und wird dann das Gemisch im Wasserbade eintrocknen gelassen und darauf verdünnte Schwefelsäure hinzugegeben, so tritt sofort der charakteristische Geruch nach Baldriansäure hervor.

Charakteristische Kennzeichen.

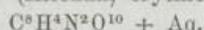
Dem Aethylbaldrianäther entspricht ein Amylbaldrianäther (baldriansaures Amyloxyd, Aether amylo-valerianicus). Dieser ist eine klare farblose, dünne Flüssigkeit von durchdringendem Geruch nach Obst und zugleich nach Ananas, entzündlich, in Wasser nicht löslich, mit Weingeist mischbar. Das spec. Gew. ist 0,87 bei 17° C., der Siedpunkt zwischen 188 und 190° C. — Wird etwas davon in einem verschlossenen Gefässe mit einer weingeistigen Kalilösung digerirt, so verschwindet allmählig der Wohlgeruch und an dessen Stelle tritt der Geruch nach Amylalkohol (Fuselöl) hervor. Wird das Gemisch hierauf im Wasserbade verdunsten gelassen, und der trockene Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, so nimmt man sogleich den Geruch nach Baldriansäure wahr.

Aether amylo-valerianicus.

Frucht-
äthere.

Die Essig-, Ameisen-, Butter- und Baldrianäthere bilden vereinzelt und in abweichenden Verhältnissen mit einander vermengt und durch reinen (d. h. fusel-freien) Weingeist verdünnt die Grundlage der sogenannten Fruchtäthere des Handels, so des Aepfel-, Birnen-, Melonen- und Ananasaethers, welche zum Parfümiren von Likören, Bonbons, Drageen u. s. w. benutzt werden.

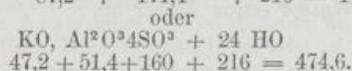
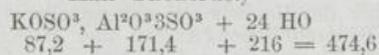
Alloxan. (Alloxan, erythrische Säure.)

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Wasserklare oder auch etwas verwitterte farblose Krystalle; auf Platinblech über der Weingeistflamme erhitzt zunächst gelb werdend, dann unter Aufblähen und Ausstossen reizender alkalischer Dämpfe verkohlend. Die zurückgebliebene Kohle ist schwierig verbrennlich. In Wasser und Weingeist löslich, die wässrige Lösung färbt die Haut roth, röthet auch schwach Lackmuspapier, wird durch ätzendes und kohlen-saures Ammoniak nicht getrübt. Die mit wenig Ammoniak versetzte Lösung färbt sich beim Erwärmen roth, beim Zusatze weniger Tropfen aufgelösten schwefelsauren Eisenoxyduls blau, und wird nach dem Zusatze von wenig wässriger Blausäure nach kurzer Weile weiss getrübt durch Bildung eines sehr lockern pulvrigen weissen Niederschlages (Oxalan oder Oxaluramid = $NH^2, C^6H^3N^2O^6$).

Alumen.

(Sulfas alumico-kalicus crystallisatus. Alaun, schwefelsaure Kali-Thonerde.)

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Farblose, halbdurchsichtige, oktaëdrische, nicht verwitterte Krystalle und Aggregate oder mehr oder weniger grosse Bruchstücke von solchen; auf Platinblech erhitzt, schmelzend, dann bei allmählichem weiteren Erhitzen sich aufblähend und endlich in eine poröse weisse Masse übergehend, welche mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und von Neuem stark erhitzt sich blau färbt. Giebt mit 16—20 Theilen Wasser eine farb- und geruchlose Lösung, welche Lackmuspapier stark röthet, durch Aetzammoniak gallertartig gefällt wird, ohne dass ein Uebermaass von Ammoniak den Niederschlag zum Verschwinden bringt, was aber leicht und vollständig bei allmählichem Zusatze von verdünnter Aetzkalkflüssigkeit geschieht. Ein einziger Tropfen von der ursprünglichen Lösung erteilt vielem Wasser die Eigenschaft, beim Zusetzen von aufgelöstem Chlorbaryum stark getrübt zu werden.

Prüfung.

Man übergiesst in einem hohen und weiten Reagireylinder etwa 4 Grmm. von dem Alaun mit der 3—4fachen Menge destillirten Wassers und erwärmt bis zur vollständigen Lösung. Die Hälfte von dieser Lösung bringt man mit dem mehrfachen Volum

a. Schwefelwasserstoffwassers zusammen — es darf keinerlei Färbung oder Fällung eintreten.

Zu der andern Hälfte fügt man allmählig verdünnte

b. Aetzkalkflüssigkeit zu, erwärmt gelinde und hält dabei einen Streifen benässten Curcumapapiers etwas innerhalb der Mündung des

Reagirglases — es darf nicht gebräunt werden, gegenfalls ist der Alaun ammoniakalaunhaltig und je nach der Menge des letzteren zur Darstellung von gebranntem Alaun mehr oder weniger untauglich, zu andern arzneilichen Zwecken aber nichtsdestoweniger vollkommen anwendbar, daher auch nach der Ph. Bor. Ed. VII. zulässig.

Die im Vorhergehenden gewonnene alkalische Lösung wird mit einigen Tropfen

c. Schwefelammoniumflüssigkeit versetzt — es darf weder Färbung noch Fällung eintreten, gegenfalls sind Metalle vorhanden, welche durch Schwefelwasserstoff zwar nicht aus saurer, wohl aber aus alkalischer Lösung gefällt werden. Dahin gehört besonders Eisen, wovon der rohe Alaun des Handels meistens geringe Spuren enthält, und welches speciell daran erkenntlich ist, dass die alkalische Flüssigkeit beim Zusetzen von Schwefelammonium eine grünliche Färbung annimmt. Für arzneiliche Zwecke ist übrigens eine geringe Spur von Eisen im Alaun ohne Belang.

Ann. Die quantitative Untersuchung eines gemengten Kali- und Ammoniakalauns kann erforderlichen Falls folgendermaassen ausgeführt werden: man übergiesst in einem passenden Kölbchen eine abgewogene Menge (etwa 5 Grmm.) von dem Alaun mit der vierfachen Menge reinen Wassers, bewirkt durch gelinde Erwärmung die Auflösung, fügt dann dazu ein dem des Alauns gleiches Gewicht kohlen-sauren Baryts (welchen man vorher mit etwas Wasser zu einer Milch zerrieben), verbindet mittelst eines durchbohrten Stüpsels und Ableitungsrohres den Kolben mit einer Vorlage, worin etwas verdünnte Salzsäure enthalten, erhitzt hierauf das Kölbchen innerhalb des Drahtnetzes bis zum Kochen des Inhalts und fährt damit fort, bis alles trocken geworden. Der Inhalt der Vorlage wird in ein tarirtes Becherglas ab gespült und im Wasserbade verdunsten gelassen. Der Rückstand ist Salmiak, dessen Gewicht mit 8,48 multiplicirt die entsprechende Menge Ammoniakalauns ($\text{NH}^4\text{O}, \text{Al}^2\text{O}^3 4\text{SO}^2 24\text{HO} = 453,4$) kennen lehrt. Man kann auch diesen Rückstand mit verdünntem Weingeist aufnehmen und mit Platinchloridlösung fällen (das Gewicht des gewonnenen Platinsalmiaks mit 2,03 multiplicirt ergibt die entsprechende Menge Ammoniakalaun).

Quantitative
Prüfung

Der Rückstand im Destillirkolben wird mit Wasser und Salzsäure aufgenommen. Das Unlösliche ist schwefelsaurer Baryt, dessen Gewicht den gesammten Schwefelsäuregehalt des Alauns kennen lehrt. Aus dem sauren Filtrate wird mit kohlen-saurem Ammon in der Wärme zugleich mit dem überschüssigen Baryt die Thonerde gefällt. Nach längerem Erwärmen wird der Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit abgedampft und die Salzmasse bis zur Verflüchtigung des Salmiaks vorsichtig erhitzt. Der schwach gegläuhete Rückstand ist Chlorkalium, dessen Gewicht mit 6,35 multiplicirt die entsprechende Menge Kalialaun ergibt. Beide Resultate dienen einander zur Controle.

Alumen ustum.

(Gebrannter, richtiger entwässerter Alaun.)

Weisse, lockere, poröse, leichte Masse oder, wenn zerrieben, weisses Pulver; auf Platinblech bis zum beginnenden Glühen erhitzt, sich anscheinend nicht verändernd, dabei aber doch Dämpfe vom Geruch nach brennendem Schwefel ausgebend; nachträglich mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und abermals gegläht, sich blau färbend. Mit Wasser gekocht eine Flüssigkeit liefernd, welche filtrirt sich ganz so verhält wie im Vorhergehenden von einer Auflösung krystallisirten Alauns angegeben.

Erkennung.

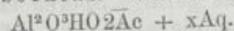
Bei diesem Kochen mit Wasser darf der ungelöst bleibende Rückstand nur wenig betragen, und das sauer reagirende Filtrat muss durch Aetzammoniak reichlich gefällt werden, gegenfalls hat beim Brennen eine

zu starke und zu anhaltende Erhitzung und in Folge dessen bedeutender Verlust an Schwefelsäure stattgefunden.

Anm. Eine vollständige Auflösung, wie solche Ph. Bor. Ed. VII. verlangt, dürfte selten stattfinden, besonders wenn zur Bereitung ammoniakhaltiger Alaun angewandt worden. Soll aber der gebrannte Alaun seine Wirksamkeit als austrocknendes und gelindes örtliches Aetzmittel, um derentwillen derselbe in der Medicin fast ausschliesslich benutzt wird, bekunden, so muss er allerdings möglichst vollständig löslich und auch möglichst wasserfrei sein, daher auch in letzterer Beziehung die Nothwendigkeit, den gebrannten Alaun bald nach geschehener Bereitung in Pulver zu verwandeln und in wohlverschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Alumina acetica soluta.

(Acetas alumicus solutus. Gelöste essigsäure Thonerde.)



Erkennung
und Prüfung.

Wenn durch Digestion von gallertartigem Thonerdehydrat (welches durch Fällung eines Thonerdesalzes mittelst Ammoniaks, oder durch Fällung einer Lösung von thonsaurem Natron mittelst verdünnter Salzsäure gewonnen worden) mit Essigsäure von 40—42 % Säuregehalt (spec. Gew. 1,06 bei 15° C.) bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur dargestellt, bildet das Präparat eine klare oder, wenn frisch bereitet, etwas opalisirende farblose Flüssigkeit, welche Lackmuspapier röthet, nach Essigsäure riecht, besonders beim Erwärmen, wobei keine Coagulation stattfindet (letzteres ist aber sogleich der Fall, wenn vorgängig der Flüssigkeit eine Auflösung von schwefelsaurem Natron zugesetzt, oder wenn dieselbe durch Vermischen von Auflösungen von schwefelsaurer Thonerde und essigsauerm Natron in aequivalenten Verhältnissen bereitet worden), in höchstrectificirten Weingeist getropfelt keine Fällung erleidet und durch Aetzammoniak gallertartig gefällt wird. Dieser gallertartige Niederschlag wird durch überschüssiges Ammoniak nicht gelöst, wohl aber leicht und vollständig durch verdünnte Aetzkali- oder Aetznatronlösung (Abwesenheit von Magnesia). — Das Präparat darf beim Vermischen mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers weder Trübung noch Fällung erleiden (Abwesenheit von Blei), auch durch verdünnte Lösungen von salpetersaurem Baryt und von salpetersaurem Silberoxyd gar nicht oder doch nur unbedeutend getrübt werden, und ebenso auch nicht durch verdünnte Schwefelsäure (Abwesenheit von Baryt, welcher vorhanden sein kann, wenn das Präparat durch Wechselzersetzung von schwefelsaurer Thonerde und essigsauerm Baryt dargestellt worden ist). — Der Thonerdegehalt beträgt bei einem spec. Gew. = 1,06 5 %.

Alumina
acetica sicc.

Es kommt im Handel auch ein trockenes Präparat (Alumina acetica sicc.) als weisses Pulver vor, welches aber, obwohl dem Vorhergehenden im Säuregehalt gleich, in Wasser und verdünnter Essigsäure nur sehr wenig löslich ist. Es riecht nach Essigsäure, besonders beim Erwärmen, und wird von offic. reiner Salpetersäure leicht gelöst. Diese Lösung muss, wenn das Präparat rein, Reagentien (Aetzammoniak und Kalilösung, Schwefelwasserstoffwasser, Baryum- und Silbersalzlösung, verdünnte Schwefelsäure) gegenüber wie vom Vorhergehenden angeben sich verhalten. — Die im Handel in flüssiger (wässriger) Form vorkommende essigsäure Thonerde, gewöhnlich Rothbeize genannt, enthält stets wechselnde Mengen (je nach der Gewinnungsweise) fremder Salze, coagulirt beim Erwärmen, wird durch Weingeist mehr oder weniger stark getrübt, wohl auch durch Schwefelwasserstoffwasser geschwärzt (Anwesenheit von Blei*).

Rothbeize.

Das spec. Gew. kann in solchem Falle keinen sichern Anhaltspunkt für die Erkennung des quantitativen Gehalts an Thonerde abgeben. Wird daher eine

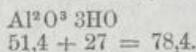
solche Ermittlung erfordert, so geschieht diess am schnellsten auf die Art, dass man eine abgewogene Menge von der Flüssigkeit zunächst mit einer etwas reichlichen Menge von essigsaurer Ammonflüssigkeit versetzt und die Mischung eine Weile kocht. Hierbei wird die Thonerde als basisch-essigsäure Thonerde in Gestalt eines durchscheinenden Niederschlages abgeschieden. Man lässt absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, giebt von Neuem siedendheisses Wasser auf, lässt wiederum absetzen u. s. w., sammelt endlich den Niederschlag in einem Filter, worin man denselben noch einige Male mit heissem Wasser, dem etwas essigsäure Ammonflüssigkeit zugesetzt worden, aussüsst, dann trocknet, behutsam glüht und wägt.

*) Hierher gehört auch die *Burou'sche essigsäure Thonerdelösung* (*Solutio Aluminae aceticae Burou*), welche als Verbandmittel, Wundwasser, Gurgelmittel bei Heiserkeit, Mundwasser bei scorbutischem Zahnfleisch u. s. w. vielfach benutzt und durch Zusammenbringen von Alaun (5 Theile), Bleizucker (8 Th.) in Wasser (64 Tb.) und Filtriren bereitet wird Zweckmässiger dürfte es sein, das Mittel durch wechselseitige Zersetzung von roher schwefelsaurer Thonerde (vgl. S. 65) und essigsauerm Kalk (auf 1 Gewth. Schwefelsäure in der schwefelsauren Thonerde 2 Gewth. bei 100° C. getrockneten essigsauern Kalk) in wässriger Lösung zu bereiten. Nach 24 Stunden wird das Ganze auf ein leinenes Sehtuch gegeben und schliesslich ausgepresst. Die vereinigten Colaturen werden filtrirt und das Filtrat nach Erforderniss mit Wasser verdünnt. Dieses Präparat enthält neben essigsaurer Thonerde nur noch wenig schwefelsauren Kalk und essigsäures Natron.

*Solutio
Burou.*

Alumina hydrica.

(Hydras alumicus. Thonerdehydrat, Aluminiumoxydhydrat.)



Grössere oder kleinere undurchsichtige gummiähnliche Massen oder, wenn zerrieben, weisses Pulver, auf Platinblech zunächst mit salpetersaurer Kobaltoxydlösung befeuchtet und dann gegläht, sich blaufärbend. In heissem Wasser unlöslich, in verdünnter Essigsäure (1,06) zunächst langsam gallertartig aufquellend, dann bei Wasserzusatz zu einer opalisirenden Flüssigkeit sich lösend, welche erst nach längerer Zeit klar wird; in erwärmter verdünnter Salzsäure leicht löslich. Diese Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser und durch verdünnte Schwefelsäure nicht gefällt, mehrentheils aber durch Chlorbaryumlösung, so das Präparat der Ph. Germ. Aetzammoniak bringt darin einen gallertartigen Niederschlag hervor, welcher durch weiteren Zusatz von Aetzammoniak nicht verschwindet, wohl aber bei nachherigem Zusatz von verdünnter Aetzkalklösung (Abwesenheit von Magnesia). In dieser alkalischen Lösung darf beim Zusatze weniger Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit weder ein weisser (Abwesenheit von Zinkoxyd), noch ein schwarzer (Abwesenheit von Bleioxyd) Niederschlag entstehen.

Erkennung
und Prüfung.

Zu technischen Zwecken wird die hydratische Thonerde benutzt, welche man durch Fällung einer Lösung von thonsaurem Natron mittelst eines raschen Stromes Kohlensäuregases gewinnt (so z. B. im Grossen bei der Verarbeitung von Kryolith zur Gewinnung von Soda). Dieses Thonerdehydrat ist ein lockeres weisses Pulver, enthält ausser Thonerde und Wasser eine geringe Menge (2—2½%) kohlenstoffsaures Natron, Spuren von Kalk, Eisenoxyd und Kieselsäure, ist aber vollkommen frei von anderweitiger Mineralsäure und giebt beim Erhitzen einer kleinen Portion in einem trockenen Probircylinder über der Gas- oder Weingeistlampe nur Wasser ab, welches Lackmuspapier nicht röthet. In Essigsäure ist diese Thonerde unlöslich, in Salzsäure eingetragen wird dieselbe unter schwachem Brausen langsam aufgenommen. Die Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, giebt mit Salmiakgeist einen gallertartigen Niederschlag, welcher durch verdünnte Aetzkalklösung wieder verschwindet. Die alkalische Flüssigkeit wird

*Rohe hydratische
Thonerde.*

durch wenig Schwefelammonium gewöhnlich schwach grünlich gefärbt und allmählig sondert sich eine geringe Menge eines schwarzen Niederschlags ab (Schwefeleisen).

Ueber-
führung der
rohen
Thonerde in
reine.

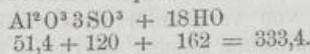
Es unterliegt keiner Schwierigkeit, aus dieser Thonerde eine reine, auch in Essigsäure lösliche, hydratische Thonerde darzustellen. Zu diesem Behufe bringt man in einer umstrickten Porzellanschale oder blanken eisernen Kessel ein Gemisch aus 1 Th. Aetznatronlauge von 1,334 spec. Gew. und 5 Th. Wasser zum Sieden, trägt in die siedende Flüssigkeit $2\frac{1}{2}$ Theile Kryoliththonerde ein und unterhält das Sieden eine halbe Stunde hindurch unter zuweiligem Ersatze des verdampften Wassers. Man giesst hierauf die Abkochung in einen Porcellantopf, welchen man bedeckt, lässt erkalten und die Flüssigkeit sich klären. Man giesst dann in ein anderes Gefäss ab, filtrirt das letztere und giebt unter Umrühren so lange verdünnte reine Salzsäure hinzu, bis Lackmuspapier beim Betupfen mit dem Rührstabe eine schwache saure Reaction anzeigt. Nach längerem Stehen giesst man das Ganze auf ein benässes Seihetuch von gebleichter Leinwand, lässt abfließen, zerrührt dann von Neuem mit reinem Wasser, giesst wiederum auf das Seihetuch und so fort, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt, auch Höllesteinlösung kaum noch trübt. Das nun in solcher Weise gut ausgewaschene gelatinöse Thonerdehydrat wird auf Thonplatten in mässiger Wärme getrocknet und endlich zu feinem Pulver zerrieben. — Anstatt des in obiger Weise ex tempore darzustellenden flüssigen thonsauren Natrons kann zu gleichem Zwecke natürlicher Weise auch das gegenwärtig im Handel vorkommende thonsaure Natron (das unmittelbare Auslaugeproduct der geglihten Mischung aus Kryolith und Aetzkalk) benutzt werden.

Thonsaures
Natron.

Das soeben erwähnte thonsaure Natron ($3\text{NaO}, \text{Al}^2\text{O}^3$) kommt im Verkehr sowohl in Form einer weissen, festen Masse als auch in Lösung vor. Diese letztere hat gewöhnlich ein spec. Gew. = 1,38 (40°B.), reagirt alkalisch, wird durch einströmendes Kohlensäuregas sogleich getrübt und gefällt (Abwesenheit von überschüssigem Natron), ebenso durch kohlensaures Ammon, nicht aber durch Schwefelammonium (Abwesenheit von Eisengehalt, ebenso von Blei und Zink). Die quantitative Bestimmung des Gehalts an Thonerde geschieht am schnellsten durch Ausfällung dieser letztern durch einen raschen Strom von Kohlensäuregas. Der ziemlich dichte Niederschlag wird in einem Filter gesammelt, ausgesüsst, getrocknet, dann gegliht und gewogen. — Die obige trockene Verbindung würde, wenn rein, nahehin 53% Thonerde und 47% Natron enthalten, doch ist die Handelswaare nicht selten durch 10% und darüber fremder Stoffe (Wasser, schwefelsaures Natron, Chlornatrium) verunreinigt.

Alumina sulfurica.

(Sulfas aluminicus e. Aqua. Schwefelsaure Thonerde.)



Erkennung
und Prüfung.

Sehr lockeres, weisses, blättrig- oder schuppig-krystallinisches Pulver oder auch perlgänzende, dünne, weiche Krystallnadeln, geruchlos, von sauerherbem Geschmacke; auf Platinblech erhitzt, schmelzend, dabei zunächst Wasser, dann dicke weisse Schwefelsäuredämpfe ausgehend und endlich bei fortgesetztem Glühen einen weissen Rückstand zurücklassend, welcher erkaltet mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und darauf von Neuem gegliht sich blau färbt. In Wasser reichlich löslich zu einer Flüssigkeit, welche sauer reagirt, durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt, durch Salmiakgeist gallertartig gefällt wird. Dieser letztere Niederschlag wird durch weiteren Zusatz von Salmiakgeist nicht gelöst, wohl aber leicht und vollständig durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Aetzkali- oder Aetznatronlauge (Abwesenheit von Magnesia). Diese alkalische Lösung erleidet beim Hinzutropfen von wenig Schwefelammonium keine Veränderung (Abwesenheit von Zink). Ein Tropfen von der ursprüng-

lichen wässrigen Lösung ertheilt vielem Wasser die Eigenschaft, durch Chlorbaryumlösung weiss getrübt zu werden, und diese Trübung wird durch Salzsäure nicht aufgehoben.

Für verschiedene industrielle Verwendungen wird schwefelsaure Thonerde in grossem Maassstabe dargestellt und unter dem Namen rohe oder gegossene schwefelsaure Thonerde in Form von weissen durchscheinenden quadratischen Platten oder Bruchstücken von solchen in den Handel gebracht. Da zur Fabrication dieses Präparats mehrentheils Kryoliththonerde (vgl. S. 63) benutzt wird, so enthält es natürlicher Weise auch eine dem Natrongehalt dieser letztern entsprechende Menge Natronalauns, gleichwie der früher unter Anwendung natürlichen Thons gewonnene sogenannte concentrirte Alaun eine nicht ganz geringe Menge Kalialaun enthielt. Der durchschnittliche Gehalt der gegossenen schwefelsauren Thonerde an reiner Thonerde ist 15%, während reiner Kalialaun davon nur $10\frac{3}{4}\%$ enthält. Ein Uebelstand ist aber andererseits, dass das Präparat nicht selten freie, d. h. nicht an Thonerde gebundene Schwefelsäure enthält, wodurch dessen so vortheilhafte technische Verwendung mehr oder weniger beeinträchtigt wird, so in der Färberei, Papierfabrication u. a. Die Anwesenheit solcher ungebundener Schwefelsäure wird erforderlichen Falles am sichersten mittelst dreibasisch-phosphorsaurer Magnesia ($3MgO, PO^3 + Aq.$ durch Fällung von Bittersalzlösung mit einer Auflösung des gleichartigen Natronsalzes gewonnen) ermittelt. Man rührt zu diesem Behufe gleiche Gewichtsmengen von dem fraglichen Präparate und von der genannten Magnesiaverbindung mit Wasser an, lässt eine kurze Weile aufkochen und prüft dann mit Lackmuspapier. War ein Ueberschuss an Säure nicht vorhanden, so ist eine saure Reaction nicht mehr wahrzunehmen. — Der Schwefelsäuregehalt wird ermittelt, indem man eine bestimmte Gewichtsmenge von dem Präparat in Wasser löst, mit etwas Salzsäure versetzt und mit Chlorbaryumlösung ausfällt. Der schwefelsaure Baryt wird gesammelt, ausgesüsst, bis das Abfließende nicht mehr sauer reagirt, dann scharf getrocknet und gewogen. Das Gewicht durch 2,92 getheilt, ergiebt die entsprechende Menge wasserleerer Säure.

*Rohe
schwefel-
saure Thon-
erde.*

Die Ph. Gall. hat unter den offic. Arzneimitteln eine wässrige, flüssige basische schwefelsaure Thonerde (Solution de sulfate d'alumine bibasique, Sulfas bialuminicus aqua solutus s. Alumina sulfurica basica soluta) = $2Al^2O^3 \cdot 3SO^3 + Aq.$ aufgenommen. Behufs der Darstellung wird eine Lösung von reiner normaler schwefelsaurer Thonerde in 5 Th. Wasser durch Aetzammoniak gefällt, der gallertartige Niederschlag wohl ausgesüsst, darauf in einer Porzellanschale mit einer gleich grossen Portion von derselben reinen schwefelsauren Thonerde, als man zur Fällung durch Ammoniak angewendet, angerührt und in gelinder Wärme digerirt, bis die Flüssigkeit erkaltet ein spec. Gewicht = 1,26 zeigt. Ist dies erreicht, so stellt man das Ganze durch mehrere Tage an einem kalten Orte bei Seite und filtrirt dann.

*Basisch-
schwefel-
saure Thon-
erde.*

Aluminium.

(Aluminium, Argillium. Aluminium, Thonerdemetall.)

Al = 13,7.

Ein geschmeidiges Metall von geringem spec. Gew. (gegossen = 2,56; gehämmert oder gewalzt = 2,67), im Handel gewöhnlich in Blech- und Drathform, auch in dünnen Blättern vorkommend; von zinnweisser Farbe mit einem schwachbläulichen Schimmer; in Bezug auf Leitungsvorgänge für Wärme und Electricität dem Silber sehr nahe stehend, in Betreff der specifischen Wärme (0,2181) alle übrigen gebräuchlichen Metalle übertreffend. Auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, schmilzt es etwas schwerer als Zink, jedoch ohne zu verdampfen und sich nur oberflächlich oxydierend, und dies auch nur in Folge des nie fehlenden Gehaltes an Silicium; auch dem Schwefel, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff, Stickstoff, Quecksilber gegenüber verhält es sich ziemlich indifferent, verbindet sich aber in mehr oder weniger höherer Temperatur mit Chlor, Brom, Jod,

*Charakteri-
stische
Eigenthüm-
lichkeiten.*

Chemisches
Verhalten.

Silicium und Bor. — Es ist luft- und wasserbeständig, wird von Salpetersäure und Schwefelsäure in der Kälte kaum angegriffen, von Salzsäure dagegen unter Erwärmung und Entwicklung von Wasserstoffgas von sehr unangenehmem Gerüche, wenn das Metall kieselhaltig ist, rasch in Chloraluminium übergeführt und aufgelöst, gewöhnlich mit Hinterlassung einer geringen Menge kohligter und kieseliger Theile. Die mit etwas Wasser verdünnte und filtrirte Lösung ist farblos (Abwesenheit farbiger Metalle), wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert (Abwesenheit von durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metallen); Aetzammoniak bringt darin einen gallertartigen weissen Niederschlag hervor, welcher durch weiteren Zusatz von Ammoniak nicht verschwindet; die abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit wird durch Schwefelammonium nicht getrübt (Abwesenheit von Zink), ebenso auch nicht bei nachträglichem Zusatze von wenig Phosphorsäure (Abwesenheit von Magnesium). Der durch Aetzammoniak nicht gelöste gelatinöse Niederschlag wird durch verdünnte Aetzkalkflüssigkeit aufgenommen; diese letztere alkalische Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium entweder gar nicht verändert oder nur schwach grünlich gefärbt, und allmählig sammeln sich grünlich-schwarze Flocken (Schwefeleisen) am Boden, von einem selten fehlenden geringen Eisengehalt des Metalls herrührend. — Organische Säuren in wässriger Lösung sind ohne Einwirkung auf Alumium und nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kochsalz findet eine geringe Einwirkung statt, ähnlich der von sehr verdünnter Salzsäure. — Aetzkali- und Aetznatronlauge greifen Alumium lebhaft an und führen es unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Alumiumoxyd über, welches von dem Alkali gelöst wird; dagegen wird es von feurigflüssigem Kali- und Natronhydrat kaum angegriffen. Gasförmiges und wässriges Ammon wirken auf Alumium nicht ein.

Alumium-
legirungen.

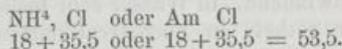
Alumium wird gegenwärtig bereits vielfach benutzt und theils für sich allein, theils mit anderen Metallen legirt zu Geräthen und Luxusgegenständen verarbeitet.

Die Alumiumbronze, wesentlich eine Legirung von Kupfer mit $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$ Alumium, besitzt eine sehr schöne goldähnliche Farbe, grosse Festigkeit und ist der schönsten Politur fähig. Zur Aufschliessung dieser und anderer ähnlicher Legirungen behufs näherer qualitativer und quantitativer Untersuchung bedient man sich, wie bei der gewöhnlichen Bronze, der Salpetersäure, wodurch dieselben rasch oxydirt und aufgelöst werden. Auf 1 Gewichtstheil des zerkleinerten Metalles werden in einem Becherglase 10 Gewichtstheile offic. reine Salpetersäure gegeben, das Gefäss mit einem Uhrglase lose bedeckt auf dem Sandbade erwärmt, bis alles Metall verschwunden, und darauf offen weiter erwärmt, bis der grösste Theil der Flüssigkeit abgedunstet ist. Hat sich hierbei ein weisser Bodensatz abgeschieden, welcher durch etwas hinzugegebenes Wasser nicht verschwindet, so könnte derselbe Zinnoxid sein. Zu der klar gebliebenen oder klar abgessenen oder filtrirten Lösung wird doppelt soviel reine Schwefelsäure gegeben, als von dem Metall in Anwendung genommen worden, und die Salpetersäure vollständig abgeraucht. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen (ein weisser Absatz würde schwefelsaures Bleioxyd sein), die klare Flüssigkeit zunächst mit Salzsäure geprüft (eine hierbei entstehende weisse Trübung und weisser käsiger Niederschlag ist Chlorsilber und weist auf die Anwesenheit von Silber hin) und schliesslich heiss durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Schwefelkupfer (möglicher Weise auch etwas Schwefelcadmium enthaltend) wird abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut ausgesüsst, das Filtrat bis auf die Hälfte verdunstet, darauf zunächst mit etwas Chlorwasser, dann mit Aetzammoniak in Ueberschuss vermischt und hierdurch das Alumiumoxyd, nebst geringen Spuren vorhandenen Eisenoxys, als Alumiumoxydhydrat abgeschieden. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit erleidet bei Abwesenheit anderweitiger Metalle durch Schwefelammonium keine weitere

Fällung. Eine weisse Fällung würde auf Zink, eine braune auf Nickelgehalt oder auch auf beide Metalle zugleich hinweisen. — Das in der obigen Weise gefüllte Aluminiumoxydhydrat wird behufs quantitativer Bestimmung zu wiederholten Malen mit heissem Wasser ausgesüsst, darauf sehr gut getrocknet, im bedeckten Tiegel stark und etwas anhaltend gegliht und nach dem Erkalten gewogen. Das Gewicht durch 1,8726 getheilt giebt die entsprechende Menge Aluminiummetalles.

Ammonium chloratum.

(Chloretum ammonicum, Ammoniacum hydrochloratum, s. muriaticum, Sal Ammoniacum. Chlorammonium, Salmiak.)



Mehr oder weniger grosse, concav-convexe, weisse, krystallinisch-körnige, dichte Massen oder Bruchstücke von solchen (Ammonium chloratum sublimatum), oder mehr oder weniger feines, fedrig-krystallinisches Pulver von vollkommen weisser Farbe (Ammonium chloratum v. h. crystallisatum), oder endlich auch zuckerhutförmige, wenig dichte Aggregate solcher Krystalle (Ammonium chloratum in metis). Beim Erhitzen einer kleinen Probe auf Platinblech in dicken weissen Dämpfen sich verflüchtigend, ohne vorher zu schmelzen; in 3—4 Theilen Wasser zu einer Lackmuspapier röthenden Flüssigkeit löslich, woraus Aetzkalklösung starken Ammoniakgeruch entwickelt, und wovon einige Tropfen vielem reinem Wasser zugesetzt, diesem die Eigenschaft ertheilen, beim Zusatze von Höllensteinlösung sofort milchweiss getrübt zu werden.

Charakteristische
Eigenthümlichkeiten.

a. Wärme: man erhitzt etwas davon auf Platinblech oder in einem Platinschälchen über der Gas- oder Weingeistflamme — es muss ohne allen Rückstand verdampfen (der Salmiak in Zuckerhutform hinterlässt gewöhnlich einen salzigen Rückstand aus Kochsalz oder schwefelsaurem Natron oder beiden bestehend), und sich hierbei auch zu keiner Zeit eine Schwärzung (Verkohlung) wahrnehmen lassen, welche auf eine Verunreinigung durch organische Stoffe hinweisen würde.

Prüfung auf
Reinheit.

b. Wasser: man übergiesst in einem Reagireylinder 4—5 Grmm. mit der fünf- bis sechsfachen Menge (20—30 C. C.) destillirten Wassers und schüttelt — es muss ohne allen Rückstand zu einer farblosen Flüssigkeit sich lösen.

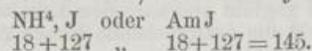
c. Chlorbaryum: eine kleine Probe von der wässrigen Lösung wird mit noch mehr Wasser verdünnt und darauf von dem aufgelösten Baryumsalze zugefügt — es darf bei dem reinen Präparate keine Trübung eintreten.

d. Schwefelwasserstoff: der Ueberrest der wässrigen Lösung wird mit dem gleichen Volum oder mehr guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt — es darf keinerlei Trübung stattfinden, welche auf eine Verunreinigung durch gewisse Metalle (z. B. Zinn, Kupfer, Zink) hinweisen würde. Auch beim Zusatze von etwas Aetzammoniak zu der schwefelwasserstoffhaltigen Mischung darf eine Färbung oder Trübung sich nicht einstellen, welche in diesem Falle Metalle anderer Art (Eisen, Mangan) anzeigen würde.

Der rohe Salmiak des Handels, besonders aber der in Zuckerhutform vorkommende, entspricht den vorstehenden Anforderungen nur unvollständig; je grösser die Abweichungen, desto unreiner ist derselbe. Die arzneiliche Anwendung solchen Salmiaks ist selbstverständlich ganz ausgeschlossen.

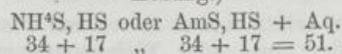
Roher
Salmiak.

Ammonium iodatum.

(Iodetum ammonicum, Ammoniacum hydroiodatum.
Jodammonium, Ammoniumjodür.)Erkennung
und Prüfung.

Ein weisses, mehrentheils aber gelblichweisses, krystallinisches Pulver von schwachem Geruch nach Jod, scharfem, salzigbitteren Geschmack, beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand und unter Entwicklung violetter Dämpfe verschwindend. In Wasser sehr löslich zu einer Flüssigkeit, welche Lackmuspapier röthet, in höchstrectificirten Weingeist getropfelt keine Fällung erfährt, mit etwas Aetzkalilauge versetzt Ammoniakgeruch entwickelt, in Quecksilberchloridlösung einen rothen, in Silberoxydlösung einen gelblichweissen Niederschlag hervorruft. Der letztere Niederschlag verschwindet weder beim Zusatze verdünnter Salpetersäure noch von Salmiakgeist. Die abfiltrirte ammoniakalische Mischung darf bei nachträglichen Zusatze von Salpetersäure bis zur sauren Reaction nur eine unbedeutende Opalisirung erleiden.

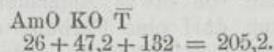
Ammonium sulphydricum solutum.

(Ammonium hydrosulfuratum s. hydrothionicum solutum.
Schwefelammoniumflüssigkeit, wasserstoffschwefeliges Schwefelammonium in Lösung.)Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Farblose, mehrentheils aber gelbliche oder gelb gefärbte Flüssigkeit, riecht nach Ammoniak und gleichzeitig auch mehr oder weniger stark nach Schwefelwasserstoff, entwickelt beim Eintröpfeln in eine verdünnte Säure Schwefelwasserstoffgas und wird gleichzeitig durch Ausscheidung von Schwefel (das gelbliche und noch mehr das gelbe Präparat) weisslich trübe, lässt Gyps- und Bittersalzlösung ungetrübt und hinterlässt beim Verdampfen auf Platinblech und nachherigem stärkerem Erhitzen keinen Rückstand. Wird etwas von dem älteren Präparate in einem Porzellanschälchen im Wasserbade verdunsten gelassen, der trockene Rückstand mit etwas Wasser aufgenommen und etwas Eisenchloridlösung hinzugefügt, so entsteht eine vorübergehende violette Färbung (unterschwefligsaures Salz). In eine verdünnte Lösung von Brechweinstein getropfelt, veranlasst es zunächst eine orangerothe Fällung, welche bei weiterem Zusatze wieder verschwindet.

Ammono-Kali tartaricum.

(Tartaras ammonico-kalicus, Tartarus ammoniatus, Tartaras solubilis ammoniatus. Ammoniak-Weinstein, weinsaures Ammon-Kali.)

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Wasserklare, farblose, säulenförmige Krystalle, gewöhnlich etwas verwittert erscheinend, geben zerrieben ein weisses Pulver, wovon ein wenig auf Platinblech oder in einem dünnen Porzellanschälchen allmählich erhitzt zunächst Ammoniak, durch den Geruch erkennbar, ausgiebt, dann verkohlt unter Auftreten empyreumatischer Dämpfe und Zurücklassung eines

stark alkalischen Rückstandes. Werden etwa 5 Gramme von dem Salze in einen weiten Reagircylinder mit der dreifachen Menge Wassers übergossen und erwärmt, so wird es vollständig gelöst; wird die Lösung weiter bis zum Sieden erhitzt und damit eine Zeit lang fortgefahren, so entweichen ammoniakalische Dämpfe und ein krystallinischer Niederschlag sondert sich ab, besonders reichlich beim Erkalten. Die erkaltete Flüssigkeit wird geprüft mit

a. Chlorbaryum: man giebt etwas von der Lösung des Reagens in einen Reagircylinder, verdünnt mit Wasser und tröpfelt von der Flüssigkeit hinzu — es darf keine Trübung eintreten, oder, wenn solche stattfindet, beim Zusatze weniger Tropfen Salpetersäure wieder verschwinden.

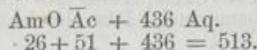
Prüfung.

b. Salpetersaures Silberoxyd: man verfährt wie im Vorhergehenden. Der Erfolg muss derselbe sein.

c. Schwefelwasserstoff: man versetzt den Rest der Lösung, ohne zuvor den Niederschlag abzusondern, mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf auch nach längerer Zeit eine farbige Trübung nicht eintreten.

Ammonum aceticum solutum.

(Acetas ammonicus solutus, Liquor Ammoni acetici, Spiritus *Mindereri*. Essigsäure Ammonflüssigkeit, Minder's Geist.)



Klare, farblose Flüssigkeit von schwachem, faden Geruche, aber ohne allen empyreumatischen Nebengeruch, beim Erwärmen weniger Tropfen auf Platinblech oder in einem Porzellanschälchen ohne Rückstand verdunstend, beim Zusatze von Kalilösung den Geruch nach Ammoniak ausgebend, beim Zusatze von wenig Eisenchloridlösung sich röthend, aber klar bleibend.

Erkennung
und

Specif. Gewicht: 1,031—1,032 bei 15° C. (Ph. Bor., Germ., Austr.);
Gehalt an festem Salze = 15%.

a. Reagenspapiere: blaues Lackmuspapier und gelbes Curcumapapier dürfen dadurch sogleich nicht verändert werden.

Prüfung.

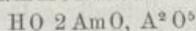
b. Schwefelwasserstoffwasser: beim Vermischen mit gleichviel oder mehr gutem Schwefelwasserstoffwasser darf weder Färbung noch Trübung eintreten, und zwar sowohl unmittelbar als auch bei nachträglicher Ansäuerung der Mischung durch wenig reine Salzsäure.

c. Salpetersaurer Baryt (oder Chlorbaryum) in verdünnter Lösung in etwas von dem Präparat eingetröpfelt darf keine Trübung veranlassen.

d. Salpetersaures Silberoxyd in verdünnter Lösung in etwas von dem Präparate eingetröpfelt, nachdem dieses zuvor mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure versetzt worden, darf keine oder doch nur eine sehr unbedeutende Trübung hervorrufen.

Ammonum arsenicum.

(Arsenius ammonicus. Arsensaures Ammon.)



$$9 + 52 + 115 = 176.$$

Charakteristische Kennzeichen.

Wasserklare, farblose, rhombisch-prismatische Krystalle, zuweilen etwas verwittert erscheinend in Folge entwichenen Ammoniaks, in Wasser reichlich löslich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche, wenn die Krystalle nicht verwittert waren, alkalisch reagirt (Veilchensaft grünt), in Höllesteinlösung einen braunrothen, in ammoniakalischer Bittersalzlösung einen weissen Niederschlag veranlasst. In gutes Schwefelwasserstoffwasser getropfelt, entsteht weder vor noch bei nachträglichem Zusatze von wenig reiner Salzsäure eine Trübung; wird aber letztere saure Mischung erwärmt durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, so tritt allmählig zunächst eine weissliche (Schwefel), dann eine gelbe Trübung (Schwefelarsen) ein.

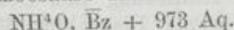
Aqua arsenicalis Bietti.

Eine Auflösung von 1 Gewichtsth. des vorstehenden Salzes in 480 Gewichtstheilen Wasser wird unter dem Namen Solutio s. Aqua arsenicalis Bietti als Arzneimittel angewandt, und ist auch von Ph. Russ. unter dem Namen Ammonium arsenicum solutum aufgenommen. Das Präparat enthält demnach $\frac{1}{736}$ Arsensäure (= $\frac{1}{1120}$ metallisches Arsen) in Auflösung. Um die Richtigkeit dieses Gehalts zu constatiren, wägt man 50 Grmm. davon in einem Becherglase ab, dampft bis auf die Hälfte oder darüber ein, macht mit Aetzammoniak stark alkalisch und versetzt mit ammoniakalischer Bittersalzlösung. Man stellt das Gefäss wohl bedeckt durch 12 Stunden bei Seite, sammelt dann den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere, süsst einige Male mit verdünntem Salmiakgeist (1:3) aus, trocknet längere Zeit bei der Temperatur des siedenden Wassers und wägt, das äussere Filter als Tara benutzend. Das Gewicht muss sehr nahe 11 Centigramme betragen (vgl. S. 13).

Ammonum benzoicum solutum.

(Benzoas ammonicus solutus, Liquor Ammonii benzoici.)

Benzoësaure Ammonflüssigkeit.)



$$26 + 113 + 973 = 1112.$$

Erkennung und Prüfung.

Klare, farblose oder wenig bräunlich gefärbte (wenn, je nach der Vorschrift, mit brenzöligem kohlensauren Ammon oder brenzölicher Benzoësaure bereitet) Flüssigkeit*), wovon einige Tropfen auf Platinblech erwärmt und allmählig bis zum Glühen erhitzt ohne Rückstand verschwinden; entwickelt mit Kalilösung versetzt und erwärmt den Geruch nach Ammoniak, giebt beim Zusatze von etwas Chlorwasserstoffsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag (Benzoësaure), welcher, wenn die Mischung mit Aether versetzt und geschüttelt wird, verschwindet. Wird etwas von dem Liquor mit mehr Wasser verdünnt, darauf Eisenchloridlösung, welche keine freie Säure enthält, hinzugetropfelt, so entsteht ein voluminöser blässröthlich gelber Niederschlag.

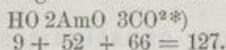
Specif. Gewicht: 1,040—1,045 und enthält in solchem Falle nahezu $\frac{1}{8}$ festes Salz in Auflösung.

Schwefelwasserstoffwasser und Kalkwasser: Etwas von dem Präparate mit gleichviel oder mehr gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt darf keinerlei Trübung erleiden und eine solche auch bei nachherigem Zusatze von Kalkwasser nicht entstehen. Das letztere würde bei sonstiger Reinheit auf Kleesäure hinweisen.

*) Ph. Russ., welche von den neueren Pharmakopöen allein das Präparat aufgenommen hat, schreibt reines kohlensaures Ammon vor.

Ammonum carbonicum.

(Ammonium carbonicum sublimatum, Sequicarbonas ammoniacus, Sal Cornu Cervi depuratus. Anderthalb-kohlensaures Ammon, gereinigtes Hirschhornsalz.)



Weisse, durchscheinende, krystallinisch-strahlige dichte Massen von starkem ammoniakalischem Geruche, ohne empyreumatischen Nebengeruch, beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand flüchtig, dabei auch nicht schmelzend und sich nicht färbend.

Erkennung
und
Prüfung.

a. Wasser: man übergiesst in einem passenden Glase etwa 8 Grmm. von dem vorher zerriebenen Salze mit der 5fachen Menge (40 C. C.) Wassers und schüttelt — die Lösung muss vollständig vor sich gehen, gegenfalls ist das Präparat schon zum Theile in zweifach-kohlensaures Salz übergegangen.

b. Salpetersaures Silberoxyd: zu einem Theile von der vorhergehenden Lösung setzt man zunächst von der Lösung des Silbersalzes und darauf allmählig reine Salpetersäure bis zur sauren Reaction — es muss alles klar bleiben. Eine dauernde weisse Trübung würde auf Salmiak, eine allmählig schwärzlich werdende Trübung auf unterschwefligsaures Salz (so z. B. wenn zur Bereitung schwefelsaures Ammon benutzt wurde) hinweisen.

c. Salpetersaurer Baryt oder Chlorbaryum: eine kleine Probe von der wässerigen Lösung wird behutsam mit reiner Salpetersäure oder Salzsäure sauer gemacht und darauf von der Lösung des Baryumsalzes hinzugefügt — es darf keine Trübung eintreten.

d. Schwefelwasserstoff: der Ueberrest von der wässerigen Lösung wird in zwei Portionen getheilt und die eine Probe ohne vorgängige Ansäuerung, die andere nach vorgängiger Ansäuerung durch reine Salzsäure mit gutem Schwefelwasserstoffwasser versetzt — es darf in keinem Falle eine Reaction eintreten.

*) Das aus wässriger Lösung auskrystallisirte Salz enthält ausserdem 2 Aeq. Krystallwasser.

Eine Lösung des sublimirten Salzes in 5 Th. Wasser (Liquor Ammonii s. Ammoniaci carbonici Ph. Bor. ed. VI, Ammonium carbonicum solutum Ph. Germ. und Russ.) ist officinell. Das spec. Gew. ist 1,070 bis 1,075. Das Verhalten gegen Reagentien muss mit den vorhergehenden Angaben übereinstimmen.

Liquor
Ammon.
carbon.

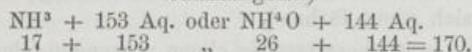
Ammonum carbonicum pyrooleosum (Sal Cornu Cervi) unterscheidet sich von dem vorhergehenden Salze nur durch einen Gehalt an ätherischem Thieröle, dadurch bedingte mehr oder weniger bräunlich-gelbliche Farbe und eigenthümlichen empyreumatischen Geruch. — Das unmittelbar durch Sublimation gewonnene Präparat soll zuweilen durch einen Gehalt an giftigem Cyanammonium verunreinigt sein. Um erforderlichen Falles solche Verunreinigung zu ermitteln, löst man mehrere Gramme von dem Salze in der 5fachen Menge Wasser auf, fügt zunächst etwas officinelle Eisenchloridlösung hinzu, darauf nach vorgängigem behutsamen Schütteln allmählig Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction — bei Anwesenheit von Cyanammonium erscheint die saure Mischung grünlich-blau gefärbt und allmählig sondert sich ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) daraus ab. Oder man übergiesst in einem Porzellanschälchen etwas von dem zuvor fein zerriebenen Salze mit gelber Schwefelammoniumflüssigkeit, lässt bei der Temperatur des kochenden Wassers vollständig eintrocknen, nimmt den geringen Rückstand

Ammonum
carbon. pyro-
oleosum.

mit wenig Wasser auf und giebt einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu — wenn Cyanammonium vorhanden gewesen war, so ist dieses in Rhodanammonium übergeführt worden, und es entsteht in letzter Instanz eine dauernde rothe Färbung (Eisenrhodanid), welche auch bei nachherigem Zusatze einiger Tropfen Salzsäure nicht verschwindet.

Ammonum causticum solutum.

(Ammoniacum causticum solutum, Liquor Ammonii s. Ammoniaci caustici, Ammonia soluta. Aetzammoniakflüssigkeit, Salmiakgeist.)



Charakteristische Kennzeichen.

Klare, farblose, nicht entzündliche Flüssigkeit von höchst durchdringendem Geruche nach Ammoniak.

Specif. Gewicht = 0,960 bei 15° C. enthält 10% Ammoniak.

Hiermit stimmen Ph. Austr., Germ., Helv., Russ. und Brit. überein, die Ph. Gall. dagegen schreibt ein spec. Gewicht = 0,92 (= 21% Ammoniak) vor. Der Liquor Ammoniae fortior Ph. Brit. ist eine gesättigte Lösung, enthält nahehin 32% Ammoniak (spec. Gew. = 0,891).

Prüfung auf Reinheit.

a. Wärme: man lässt etwas in einem Platin-, Silber- oder Gläschälchen verdunsten — es darf nicht der geringste Rückstand verbleiben.

b. Kalkwasser: man vermischt in einem Reagirglase einen Theil mit gleichviel Kalkwasser — es darf keine Trübung eintreten, welche auf übermässigen Gehalt an Kohlensäure hinweisen würde.

c. Salpetersäure: man versetzt in einem Becherglase 20—30 Grmm. zunächst mit gleichviel reinem Wasser und dann mit offic. reiner Salpetersäure in geringem Ueberschuss — die Mischung darf keinen empyreumatischen Geruch wahrnehmen lassen und muss, im Wasserbade eintrocknen gelassen, einen rein weissen salzigen Rückstand hinterlassen. Färbt sich dagegen die Flüssigkeit während des Verdunstens mehr oder weniger röthlich und hinterlässt einen ebenso gefärbten Rückstand, so weist dies auf einen Gehalt an Pyrrhol (einem Gemengtheil des Thiertheers) hin.

d. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt (oder Chlorbaryum): man nimmt den im Vorhergehenden gewonnenen weissen, salzigen Rückstand mit reinem Wasser auf, giebt noch einige Tropfen Salpetersäure hinzu und tröpfelt davon in verdünnte Lösungen der genannten Reagentien — in keinem Falle darf bei vollkommener Reinheit eine Trübung eintreten, welche bei ersterem Reagens auf einen Gehalt an Chlor (möglicher Weise auch Cyan, vgl. S. 71), bei dem zweiten auf Schwefelsäure hinweisen würde.

e. Schwefelwasserstoff: man versetzt den übrigen Theil von der Lösung des salpetersauren Salzes mit dem mehrfachen Volum guten Schwefelwasserstoffwassers — es darf weder unmittelbar, noch bei nachherigem Zusatze von etwas desselben Salmiakgeistes bis zur Abstumpfung aller Säure irgend eine Trübung eintreten. Gegenfalls ist das Präparat metallhaltig.

f. Schwefelsäure: man versetzt in einem Becherglase etwa 30 Grmm. von dem Präparate mit offic. verdünnter reiner Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaction — die Mischung darf auch hier keinerlei empyreumatischen Geruch wahrnehmen lassen. Man macht die Mischung durch

weiteren Zusatz von Ammoniak etwas alkalisch, lässt eintrocknen, bringt dann den salzigen Rückstand in eine Platinschaale und erhitzt diese über der Weingeist- oder Gaslampe bis zum Schmelzen des Inhalts und Auftreten weisser Dämpfe — es darf zu keinem Zeitpunkte eine dunkle Färbung der Masse eintreten, was auf eine Verunreinigung des Ammoniaks mit pyrogenen Aminbasen hinweisen würde.

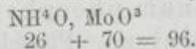
Für die technische Verwendung ist Salmiakgeist von absoluter Reinheit nicht immer erforderlich, daher der Salmiakgeist des Handels auch selten den vorstehenden Anforderungen entspricht. Derselbe ist mehrentheils durch geringe Mengen empyreumatischer Producte und mineralischer Salze (aus dem zur Absorption des Ammoniakgases verwendeten gemeinen Wasser abstammend) verunreinigt und kann wohl auch blei- und kupferhaltig sein, wenn bei dessen Darstellung Blei- und Kupfergeräthe in Anwendung gekommen. Die relative Reinheit ergibt sich übrigens hinreichend aus dem geringeren oder grösseren Betrage der durch die im Vorstehenden genannten Reagentien veranlassten Reactionen. Im Handel kommt ausserdem auch Salmiakgeist von verschiedener Stärke, d. h. von verschiedenem Gehalt an Ammoniak, vor, was zunächst durch das verschiedene specif. Gewicht erkannt und unterschieden werden kann, denn je niedriger das spec. Gewicht, desto höher der Ammoniakgehalt. Salmiakgeist, dessen spec. Gew. = 0,960, enthält 10%, dessen spec. Gew. = 0,920, enthält 20% und dessen spec. Gew. = 0,910, enthält 25% reines Ammoniak. Diese Verhältnisse zwischen spec. Gew. und Ammoniakgehalt gelten aber nur für eine bestimmte Temperatur (+ 15° C.) und bei Abwesenheit fremder Eimmengungen, welche auf das specif. Gew. einen Einfluss ausüben. Um aber auch unbeschadet dieser letzteren Verhältnisse auf chemischem Wege den Ammoniakgehalt irgend eines fraglichen Salmiakgeistes zu ermitteln, verfährt man am kürzesten folgendermaassen: man giebt in ein Becherglas genau 30 Grmm. (oder 27 C. C.) offic. verdünnte reine Schwefelsäure (deren spec. Gew. bei 15° C. möglichst wenig von 1,115 abweicht) oder an deren Stelle 100 C. C. einer Kleesäurelösung, welche in 1000 C. C. 63 Grmm. reine krystallisirte Kleesäure enthält und fügt dazu unter Umrühren mit einem Glasstäbe von einer abgewogenen oder abgemessenen Menge des fraglichen Salmiakgeistes allmählig hinzu, bis alle saure Reaction der Säure verschwunden, d. h. bis Lackmuspapier beim Betupfen mit dem Rührstabe nicht mehr geröthet wird. Man bestimmt dann, wieviel von dem Salmiakgeiste zur Erreichung dieses Zweckes verbraucht worden, berechnet 17 Decigrmm. (= 1,7 Grmm.) als dessen Gehalt an Ammoniak und hiervon ausgehend den procentischen Gehalt des betreffenden Präparats. Hätte man also zur Neutralisation von 30 Grmm. der verdünnten Schwefelsäure oder von 100 C. C. der Kleesäurelösung 17 Grmm. oder 170 Decigramme von dem Salmiakgeiste verbraucht (was bei dem offic. Präparate der Fall sein würde), so ist die Rechnung: 170:17 = 100:10.

Roher
Salmiak-
geist.

Ermittlung
des Gehalts.

Ammonum molybdaenicum.

(Molybdaenas ammonicus. Molybdänsaures Ammon.)



Grössere, prismatische oder kleine, nadelförmige Krystalle oder krystallinisches Pulver (wenn durch Fällung mittelst Weingeist gewonnen) von weisser Farbe, zuweilen mit einem Stich in's Bläuliche. Beim Erhitzen auf Platinblech nicht schmelzend, Ammoniak ausgebend und sich bräunlichgelb färbend; geschieht die Erhitzung in einem Reagireylinder, so färbt es sich bläulichgrün. In Wasser löslich zu einer Flüssigkeit, welche beim Zusatze von wenig Chlorwasserstoffsäure sich weiss trübt, durch etwas mehr von der Säure aber wieder klar wird und nun beim Zusatze weniger Tropfen Schwefelwasserstoffwassers und Schütteln sich blau färbt, bei weiterem Zusatze aber braun gefällt wird. Die vom Niederschlage ab-

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

filtrirte Flüssigkeit erscheint grün gefärbt. Gallustinctur färbt die Lösung braunroth.

Prüfung.

Das molybdänsaure Ammon wird fast ausschliesslich als Reagens auf Phosphorsäure benutzt; zu diesem Behufe muss es aber selbst phosphorsäurefrei sein, was mit dem auf dem Wege des Handels bezogenen Präparate nicht immer der Fall ist, da zu dessen Bereitung mehrentheils das phosphorsäurehaltige Gelbbleierz (molybdänsaures Bleioxyd) benutzt wird. Behufs der Prüfung löst man etwas davon in wenig Wasser auf, fügt Chlorwasserstoffsäure hinzu bis zum Wiederverschwinden der anfangs entstehenden weissen Trübung und erwärmt — die Flüssigkeit darf keine gelbe Färbung annehmen und noch weniger ein gelber Niederschlag sich einstellen, was unzweifelhaft auf die Anwesenheit von Phosphorsäure (oder Arsensäure) hinweisen würde.

Ammonum nitricum.

(Nitras ammonicus, Nitrum flammans. Salpetersaures Ammon, flammender Salpeter.)



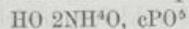
Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, prismatische Krystalle von feuchtem Ansehen, oder faserige dichte Masse, wenn vorgängig geschmolzen und dann erkalten gelassen; geruchlos, von scharfem, bittersalzigen Geschmack. Auf Platinblech rasch erhitzt, schmelzend, weissen Dampf ausgebend und mit gelber Flamme verpuffend. Behutsam erhitzt, kommt es bei nahehin 200° C. in Fluss und zerfällt zwischen 230 und 250° C. in Wasser und Stickoxydulgas. In Wasser unter starker Abkühlung (um 14° C. bei 1 Salz auf 4 Wasser, um 25° C. bei gleichen Theilen Salz und Wasser) löslich zu einer neutralen oder fast neutralen Flüssigkeit, woraus Kalilösung Ammoniak entwickelt, und wovon wenige Tropfen zu einer concentrirten Eisenvitriollösung zugefügt bei nachherigem Hinzugeben von reiner concentrirter Schwefelsäure die bekannte Reaction auf Salpetersäure veranlassen. Auch in höchstrectificirtem Weingeiste ist es sehr löslich, daher auch die concentrirte wässrige Lösung durch erstere keine Trübung erleiden darf.

Das salpetersaure Ammon wird unter anderem auch zur Darstellung von Stickoxydulgas (Lustgas) benutzt. Soll aber dieses letztere zu Einathmungsversuchen dienen, so muss das zu dessen Gewinnung zu verwendende Salz durchaus frei sein von Chlor und Schwefelsäure, was am besten mittelst Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Baryt, durch welche die verdünnte Lösung des Salzes nicht im mindesten getrübt werden darf, ermittelt werden kann. — Bei Verwendung zur Hervorbringung einer starken Abkühlung ist aber eine absolute Reinheit nicht erforderlich.

Ammonum phosphoricum.

(Phosphas ammonicus. Phosphorsaures Ammon.)



$$9 + 52 + 71 = 132.$$

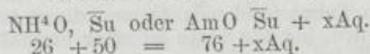
Charakteristische Kennzeichen.

Farblose, wasserklare oder bereits durch Verlust von Ammon verwitterte Krystalle oder Krystallmehl; beim Erhitzen Ammoniak ausgebend, im Wasser löslich zu einer Flüssigkeit, welche alkalisch, neutral oder wohl auch sauer reagiren kann, je nachdem das Salz mehr oder weniger Ammoniak durch Verdunsten verloren hat. Durch Kochen erlangt die Lösung jedenfalls eine saure Reaction. Eine verdünnte Lösung von Höllenstein bringt darin entweder sogleich oder beim Zutropfen von verdünntem Salmiakgeist eine gelbe Fällung hervor, welche durch über-

schüssiges Ammoniak und ebenso auch durch freie Salpetersäure verschwindet. Dagegen darf die mit etwas reiner Salzsäure angesäuerte Lösung durch Schwefelwasserstoff weder bald noch beim Erwärmen getrübt oder gefällt werden, ebenso auch nicht durch Chlorbaryumlösung. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es zunächst, giebt Ammoniak aus, dann dicke Dämpfe von Phosphorsäure und hinter bei fortgesetztem Glühen keinen Rückstand. Das Gegentheil würde auf Natrongehalt hinweisen, welcher letztere erforderlichen Falls noch näher in der S. 41 beschriebenen Weise constatirt werden kann.

Ammonum succinicum solutum.

(Succinas ammonicus pyrooleosus solutus, Liquor Ammonii succinici off., Spiritus Cornu Cervi succinatus. Gelöstes bernsteinsaures Ammon, brenzölige bernsteinsaure Ammonflüssigkeit, bernsteinsaurer Hirschhorngeist.)



Klare, gelbbraunlich gefärbte (in Folge des Gehalts an empyreumatischem Oele), neutrale Flüssigkeit, gleichzeitig nach ätherischem Thier- und Bernsteinöle riechend, entwickelt mit Kalilauge versetzt den Geruch nach Ammoniak, giebt beim Zusatze von wenig Salzsäure keinen voluminösen krystallinischen Niederschlag (Unterschied von der benzoësauren Ammonflüssigkeit); Eisenchloridlösung, welche keine überschüssige Säure enthält, veranlasst einen voluminösen braunrothen Niederschlag.

Erkennung
und

Spec. Gewicht: 1,050—1,054 bei 15° C., somit 13—14 % trockenes Salz enthaltend.

Ph. Germ., Helv., Russ. stimmen hiermit überein, das Präparat der Ph. Austr. (Ed. V.) soll ein spec. Gew. = 1,08 zeigen, somit nahe an 20 % festes Salz enthalten.

a. Wärme: man lässt einige Tropfen auf Platinblech verdunsten und erhitzt allmähig bis zum Glühen — es darf nur ein geringer kohligter Anflug sich bilden, welcher bei weiterem Glühen endlich auch vollständig verschwindet. Ein aufgeblähter kohligter oder ein unverbrennlicher Rückstand würde fremde, nicht flüchtige Einnengungen verrathen. Weingeist auf den etwaigen Rückstand getropft und entzündet, brennt mit grüner Flamme, wenn darin Borsäure enthalten.

Prüfung.

b. Eisenchloridlösung oder schwefelsaure Eisenoxydlösung: man giebt in ein Reagirglas etwas von dem zu prüfenden Präparate, verdünnt mit gleichviel oder mehr Wasser und tröpfelt dazu von der verdünnten Lösung des einen oder des andern der genannten Reagentien (welche keine überschüssige Säure enthalten dürfen) so lange, als noch Fällung stattfindet, und etwas darüber und filtrirt — das Filtrat darf nicht röthlich gefärbt (Essigsäure) erscheinen, noch darf es nach dem Zusatze von Aetzammoniakflüssigkeit in geringem Ueberschuss und nochmaligem Filtriren durch Schwefelwasserstoffwasser oder einige Tropfen Schwefelammoniumflüssigkeit grünlich schwarz gefärbt oder gefällt werden, was auf das Vorhandensein einer nicht flüchtigen organischen Säure (Wein-, Citron-, Aepfelsäure) hinweisen würde.

c. Kalkwasser: man tröpfelt etwas von dem Präparat in Kalkwasser — es darf keine Trübung eintreten. Eine Trübung, welche beim Zusatze von Essigsäure nicht verschwindet, deutet auf Kleesäure.

d. Gelbes Blutlaugensalz: man macht eine Probe von dem Präparate durch einige Tropfen verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure schwach sauer und giebt dann einige Tropfen von dem gelösten Reagens hinzu — es darf keine Röthung (Kupfer) eintreten.

e. Höllestein- und Chlorbaryumlösung: man verdünnt eine Probe von dem Präparate mit reinem Wasser, fügt einige Tropfen reine Salpetersäure hinzu, vertheilt in zwei Reagircylinder und prüft die eine Portion mit dem einen, die andere mit dem andern der genannten Reagentien — in keinem Falle darf augenblicklich eine Trübung entstehen.

*Ammonum
valerianicum.*

Die Ph. Gall. (Codex medicamentarius) hat unter den officinellen Arzneimitteln auch das baldriansaure Ammon (Valerianate ou Valérate d'Ammoniaque; Valeras ammonicus, Ammonum valerianicum) = $\text{NH}^4\text{O}, \bar{\text{V}}$ aufgenommen. Behufs der Darstellung soll eine beliebige Menge einfach gewässerter Baldriansäure in einer Porcellanschale abgewogen, letztere mit einer tubulirten Glasglocke bedeckt und durch den Tubus trockenes Ammoniakgas innerhalb dieser letztern einströmen gelassen werden, bis alle Säure zu einer krystallinischen Masse erstarrt ist, welche dann schnell in ein wohl zu verschliessendes Gefäss gebracht wird. — Es stellt also gewonnen eine aus feinen federartigen Krystallen bestehende weisse Masse dar, riecht stark nach Baldriansäure und gleichzeitig nach Ammoniak, ist in Weingeist und Wasser sehr reichlich löslich, zerfliesst sogar an der Luft, und in der Wärme vollständig flüchtig. Die wässerige Lösung wird durch eine Auflösung von essigsaurem Baryt nicht gefällt.

Amygdalinum.

$\text{C}^{40}\text{H}^{27}\text{NO}^{22} = 457.$

*Characteri-
stische Kenn-
zeichen.*

Kleine weisse perlmutterglänzende Schüppchen, wenn aus starkem Weingeist auskrystallisirt und somit wasserfrei, oder kleine farblose, durchsichtige prismatische Krystalle, wenn aus wässriger Lösung auskrystallisirt und in solchem Falle 6 Aequiv. Wasser (= $10\frac{1}{2}\%$) enthaltend. Beim Auskrystallisiren aus der Lösung in schwachem Weingeist nimmt es nur 4 Aequiv. Wasser (= $7\frac{1}{3}\%$) auf. Dieses Wasser giebt es vollständig ab, wenn es längere Zeit bei einer Temperatur innerhalb $100\text{—}120^\circ\text{C}$. erwärmt wird. Es ist geruchlos oder riecht schwach nach ranzigem Oele in Folge nicht vollständiger Entfernung anhängenden fetten Oels. Auf Platinblech über der Weingeistlampe behutsam erwärmt, schmilzt es zunächst, bräunt sich dann, entwickelt weisse Dämpfe von bittermandelölähnlichem Geruche und verbrennt endlich ohne allen Rückstand. Mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst es sich beim Schütteln mit purpurrother Farbe auf; mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Manganhyperoxyd erwärmt, giebt es ätherisches Mandelöl aus, welches durch den Geruch erkennbar. Beim Erwärmen mit Lösungen von ätzenden fixen Alkalien giebt es Ammoniak aus und geht in Amygdalinsäure über. In kaltem Wasser reichlich (1:15) löslich zu einer neutralen Flüssigkeit von bitterm Geschmack, ohne Geruch, aber beim Zusatze einer geruchlosen Emulsion von süssen Mandeln sehr bald den Geruch nach ätherischem Mandelöle entwickelnd. In heissem rectificirten Weingeiste reichlich (1:12) in kaltem und ebenso auch in starkem Weingeiste viel weniger, in Aether gar nicht löslich.

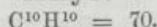
a. Wasser: man übergiesst in einem Reagircylinder $\frac{1}{2}$ —1 Grmm. mit der 15fachen Menge destillirten Wassers und erwärmt durch Ein-

tauchen des Cylinders in heisses Wasser — die Lösung muss vollständig geschehen und daraus beim Erkalten sich nichts abscheiden.

b. Salpetersäure: man lässt die vorhergehende Lösung in einem Becherglase eintrocknen, giebt zu dem trockenen Rückstande das 10fache Gewicht vom angewandten Amygdalin an reiner Salpetersäure von 1,35 bis 1,40 spec. Gew., erwärmt behutsam, bis nur noch wenig gelbe Dämpfe aufsteigen, lässt dann erkalten und verdünnt mit wenigem Wasser — die Flüssigkeit darf kaum gefärbt erscheinen, auch bei weiterem Verdünnen mit einer Auflösung von essigsauerm Natron eine tiefgelbe Farbe nicht annehmen. — Findet das Gegentheil statt, d. h. erscheint die etwas verdünnte Flüssigkeit citrongelb gefärbt und nimmt die Färbung bei weiterer starker Verdünnung mit einer wässerigen Lösung von essigsauerm Natron an Tiefe zu, so weist solche Erscheinung auf eine Verfälschung mit Salicin hin, welches letztere bei der beschriebenen Behandlung mit Salpetersäure die Bildung von Pikrinsäure veranlasst. Weisses wollenes Garn mit der zuletzt erwähnten gelben Flüssigkeit eine Zeitlang digerirt, nimmt ebenfalls eine gelbe Färbung an, welche durch Wasser nicht hinweg genommen wird (weiterer Nachweis von erzeugter Pikrinsäure, mithin von vorhandenem Salicin).

Prüfung
auf Salicin-
gehalt.

Amylen.



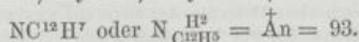
Es sind von diesem Körper mehrere polymere Modificationen bekannt, von denen aber nur diejenige als anästhesirendes Mittel arzneilich anwendbar ist, welche sich wie nachstehend verhält.

Klare, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht angenehmem Geruche, leicht entzündlich, mit weissem Lichte verbrennend, mit Wasser nicht mischbar, demselben auch keine saure Reaction ertheilend. Auf Wasser geträpelt und angezündet, nach dem Verlöschen das Wasser ohne Salzsäuregehalt zurücklassend. Das spec. Gew. darf nicht 0,7 bei + 12° C. erreichen, der Siedpunkt 40° C. nicht übersteigen.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen
arzneilichen
Amylens.

Die übrigen Arten entstehen gleichzeitig mit den vorhergehenden beim Erhitzen von Amylalkohol mit einem Uebermaasse von Chlorzink durch Condensation von 2, 3 und 4 Moleculen einfachen Amylens ($C^{10}H^{10}$) zu einem einzigen Molecul, daher die Namen Diamylen (auch Paramylen) = $C^{20}H^{20}$, Triamylen (auch Metamylen) = $C^{30}H^{30}$ und Tetramylen = $C^{40}H^{40}$. Das erstere siedet bei 165° C., das zweite bei 245° C., das dritte zwischen 390° und 400° (Bauer).

Anilinum. (Anilin, Kyanol, Krystallin, Benzidam, Phenylamin.)



Farblose, mehrentheils aber etwas bräunlich gefärbte ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem nicht angenehmem Geruche; in Wasser geträpelt, darin langsam untersinkend (spec. Gew. 1,02 bei 16° C.) und nur sehr wenig löslich, demselben eine sehr schwache alkalische Reaction ertheilend, und beim Zuträpfeln von verdünnter Salzsäure sich vollständig lösend (Abwesenheit von neutralen öligen Beimengungen). Wird zu letzter Lösung von einer wässerigen Lösung von Chlorkalk allmählig zugesetzt, so nimmt die Mischung eine violette Färbung an. — Wird zu etwas von der salzsauren Lösung in einem Reagirglase zunächst ein Minimum Salpetersäure gegeben

Erkennung
und

Prüfung.

und darauf rein concentrirte Schwefelsäure behutsam einfließen gelassen, so zeigt sich an der Scheidegrenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten eine prachtvolle violettrothe Färbung. Bei Anwendung eines Tropfen aufgelösten chlorsauren Kalis, anstatt Salpetersäure oder Salpeters, erscheint die Färbung blau. Wird etwas Anilin in dreifach gewässerte reine Schwefelsäure (concentrirte Schwefelsäure, welche mit dem dritten Theile ihres Gewichts Wassers verdünnt ist) getropft, so gesteht es zunächst zu einer weissen krystallinischen Masse, welche beim Umschütteln sich löst, beim Hinzufügen eines Tropfens aufgelösten chromsauren Kalis färbt sich die Mischung allmählig prachtvoll violett und behält auch beim Verdünnen mit Wasser diese Farbe längere Zeit bei. Wird Anilin oder ein Anilinsalz in einem Uebermaasse von offic. verdünnter Schwefelsäure gelöst und zu dieser Lösung ein wenig braunes Bleihyperoxyd zugegeben, so färbt sich das Gemisch augenblicklich tiefgrün und ertheilt auch solche Farbe vielem Wasser (ein schneller Uebergang der grünen Farbe in rosa weist auf die Anwesenheit von Toluidin hin).

Siedpunkt: zwischen 180 und 185° C. Ein höherer Siedpunkt verräth ebenfalls Toluidingehalt, dessen Siedpunkt zwischen 198 und 200° C. liegt.

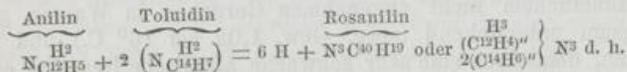
Anilinsalze.

Die Verbindungen des Anilins mit Säuren, die Anilinsalze sind mehrtheils leicht krystallisirbar (worauf sich auch der Name Krystallin bezieht), in Wasser reichlich löslich, weniger in Weingeist und noch viel weniger in Aether. Die wässrige Lösung schmeckt nicht bitter, wird durch Chlorkalklösung gebläuet. Sie verhalten sich gegen concentrirte Schwefelsäure und chromsaures Kali, Spuren von Salpetersäuresalzen und Chlorsäuresalzen wie im Vorhergehenden von reinem Anilin angegeben. Mit Aetzkalklösung übergossen, lassen sie sogleich den eigenthümlichen Anilingeruch wahrnehmen. Aether mit dem alkalischen Gemenge geschüttelt, nimmt das freigemachte Anilin daraus auf und hinterlässt es beim Verdunsten an der Luft in Gestalt öliger Tropfen.

Anilinöl.

Das im Handel unter dem Namen Anilinöl vorkommende Fabrikat, welches technisch zur Erzeugung der sogenannten Anilinfarbstoffe benutzt wird, ist kein reines Anilin. Es kann neutrales Oel beigemischt enthalten, was sich aber schon durch die unvollständige Löslichkeit in verdünnten Säuren kund giebt. Ausserdem enthält es stets mehr oder weniger von homologen höheren Aminen, so besonders Benzylamin oder Toluidin ($\text{NC}_6\text{H}_7 = \overset{\text{H}^2}{\text{To}}$), dessen Gegenwart darin sogar für die Erzeugung gewisser Farbgründlagen (so besonders des Rosanilins*) unerlässlich ist, und Tolnylamin oder Cumidin ($\text{NC}_8\text{H}_9 = \overset{\text{H}^2}{\text{Cu}}$). Das Toluidin erkennt man am schnellsten durch die oben erwähnte Probe mit verdünnter Schwefelsäure und braunem Bleihyperoxyd.

*) Das Rosanilin, eine der wichtigsten dieser Farbgründlagen, ist ein Triamin, d. h. ein Dreifach-Ammoniak, von dessen 9 Wasserstoffmoleculen 2 durch 1 zweiwerthiges Molecul Phenylen (C_6H_5) und 4 durch zwei Moleculen des ebenfalls zweiwerthigen Benzylens (C_6H_5) substituiert sind, demnach entstanden durch wechselseitige Vereinigung von 1 Molecul Anilin und 2 Moleculen Toluidin unter Austritte von 6 Moleculen Wasserstoff, gemäss nachstehender Gleichung:



Phenylen-Dibenzyl-Triamin. Das reine Rosanilin ist an und für sich farblos und giebt in Verbindung mit 2 HO ein in farblosen Nadeln oder Tafeln krystallisirendes Hydrat. Es ist in Wasser wenig, etwas mehr in Weingeist löslich, nicht in Aether, geht mit Säuren Verbindungen ein, welche sehr beständig und durch prachtvolle Färbung ausgezeichnet sind, so ist z. B. das sogenannte Fuchsin einfach-salzsaures Rosanilin. Nicht minder ist letzteres der Fall mit den Triaminen, welche aus dem Rosanilin durch Substitution des darin ent-

haltenen typischen Wasserstoffs durch verschiedene andere Hydrocarbyle entstehen; so ist z. B. die Grundlage des Hofmann'schen Violetts dreifach äthylirtes Rosanilin, d. h. Rosanilin, dessen 3 Molecüle typischen Wasserstoffs durch 3 Molecüle Aethyl (C_2H_5) substituirt sind, die Grundlage des Anilinblaus ist dreifachphenylirtes Rosanilin u. s. w.

Die Anilinfarbstoffe, unter denen wesentlich die verschiedenen Sorten Anilinroths (Fuchsin, Magenta-, Solferinoroth, Azalein), Anilinvioletts oder Anilinpurpurs (Mauvein, Tyretin, Phenamin, Indisin, Violin, Violet imperial), Anilinblaus (Mühlhäuserblau, Lyonerblau, Pariserblau, Azulin), Anilingrüns (Emeraldin, Hirzel'sgrün, Tilleman'sgrün), Anilingelbes (Chrysanilin), unter welchem Namen jedoch zuweilen auch pikrinsaures Natron vorkommt (vgl. S. 42), und Anilinoranges hervorzuheben sind, entstehen aus dem Anilinöl oder dessen Derivatn unter Austritte von Wasserstoff durch Einwirkung oxydirender Agentien. Das hierzu benutzte oxydirende Agens ist aber sehr häufig Arsensäure, wovon und von der entstandenen arsenigen Säure fast immer grössere oder geringere Spuren in den farbigen Producten zurückbleiben und in solchem Falle deren Verwendung zum Färben von Likören, Conditorwaaren, Kinderspielzeug u. dgl. ausschliessen. Weil aber solche höchst gefährliche Verunreinigung sich nicht selten auch in Anilinfarben vorfindet, welche im Handel als giftfrei ausgegeben werden, so ist es jedenfalls unerlässlich, letztere vor der Verwendung in der erwähnten Art einer genauen Prüfung nach dieser Richtung hin zu unterwerfen. Solche Prüfung kann, wie nachstehend angegeben, vorgenommen werden.

Anilin-
Farbstoffe.

Man übergiesst in einem schmalen Reagireylinder etwa 1 Decigrmm. von dem Präparate mit 10 Grmm. officineller reiner Salzsäure, schüttelt, um die Auflösung zu befördern, giebt dann einen Streifen blanken Kupferblechs von solcher Länge, dass derselbe ganz von der Flüssigkeit bedeckt wird, hinzu, lässt den Cylinder durch 20—30 Minuten in siedendem Wasser tauchen, giesst dann ab und spült den Blechstreifen mit Wasser ab. Bei Abwesenheit von Arsen erscheint die Oberfläche des Kupferblechs unverändert, bei Anwesenheit von Arsen zeigt sich dieselbe schwarzgrauartig angelauten durch Bildung eines Ueberzugs von Arsenkupfer.

Deren
Prüfung auf
Arsengehalt.

Anstatt eines Kupferblechstreifen kann bei dem eben beschriebenen Versuche auch ein überkupfelter Streifen Platinblechs benutzt werden (man erhält solchen leicht, indem man das Platinblech, nachdem es an einem Ende durchstochen worden, an einen dünnen Eisendrath anhäkelt, darauf in einem Reagireylinder in eine schwach angesäuerte, stark verdünnte Lösung von Kupferchlorid [salzsaures Kupferoxyd] einsetzt, so dass diese den Platinstreifen nur sehr wenig überragt, und darin die Nacht über verharren lässt). Verfährt man mit dem überkupferten Platinblech in der oben angegebenen Weise, so überzieht es sich bei Gegenwart von arseniger oder Arsensäure in der fraglichen salzsauren Flüssigkeit mit grauschwarzem Arsenkupfer. Wird hierauf das Blech in einem kleinen Destillirkolben (S. 38, Fig. 9) mit einem Gemische aus gleichen Volumtheilen Kupferchloridlösung (durch Digestion von 1 Th. reinem Kupferoxyd mit 4 Th. reiner offic. Salzsäure und nachherigen Zusatz von soviel Wasser, dass das Gewicht des Ganzen 10 Th. betrage, gewonnen) und dreifach-gewässert Schwefelsäure (3 Th. reine conc. Schwefelsäure mit 1 Th. Wasser verdünnt) übergossen, davon in der a. a. O. beschriebenen Weise naehin der dritte Theil abdestillirt und das Destillat dann mit dem doppelten Volum guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt (man kann auch von vornherein etwas Schwefelwasserstoffwasser in den Recipienten geben), so färbt es sich gelb, und allmählig entsteht ein flockiger gelber Niederschlag (Schwefelarsen). Das Platinblech erscheint, nachdem die saure Kupferlösung abgegossen und das Blech mit Wasser abgespült worden, vollkommen silberweiss. Dasselbe, d. h. die Ueberführung des Arsens in das Destillat, findet selbstverständlich auch statt, wenn mit Arsen beschlagenes Kupferblech in gleicher Art der Destillation unterworfen wird, nur bleibt hier ein Theil des Kupfers ungelöst zurück.

Oder man übergiesst in einem Porcellanschälchen etwa 1 Decigrmm. oder mehr von dem Farbstoffe mit naehin der dreissigfachen Menge offic. verdünnter reiner Schwefelsäure, giebt ein wenig schwefeligsäures Natron hinzu, rührt um und lässt in mässiger Wärme verdunsten, bis aller Geruch nach schwefeliger Säure verschwunden, nimmt dann den Rückstand mit offic. reiner Salzsäure auf, giesst die Mischung in einen kleinen Destillirkolben (vgl. S. 38, Fig. 9), giebt ein erbsengrosses Stückchen Paraffin hinzu (um das lästige Aufschäumen beim nachherigen Kochen zu verhindern), verbindet den Kolben mittelst eines durchbohrten Korks mit einem

Dampfabführungsrohre, dessen äusserer längerer vertikale Schenkel innerhalb einer kleinern Vorlage, worin gutes Schwefelwasserstoffwasser enthalten, oberhalb der Flüssigkeit ausmündet, ohne jedoch in letztere einzutauchen, und destillirt zum grossen Theile ab. Bei Vorhandensein von Arsen (als arsenige und Arsensäure) in dem fraglichen Farbestoffe, destillirt es als Chlorarsen über und die Flüssigkeit in der Vorlage nimmt sehr bald eine gelbliche Farbe an und ein flockiger gelber Niederschlag (Schwefelarsen) scheidet sich ab.

Aqua Amygdalarum amararum concentrata.

(Concentrirtes Bittermandelwasser.)

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Klare, oder auch schwachweisslichtrübe Flüssigkeit von starkem eigen-
thümlichen Geruche, neutral oder von schwachsaurer Reaction, in einem
Schälchen erwärmt vollkommen flüchtig. Eisenvitriol- oder Eisenchlorür-
lösung bringt darin keine Reaction hervor, wird aber die eisenhaltige
Mischung successiv unter jedesmaligem Schütteln zunächst mit etwas Aetz-
kaliflüssigkeit und darauf mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt,
so färbt sich dieselbe blau und allmählig entsteht ein blauer Niederschlag
(Berlinerblau oder Eisencyanür-cyanid). — Durch Höllensteinlösung und
salpetersaure Quecksilberoxydulflüssigkeit wird gut vorbereitetes Bittermandel-
wasser unmittelbar nur unbedeutend getrübt, und zwar durch das erstere
Reagens weiss, durch das zweite grau; wird es aber zunächst mit etwas
Salmiakgeist geschüttelt, darauf Salpetersäure bis zur sauren Reaction zu-
gesetzt und das Gemisch nun portionsweis mit den genannten Reagentien
geprüft, so bewirkt das erstere eine verhältnissmässig reichliche weisse
käsige (Cyansilber), das zweite eine reichliche schwärzlichgraue Trübung
(fein zertheiltes Quecksilber), was darauf hinweist, dass die Blausäure in
dem Präparate nur zum geringsten Theile in freiem Zustande, und zum
grössten Theile latent, d. h. im Zustande der chemischen Verbindung mit
Benzaldehyd (Benzoxylhydrür = $\text{H,C}^{14}\text{H}^6\text{O}^2$) sich befindet, und aus dieser
Verbindung erst durch das Alkali frei gemacht wird.

Quantitative
Prüfung.

Behufs genauer quantitativer Bestimmung des gesammten Blausäuregehalts,
welcher nach Vorschrift der Ph. Bor. (Ed. VII.) $\frac{1}{1720}$ betragen soll, wägt man in
einem Kölbchen 360 Decigrmm. (oder 36 Grmm.) von dem Wasser ab, fügt dazu
einige Tropfen offic. Aetzkalkflüssigkeit und darauf nach tüchtigem Schütteln von
einer Auflösung von geschmolzenem salpetersauren Silberoxyd, welche in 100 Ge-
wichtstheilen 6,3 Gewichtstheile davon enthält, tropfenweise so lange hinzu, bis
die sofort entstehende Trübung beim Umschütteln nicht mehr vollständig ver-
schwindet. Das Gewicht der zur Erreichung dieses Zweckes verbrauchten Silber-
salzlösung in Decigrammen ausgedrückt und mit 50 getheilt, giebt die entsprechende
Anzahl Decigramme an Blausäure, welche 360 Decigrmm. (oder 36 Grmm.) des
Wassers enthielten, zu erkennen. Hätte man also 25 Decigrmm. Silberlösung ver-
braucht, so ist die Rechnung $\frac{25}{50} = 0,5$, und es enthält das fragliche Wasser 0,5
oder $\frac{1}{2}$ Decigrmm. Blausäure in 360 Decigrmm., was somit der gesetzlichen Anforderung
der Preuss. Pharmakopöe (1 in 720 oder 1,39 in 1000 Th.) entspricht. Ph. Germ. ver-
langt für 1000 Gewichtstheile 1,2 bis 1,3; Ph. Helv. und Russ. 1,04, Ph. Austr. 0,6.

Minder schnell zwar, aber mit gleicher Sicherheit kann der Blausäuregehalt
des Bittermandelwassers (und anderer ähnlicher Wässer) aus dem Gew. des erzeugten
Cyansilbers ermittelt werden. Man wägt zu diesem Behufe in einem passenden
Setzkölbchen 100 Gewichtstheile (100 Decigrmm.) von der obigen Silberlösung
(oder man löst, wenn letztere nicht vorrätzig ist, unmittelbar 0,63 Grmm. Höllen-
stein in 10 Grmm. Wasser), fügt dazu Salmiakgeist bis die Mischung stark nach
Ammoniak riecht, wägt dann 500 Decigrmm. (oder 50 Grmm.) von dem zu
prüfenden Wasser hinzu, schüttelt eine Zeitlang tüchtig unter einander, versetzt
endlich mit offic. reiner Salpetersäure bis zur sauren Reaction und schüttelt aber-
mals. Man sammelt den Niederschlag (Cyansilber) in einem doppelten Filter von

je gleichem Gewichte, süsst mit destillirtem Wasser aus, bis das Abfließende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet bei der Temperatur des kochenden Wassers und wägt, wobei man das äussere Filter als Tara benutzt. Das Uebergewicht des innern Filters mit 5 dividirt, ergibt die entsprechende Cyanwasserstoffsäure. — In dieser Weise behandelt müssen also 50 Grmm. eines richtig beschaffenen Bittermandelwassers der preuss. Apotheken nahehin $3\frac{1}{2}$ Decigramm. Cyansilbers, und 50 Grmm. eines gleichen Wassers der österreichischen Apotheken $1\frac{1}{2}$ Decigramm. Cyansilber liefern; es ist daher ersteres mehr denn noch ein Mal so stark als letzteres. Aq. Amygd. am. diluta Ph. Austr. ist ein Gemisch aus 1 Theil concentrirten Wassers und 11 Theilen destillirten Wassers.

Anm. Bei Befolgung des letzteren Prüfungsverfahrens ist es selbstverständlich nothwendig, dass man sich vor oder nach von der Abwesenheit von Chlorwasserstoff in dem fraglichen Wasser überzeuge, falls man es nämlich nicht selbst bereitet habe. Dies geschieht auf die Weise, dass man in einem flachen Porcellanschälchen etwa 10 Grmm. oder 10 C. C. von dem fraglichen Wasser mit etwas wenigem chlorfreien Boraxes versetzt, im Wasserbade zur Trockene verdunsten lässt, den Rückstand mit etwas destillirtem Wasser aufnimmt, zunächst etwas reine Salpetersäure, darauf Höllesteinlösung hinzufügt — ein weisser käsiger Niederschlag würde unter diesen Umständen auf Chlorsilber, somit auf Chlorwasserstoff oder ein Chloralkalimetall in dem Wasser hinweisen.

Prüfung
auf Chlorver-
bindungen.

Neben der Aqua Amygdalarum amararum haben mehrere Phormakopöen, so Ph. Austr., Germ., Helv., auch Aqua Lauro-Cerasi aufgenommen und fordern dafür denselben Gehalt an Blausäure wie für das Bittermandelwasser. Die Prüfung kann in gleicher Weise geschehen. Ph. Gall. und Brit. haben Bittermandelwasser nicht aufgenommen, wohl aber Kirschchlorbeerwasser, und es fordert die erstere dafür einen Gehalt von 1 Theil Blausäure in 2000 Theilen Wasser.

Aqua destillata s. pura. (Destillirtes Wasser, reines Wasser.)

HO = 9.

Klare, farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, ohne Reaction auf Reagenspapiere; in einem Silber-, Platin- oder Glasschälchen verdunsten gelassen, keinen wahrnehmbaren Rückstand zurücklassend; Kalkwasser, Chlorbaryum-, Quecksilberchlorid- und Höllesteinlösung nicht trübend, endlich nach vorgängiger Verdunstung bis auf den vierten Theil und noch weiter, in einem mit Filtrirpapier bedeckten Becherglase, beim Zusatze eines gleichen Volums klaren Schwefelwasserstoffwassers keinerlei Färbung annehmend, sowohl vor als nach dem Zusatze einiger Tropfen reiner Salzsäure.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Bei dem Vorhandensein der eben genannten Eigenschaften ist kaum noch eine andere Prüfung nöthig, als etwa die Prüfung auf geringe Spuren von flüchtigen Ammonsalzen (namentlich kohlen-saures Ammon). Behufs solcher Prüfung giebt man zu etwa 50 C. C. von dem fraglichen Wasser zunächst einen Tropfen von der offic. Lösung von reinem kohlen-sauren Kali und darauf 4—5 Tropfen von einer in dem Verhältnisse von 1:30 bereiteten Quecksilberchloridlösung. Enthält das also geprüfte Wasser wenn auch nur sehr kleine Spuren von Ammoniums-salzen, so tritt nach einiger Zeit ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde) eine weisse Trübung ein. Nicht minder empfindlich für Ammoniums-salze ist das Nessler'sche Reagens (vgl. unter Hydrargyrum iodat. rubr.).

Man kann unter Umständen auch Veranlassung haben, destillirtes Wasser (ebenso auch anderes Wasser, so z. B. Regenwasser, welches, wenn reinlich und zweckmässig aufgefangen, in Betreff der Reinheit dem destillirten Wasser am

nächsten kommt und in vielen Fällen dasselbe auch ersetzen kann) auf organische Materie zu prüfen. Dies geschieht zunächst am einfachsten mittelst einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali (1 Grmm. Salz auf 1 Liter Wasser, also = $\frac{1}{1000}$). Man giesst in ein Becherglas 160–200 C. C. von dem Wasser, säuert durch einige Tropfen reiner Schwefelsäure an, erwärmt bis auf 70° C. und fügt unter Umrühren mit dem Thermometer aus einer Bürette (Fig. 11) tropfenweise von dem Reagens hinzu — bei Abwesenheit aller organischen Materie nimmt das Wasser sofort eine röthliche Färbung an, welche besonders beim Aufsitzen des Glases auf weissem Papier leicht wahrnehmbar ist, und behält auch solche längere Zeit bei. Bei Anwesenheit organischer Materie dagegen verschwindet die röthliche Farbe schnell, in Folge stattfindender Reduction der Uebermangansäure zu Manganoxydul, welches von der Schwefelsäure farblos aufgenommen wird. Je mehr daher organische Materie vorhanden, desto mehr muss von dem Reagens zugefügt werden, bevor eine dauernde Färbung eintritt. Es ist daher leicht, auf diese Weise Wasser von verschiedenem Ursprunge auf den relativ grössern oder geringern Gehalt an organischer Materie zu prüfen.

Um übrigens bei positivem Erfolge der vorstehenden Prüfung vor Fehlschluss sich zu bewahren, ist es erforderlich, durch specielle Vorprüfung von der Abwesenheit solcher unorganischer Stoffe sich zu überzeugen, welche auf die Lösung des übermangansauren Kalis eine gleich entfärbende Wirkung ausüben (z. B. salpetrige Säure, schwefelige Säure, Schwefelwasserstoff, Eisenoxydul). Bei Prüfung von übrigens reinem destillirten Wasser und ebenso von Regenwasser dürfte aber in dieser Beziehung wohl nur die salpetrige Säure (in der Form von salpetrigsaurem Ammon) in Betracht kommen.

Behufs der Prüfung auf salpetrige Säure versetzt man zunächst in einem Kelchglase etwas schwefelsäurehaltigen Stärkekleister*) mit einem Tropfen von einer wässrigen Lösung von reinem Jodkalium und fügt dann zu dieser Mischung, sofern sie ungefärbt geblieben, unter Umrühren mit einem Glasstabe allmählig von dem fraglichen Wasser zu — bei Anwesenheit von salpetriger Säure tritt bald oder nach kurzer Weile eine Bläuung ein. Man kann auch, wenn es um die Erkennung sehr kleiner Spuren von salpetriger Säure zu thun ist, das fragliche Wasser (50 bis 100 C. C.) vorher im Wasserbade bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur bis auf die Hälfte und weiter abdunsten und mit dem erkalteten Rückstande nun die Prüfung vornehmen.

*) Man erwärmt in einem Porcellantopf 100 C. C. reines Wasser bis zum Sieden, trägt dann unter Umrühren mit einem Glasstabe 2–3 Grmm. mit wenig Wasser angerührte Stärke ein, fügt hierauf 2 Grmm. officinelle verdünnte reine Schwefelsäure zu und lässt erkalten. Die erkaltete Mischung wird in ein Glas gegossen, mit einigen Tropfen Petroleumäther oder Benzin versetzt und zum Gebrauch aufbewahrt. Also bereitet, erhält sich das Reagens lange Zeit in tauglichem Zustande.

Ist die vorbeschriebene Prüfung auf salpetrige Säure ohne Erfolg geblieben, deren Abwesenheit folglich nachgewiesen, so kann nachträglich noch die Prüfung auf Salpetersäure (welche übrigens auf Uebermangansäure ohne Einfluss ist) vorgenommen werden. Es erübrigt zu diesem Behufe nur in die erwähnte ungebläuet gebliebene Mischung einen blanken Streifen Zinkblechs zu tauchen oder etwas Zinkstaub zu bringen — bei Anwesenheit auch nur einer sehr kleinen Spur eines Salpetersäuresalzes färbt sich die Mischung vom Zink aus sehr bald oder nach kurzer Zeit bläulich oder blau (Schönbein).

Eine andere ebenfalls sehr empfindliche Probe auf Salpetersäure besteht in Folgendem: man lässt 50–100 C. C. oder auch mehr von dem fraglichen Wasser bis auf einen kleinen Rückstand verdunsten, giesst diesen in ein Kelchglas ab, fügt etwas von einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Anilin (durch Auflösen von 1 Tropfen Anilin in 6 Grmm. oder 5 C. C. officineller verdünnter Schwefelsäure bereitet) hinzu, darauf behutsam dem Volum nach nahehin doppelt soviel reine concentrirte Schwefelsäure und rührt mit einem Glasstabe langsam um — bei Anwesenheit eines Salpetersäuresalzes erscheinen nach kurzer Weile prachtvoll roth gefärbte Streifen oder Zonen, und schliesslich färbt sich die gesammte Flüssigkeit rosenroth (C. D. Braun in Zeitsehr. f. anal. Chemie. 1867. S. 71).

Auch Brunnen- und Flusswässer können organische Materie, Ammoniumsalze, salpetrigsaure und salpetersaure Salze enthalten und in derselben Weise nach dieser

Prüfung auf
organische
Materie.

Prüfung auf
salpetrige
Säure und

Salpeter-
säure.

Richtung hin geprüft werden. Diese Wässer sind aber anderseits vom destillirten und vom Regenwasser wesentlich dadurch unterschieden, dass sie stets, obwohl allerdings in sehr verschiedener Menge, ausserdem noch gewisse aus dem Boden stammende Mineralsubstanzen (besonders Kalk und Magnesia in Verbindung mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Salzsäure, ferner Kieselsäure und Eisenoxydul) enthalten, welche nicht selten deren Verwendung zu gewissen häuslichen und industriellen Zwecken mehr oder weniger beeinträchtigen, und worauf sich auch die üblichen Bezeichnungen hartes und weiches Wasser beziehen. Hart nennt man solche Wässer, welche die Seife reichlich zersetzen, daher auch zum Waschen mit Seife unmittelbar nicht tauglich sind, und beim Verkochen Kesselstein bilden. Diese übeln Eigenschaften werden wesentlich durch einen reichlichen Gehalt der betreffenden Wässer an kohlen-sauren Kalk- und Magnesi-salzen bedingt, welche zwar an und für sich in Wasser nur sehr wenig löslich sind, aber durch Vermittelung freier Kohlensäure, welche in Brunnwässern verhältnissmässig reichlich enthalten ist, vom Wasser viel reichlicher gelöst werden. Brunnwässer sind daher auch mehrentheils harte Wässer. Als weich wird im Gegensatz alles Wasser bezeichnet, welches die erwähnten Uebelstände gar nicht oder doch nur in sehr unbedeutendem Grade darbietet, eben weil es nur Spuren von den genannten Erdsalzen in wirklicher Auflösung enthält. Ausser Regen- und Schneewasser gehört auch das Flusswasser dahin.

*Brunnen- u.
Flusswässer.*

Das einfachste Mittel, um durch chemische Reaction das Hartsein eines natürlichen Wassers zu erkennen, ist verdünnter Seifenspiritus (eine filtrirte Lösung von 1 Gewichtstheile trockener Natronölseife in 100 Gewichtstheilen höchst rectificirten Weingeistes und nachträglich mit der anderthalbfachen Menge destillirten Wassers verdünnt). Wird von diesem Reagens zu kalk- und magnesiafreiem Wasser zugetropft, so bleibt die Mischung klar und liefert beim Schütteln einen Schaum, welcher 4–5 Minuten und wohl noch darüber stehen bleibt. Ist aber das betreffende Wasser kalk- oder magnesiahaltig oder auch beides zugleich, so entsteht eine Trübung durch Ausscheidung von ölsaurem Kalk und Magnesia (Kalk- und Magnesiaseife), welche Trübung um so bedeutender ist, je grösser der Gehalt des Wassers an den genannten Mineralsubstanzen. Auch bildet sich beim Schütteln nicht eher ein bleibender Schaum, als bis man soviel von der Seifenlösung zugesetzt, dass dadurch die vorhandenen Kalk- und Magnesi-salze vollständig zersetzt worden und die Seifenlösung etwas vorwaltet. Es ist daher dieses einfache Reagens auch ganz wohl geeignet, um mit Hülfe desselben hartes Wasser aus verschiedenen Quellen auf ihren relativ grösseren oder geringeren Gehalt an den genannten Erdsalzen zu prüfen. Es ist zu diesem Zwecke nur nöthig, zunächst genau abgemessene Menge (etwa 100 C. C. bei nicht sehr hartem, halb soviel und mit gleichviel reinem Wasser verdünnt bei sehr hartem Wasser) der zu vergleichenden Wässer zum Versuche zu verwenden und die verschiedene Gewichts- oder Volummenge des Reagens zu notiren, welche zur Erreichung des gleichen Zweckes, nämlich der vollständigen Ausfällung bis zum Eintritte eines mindestens 4–5 Minuten lang andauernden Schaumes, verbraucht worden, und diese dann neben einander zu stellen und zu vergleichen. Je grösser der Verbrauch, desto härter das Wasser, d. h. desto grösser der Gehalt an Erdsalzen.

*Ermittelung
der Härte.*

Diese letzteren sind übrigens von zweierlei Art, nämlich solche, die nur durch Vermittelung freier Kohlensäure in Wasser in nicht ganz unerheblicher Menge gelöst sind (kohlen-saurer Kalk und kohlen-saure Magnesia), und solche, welche an und für sich vom Wasser in reichlicher Menge gelöst werden (schwefelsaurer, salpetersaurer und salzsaurer Kalk, schwefelsaure, salpetersaure und salzsaure Magnesia). Die ersteren werden abgeschieden, wenn das betreffende Wasser eine kurze Weile im Sieden erhalten wird, da hierbei die die Lösung vermittelnde Kohlensäure entweicht, die letzteren bleiben in Lösung. Hartes Wasser wird daher nach dem Aufkochen eine geringere Härte darbieten als zuvor, und hierauf beziehen sich die gebräuchlichen Ausdrücke Gesammthärte, temporäre oder verschwindende Härte, bleibende Härte. Die Seifenlösung kann daher auch dazu dienen, in verschiedenen mit einander zu vergleichenden Wässern den relativen Gehalt an kohlen-sauren und an löslichen Erdsalzen festzustellen. Man prüft zuerst das frische Wasser, dann ein gleiches Volum aufgekochtes Wasser, nachdem solches filtrirt und Kochgefäss und Filter mit soviel reinem Wasser nachgespült worden, als erforderlich, um das verdunstete Wasser zu ergänzen und

somit das ursprüngliche Volum herzustellen. Die bei der ersten Prüfung verbrauchte Menge von dem Reagens deutet die Gesamthärte, die zweite die bleibende Härte, der Unterschied zwischen beiden endlich die verschwindende Härte in dem geprüften Wasser an. — Als weitere specielle Prüfungen auf die einzelnen basischen und sauren mineralischen Gemengtheile natürlicher Wässer reihen sich den bereits beschriebenen Prüfungen auf Ammoniumsalze, salpeterigsaure und salpetersaure Salze noch die nachstehenden an.

Ermittelung
des Kalks,

α) Prüfung auf Kalk: man versetzt in einem Becherglase unter Umrühren mit einem Glasstabe ein beliebiges Volum des fraglichen Wassers zunächst mit etwas Essigsäure, darauf (entweder unmittelbar oder nach vorgängiger Concentration bis auf die Hälfte oder weiter) mit einer Lösung von oxalsaurem Ammon und lässt dann ruhig stehen. Aller vorhandene Kalk wird allmählig als weisser Niederschlag (oxalsaurer Kalk) abgeschieden.

Behufs quantitativer Bestimmung, wenn eine solche wünschenswerth, wird der Niederschlag in einem vorher genässten doppelten Filter von je gleicher Schwere gesammelt, mit warmem Wasser ausgesüsst, dann bei 100° C. getrocknet und gewogen, wobei man das äussere Filter als Tara benutzt. Die Zusammensetzung des also gewonnenen trockenen oxalsauren Kalkes entspricht der Formel: $\text{CaO}, \text{C}^2\text{O}^3, \text{HO}$; der Kalkgehalt beträgt somit 38,36%.

der
Magnesia,

β) Prüfung auf Magnesia: Die vom klesuren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und darauf aufgelöstes phosphorsaures Natron oder phosphorsaures Ammon hinzugegeben — bei Anwesenheit von Magnesia entsteht allmählig eine weisse Trübung, und alle Magnesia wird in Gestalt eines zum Theile die Wandungen des Glases überkleidenden, weissen, krystallinischen Niederschlages (phosphorsaure Ammon-Magnesia) abgeschieden.

Behufs annähernder quantitativer Bestimmung verfährt man mit dem Niederschlage wie im Vorhergehenden, bedient sich jedoch zum Aussüssen einer Mischung aus 1 Th. officin. Salmiakgeist und 3 Th. Wasser. Der bei 100° C. getrocknete Niederschlag hat die der Formel $\text{AmO} 2\text{MgO}, \text{PO}^3 2\text{HO}$ entsprechende Zusammensetzung, enthält demnach 25,8% Magnesia.

der
Schwefel-
säure,

γ) Prüfung auf Schwefelsäure: man macht ein beliebiges Volum von dem fraglichen Wasser zunächst durch etwas reine Salzsäure sauer und giebt dann von einer Auflösung von Chlorbaryum hinzu — bei Gegenwart von Schwefelsäure entsteht eine weisse Trübung, und alle Schwefelsäure wird in der Form von schwefelsaurem Baryt abgeschieden.

Soll die Schwefelsäure quantitativ bestimmt werden, so wird eine bestimmte Menge des fraglichen Wassers in einem Becherglase zunächst mit reiner Salzsäure angesäuert, darauf bis zum Sieden erhitzt und nun mit Chlorbaryumlösung ausgefällt. Man lässt den Niederschlag sich vollständig absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, sammelt dann den erstern in einem vorher genässten, gewogenen Filter, süsst mit heissem Wasser aus, bis das Abfließende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet und wägt. Der schwefelsaure Baryt = BaOSO^3 enthält 34,33% wasserleere Schwefelsäure.

des Chlors
und

δ) Prüfung auf Chlor: eine beliebige Menge von dem fraglichen Wasser wird durch etwas reine Salpetersäure angesäuert und hierauf von einer verdünnten Höllesteinlösung hinzugegeben — die Anwesenheit von Salzsäure (oder vielmehr von Chloralkalimetallen) giebt sich sofort durch eine weisse Trübung (Chlorsilber) zu erkennen.

Behufs quantitativer Bestimmung giebt man eine bestimmte Gewichtsmenge oder ein bestimmtes Volum von dem Wasser in einen Setzkolben, erwärmt bis zum Sieden, fügt darauf Höllesteinlösung und dann reine Salpetersäure bis zur merklichen sauren Reaction hinzu und schüttelt. Man lässt, unter möglichster Vermeidung des Lichtes (auch bei allen nachfolgenden Operationen), den Niederschlag sich setzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, sammelt den Niederschlag in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte, süsst mit Wasser aus, bis das Abfließende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet und wägt. Das Chlorsilber (AgCl) enthält 24,72% Chlor.

der Kiesel-
säure.

ε) Prüfung auf Kieselsäure: man misst oder wiegt 1 Liter oder 1000 Grmm. von dem fraglichen Wasser ab und lässt in einem tarirten kleinen Becherglase oder in einer tarirten Platin- oder Silberschale, worin es allmählig nachgegossen wird, bis zur Trockene verdunsten. Man giebt auf den Rück-

stand etwas officinelle reine Salzsäure auf, bringt diese durch Umschwenken des Gefässes mit dessen gesammter innerer Oberfläche in Berührung, bedeckt das Gefäss mit einer Glasplatte und stellt es an einem mässig warmen Orte durch einige Zeit bei Seite. Man nimmt schliesslich mit kochendem reinen Wasser auf — ein ungelöst bleibender weisser Rückstand kann kaum etwas anderes sein, als Kieselsäure.

g) Prüfung auf Eisen: ein Eisengehalt des fraglichen Wassers wird sich mehrentheils schon dadurch zu erkennen geben, dass die bei der vorhergehenden Prüfung gewonnene salzsaure Flüssigkeit mehr oder weniger gelb gefärbt erscheint. Mit grösserer Bestimmtheit noch ergibt sich die Anwesenheit von Eisen, wenn die verdünnte salzsaure Flüssigkeit entweder unmittelbar oder nach vorgängiger Concentration durch theilweise Verdunstung mit einigen Tropfen aufgelösten Rhodankaliums versetzt wird — die Mischung färbt sich blutroth. Oder man versetzt die salzsaure Lösung zunächst mit etwas Weinsäure, darauf mit Aetzammoniak in Ueberschuss, filtrirt und giebt in das Filtrat etwas Schwefelammoniumflüssigkeit — das Gemisch färbt sich mehr oder weniger grünlich-schwarz, und allmählig scheiden sich schwarze Flocken von Schwefeleisen ab.

Ermittlung
des Eisen-
gehalts.

Wird der unter ϵ beschriebene Versuch mit einer genau abgewogenen oder abgemessenen Menge des fraglichen Wassers vorgenommen und die Verdunstung in einem tarirten Becherglase unter allmähligem Nachgiessen vorgenommen, so kann mit der beabsichtigten Prüfung auch gleichzeitig der absolute Gehalt des betreffenden Wassers an mineralischen Stoffen festgestellt werden. Es erübrigt zu diesem Zwecke nur die Gewichtszunahme des Becherglases, worin die Verdampfung bis zur Trockene bei einer den Siedepunkt des Wassers nicht übersteigenden Temperatur ausgeführt worden, vor der Behandlung des Inhalts mit Salzsäure zu bestimmen.

Ermittlung
des abso-
luten Gehalts
an Mineral-
substanzen.

Argentum. (Luna, Diana. Silber.)

Ag = 108.

Weisses, schweres (10,4—10,5) Metall, beim Erhitzen einer kleinen Probe auf der Kohle mittelst des Löthrohrs etwas schwierig schmelzbar, dabei aber auch bei längerem Schmelzen unverändert bleibend und die Kohle nicht beschlagend. In der dreifachen Gewichtsmenge officineller reiner Salpetersäure bei gelindem Erwärmen unter vorgängiger Oxydation löslich zu einer Flüssigkeit, wovon einige Tropfen vielem Wasser die Eigenschaft ertheilen, durch Salzsäure weiss getrübt zu werden. Die Trübung wird durch Salpetersäure nicht aufgehoben, wohl aber durch Salmiakgeist.

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.

Als Beweis der Reinheit, d. h. der Abwesenheit fremder Metalle, gilt nachstehendes Verhalten. Die Lösung in erwärmter officineller reiner Salpetersäure geht vollständig vor sich, ohne Hinterlassung eines pulverigen weissen Rückstandes (Abwesenheit von Zinn und Antimon), die durch Abdunsten concentrirte Lösung behält auch bei nachherigem Verdünnen mit viel reinem Wasser ihre Klarheit bei (Abwesenheit von Wismuth), auch tritt beim Zusatze von verdünnter Schwefelsäure keine Trübung ein (Abwesenheit von Blei). Die klar gebliebene oder klar filtrirte schwefelsäurehaltige Mischung muss bei nachherigem Zusatze von Aetzammoniak in Ueberschuss ihre Klarheit und Farblosigkeit bewahren (Abwesenheit von Eisen und Kupfer). Wird die klare und farblose ammoniakalische Flüssigkeit in einem Becherglase erwärmt, darauf reine Salzsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt, dann erkalten gelassen, filtrirt und das Filtrat von Neuem durch Ammoniak alkalisch gemacht, so muss die Mischung sowohl unmittelbar, als auch bei nochmaligem Hinzufügen von etwas Schwefelammonium ungetrübt bleiben (Abwesenheit von Zink, Cadmium, Nickel u. s. w.)

Prüfung
auf Reinheit.

Ermittelung
des Silber-
gehalts
legirten
Silbers.

Liegt Silber vor, welches diese gesammten Beweise der Reinheit nicht darbietet, und wünscht man die absolute Menge des Silbergehalts in einem bestimmten Gewichte desselben zu ermitteln, so kann dieses folgendermaassen geschehen. Man übergiesst in einem Becherglase, welches man nachträglich mit einem Uhrglase, die convexe Seite nach unten, bedeckt, eine abgewogene Menge (etwa 1 Grmm.) des fraglichen Silbers mit der 4–5fachen Menge officineller reiner Salpetersäure und lässt nach gescheneher Lösung im Sandbade in mässiger Wärme eintrocknen. Man nimmt den Rückstand mit reinem Wasser auf, fügt einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu, filtrirt nach einiger Zeit, wenn nöthig, süsst das Filter sorgfältig aus, erwärmt das gesammte Filtrat und fällt mit Salzsäure in Ueberschuss. Nach dem Erkalten sammelt man möglichst bei Ausschluss des Lichtes den Niederschlag (Chlorsilber) in einem doppelten Filter von je gleicher Schwere, übergiesst den Inhalt wiederholt mit heissem Wasser, bis das Abfliessende Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet dann scharf aus und wägt, wobei man das äussere Filter als Tara benutzt. Das Gewicht des also gewonnenen Chlorsilbers durch 1,329 getheilt oder mit 0,7526 multiplicirt ergiebt die entsprechende Menge reinen Silbers.

Argentum
foliatum.

Das in Form von höchst feinen Blättern oder deren Bruchstücken vorkommende Blatt Silber (Argentum foliatum) ist sehr reines Silber. Es wird von mässiger erwärmter officineller reiner Salpetersäure rasch und vollständig (wesentlicher Unterschied vom Blattzinn oder Stanniol) aufgenommen zu einer farblosen Flüssigkeit, welche mit einem Ueberschusse von Salmiakgeist versetzt ebenfalls vollkommen klar und farblos bleibt. Eine bläuliche Färbung in letzterem Falle würde auf Kupfergehalt hinweisen. Chlorwasserstoffsäure fällt die mit Wasser verdünnte und erwärmte Lösung käsigweis. Die nach dem Erkalten klar abfiltrirte Flüssigkeit darf durch Schwefelwasserstoffwasser und durch kohlenensaures Natron keine weitere Fällung erleiden.

Legirtes
Silber.

Das meiste verarbeitete und das gemünzte Silber ist mit Kupfer legirtes Silber; solches Silber ist härter und klingender als reines Silber. Man bezeichnete ehemals den Gehalt dieser Legirungen an reinem Silber dadurch, dass man die Lothe angab, die in der Mark (16 alte Loth, 1 Loth = 18 Grän) enthalten waren. Eine feine Mark war 16 Loth Feinsilber; als eine rauhe oder beschickte Mark bezeichnete man legirtes Silber, z. B. 12löthiges Silber, d. h. Silber in der Mark auf 12 Loth Silber 4 Loth Kupfer enthaltend. Gegenwärtig wird der Feingehalt solchen legirten Silbers, wie in Frankreich und England, in Tausendtheilen ausgedrückt, Feinsilber daher durch $\frac{1000}{1000}$. Nach Maassgabe des Wiener Münzvertrages vom 24. Januar 1857 sollen aus dem Zollpfund (= 500 Grmm.) à 30 Loth (1 Loth = $16\frac{2}{3}$ Grmm.) feinen Silbers mit 55,55 Grmm. Kupfer als Zusatz 30 Thaler gemünzt werden. In einem solchen Thaler ($18\frac{1}{2}$ Grmm. wiegend) sind also 16,66 Grmm. Silber und 1,85 Grmm. Kupfer enthalten und 27 derselben wiegen 1 Pfund oder 500 Grmm. Die Abweichung in Mehr oder Weniger darf im Feingehalt nie mehr als $\frac{3}{1000}$, im Gewichte aber bei den einzelnen Thalern nie mehr als $\frac{4}{1000}$ des Gewichts betragen. Die Feinheit kann mithin zwischen 0,897 und 0,903, der Silbergehalt von 30 Thalern zwischen 498 und 502 Grammen schwanken. Die Sechstel-Thaler (5 Silber Groschen) enthalten 480 Kupfer auf 520 Silber, die Dreissigstel-Thaler (Silber- oder Neugroschen) enthalten 780 Kupfer auf 220 Silber, die süddeutschen Sechskreuzer auf 333 Silber 667 Kupfer. — Das sogenannte Drittsilber (Tiers-argent) ist eine Legirung aus $\frac{2}{3}$ Nickel und $\frac{1}{3}$ Silber (vgl. Art. Niccolum).

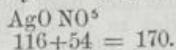
Ermittelung
echter Ver-
silberung.

Aechten Silberüberzug auf Metalle (Versilberung) erkennt man am schnellsten mittelst einer kalt gesättigten Lösung von rothem chromsauren Kali in officineller reiner Salpetersäure. Nachdem die zu prüfende Fläche mit starkem Weingeiste gereinigt worden, um etwaigen Lacküberzug zu entfernen, bringt man mittelst eines Glasstabes einen Tropfen von obiger Flüssigkeit darauf und spült dann bald mit etwas Wasser ab — bei vorhandenem Silber ist nun ein deutlicher blutrother Fleck (chromsaures Silberoxyd) sichtbar. — Auf Neusilber färbt sich der Tropfen braun und hinterlässt nach dem Abspülen keinen rothen Fleck. Auf Britanniametall (Zinn, Antimon und wenig Kupfer) erhält man einen schwarzen Fleck. Auf Platin findet keine Einwirkung statt. Auf einer durch Quecksilber amalgamirten Metallfläche erhält man einen röthlichbraunen Niederschlag, der beim Uebergiessen mit Wasser vollständig fortgespült wird. Auf Blei, ebenso auf Wismuth, erhält man einen

gelben Niederschlag. Zink wird stark geätzt, die Probeflüssigkeit spült sich vollständig ab. Auch Zinn wird stark angegriffen, die Probeflüssigkeit färbt sich bräunlich, und ein Zusatz von Wasser giebt einen gelben Niederschlag, der auf dem Metall leicht haftet. — Höllesteinlösung veranlasst auf die fremden weissen Metalle (Platin und Quecksilber ausgenommen) einen schwarzen Flecken, kann daher auch zur Erkennung einer echten Silberfläche benutzt werden.

Argentum oxydatum nitricum crystallisatum.

(Nitras argenticus, Nitrum lunare. Krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd. Silbersalpeter.)

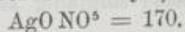


Farblose, wasserklare, tafelförmige oder auch blätterige Krystalle; auf der Kohle mittelst des Löthrores erhitzt, leicht schmelzend, dabei unter Funkensprühen gelbe Dämpfe ausstossend und endlich auf der Kohle einen netzartigen Ueberzug von Silber zurücklassend, welcher bei stärkerem Erhitzen zu einem silberglänzenden Korne zusammenfliesst. In Wasser sehr löslich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche in starken Weingeist getropfelt keinen Niederschlag giebt, und woraus eine etwas angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul metallisches Silber abscheidet. Die hiervon abgegossene oder abfiltrirte Flüssigkeit giebt bei vorsichtigem Zusatze von reiner concentrirter Schwefelsäure die bekannte Reaction auf Salpetersäure. — Die wässrige Lösung des Silbersalzes reagirt nicht auf blaues Lackmuspapier, wenn das Salz vollkommen frei von überschüssiger Salpetersäure ist. Letzteres ist aber nur dann der Fall, wenn das Salz in gelinder Wärme geschmolzen, nach dem Erkalten in Wasser gelöst und diese Lösung zur Krystallisation gebracht wird. Die nähere Prüfung auf absolute Reinheit kann erforderlichen Falles in derselben Weise, wie im Nachfolgenden unter c. angegeben, ausgeführt werden.

Charakteristische Kennzeichen.

Argentum oxydatum nitricum fusum.

(Nitras argenticus fusus, Lapis infernalis. Geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd, Höllestein.)



Trockene, weisse oder grauweisse Stängelchen von der Länge und Dicke eines Gänsefederkiels, von concentrisch-strahligem Gefüge. Auf der Kohle vor dem Löthrore und gegen Wasser wie das Vorhergehende sich verhaltend.

a. Aetzammoniak: man übergiesst in einem Reagircyliner etwa 1 Grmm. von dem Präparate mit gleichviel destillirtem Wasser und lässt dann nach geschehener Lösung, welche vollständig vor sich gehen muss, einige Tropfen von dieser letzteren in etwas Salmiakgeist fallen — es darf keine Trübung und keine bläuliche Färbung sich zeigen, welche letztere auf einen Kupfergehalt hinweisen würde.

Prüfung auf Reinheit.

b. Weingeist: man giebt den übrigen Theil der vorerwähnten wässrigen Lösung in das 10fache Volum und darüber höchstrectificirten Weingeistes — es darf auch nach längerer Zeit keine Fällung eintreten (Abwesenheit von salpetersaurem Kali). — Salpetersaures Natron kann auf solche Weise nicht erkannt werden, da es in Weingeist nicht unbedeutend löslich ist. Es kann aber auch dem Höllesteine nicht leicht zugesetzt werden, weil es denselben in hohem Grade hygroskopisch machen würde.

c. Chlorwasserstoffsäure: behufs noch weiterer Prüfung wird die vorstehende geistige Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, erwärmt und heiss mit Chlorwasserstoffsäure vollständig ausgefällt. Man stellt die trübe Mischung vor Lichtzutritte geschützt zur Abklärung bei Seite, filtrirt hierauf die klare Flüssigkeit ab und lässt das Filtrat verdunsten — es darf nichts zurückbleiben.

Wird der eben beschriebene Versuch unabhängig von dem vorhergehenden mit einer genau abgewogenen Menge (etwa 1 Grmm.) von dem fraglichen Höllestein ausgeführt, so kann derselbe auch dazu dienen, den absoluten Silbergehalt desselben festzustellen. Es erübrigt zu diesem Behufe nur, das erzeugte Chlorsilber möglichst bei Ausschluss des Lichtes in einem doppelten Filter von je gleichem Gewichte zu sammeln, vollständig auszuspülen, bis das abfliessende Wasser Lackmuspapier nicht mehr rüthet, scharf zu trocknen und zu wägen, wobei man das äussere Filter als Tara benutzt. Das Gewicht multiplicirt mit 0,7526 ergibt die entsprechende Menge reinen Silbers, mit 1,1846 die entsprechende Menge reinen Höllesteins.

Salpeterhaltiger Höllestein.

Der aus 1 Th. Silbersalpeter und 2 Th. Kalisalpeter durch Zusammenschmelzen gewonnene Höllestein (*Argentum nitricum c. Kali nitrico Ph. Bor. und Austr.*) unterscheidet sich von salpeterfreiem Höllestein durch eine mattweisse Farbe, nichtstrahliges Gefüge und unvollständige Löslichkeit in höchstrectificirtem Weingeist.

Behufs quantitativer Untersuchung löst man eine genau abgewogene Menge (1—2 Grmm.) desselben in einem Kölbchen in gleichviel reinem Wasser, giebt dann die 10fache Menge höchstrectificirten Weingeist hinzu, lässt eine Zeit lang stehen, sammelt hierauf den abgeschiedenen Salpeter in einem tarirten Filter, süss mit Weingeist aus, trocknet und wägt. Oder man löst 1—2 Grmm. davon in 50—100 Grammen oder 50—100 C. C. reinem Wasser, fällt das Silber durch Schwefelwasserstoffgas aus, lässt die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit in einem tarirten Porzellanschälchen verdunsten, erhitzt den trockenen Rückstand hinreichend stark, bis alle freie Salpetersäure ausgetrieben ist und bestimmt nach dem Erkalten die Gewichtszunahme des Schälchens. Diese ergibt den Salpetergehalt des fraglichen gemengten Höllesteins. — Wird das Schwefelsilber in einem tarirten Filter sorgfältig gesammelt, vollständig ausgesüsst, bis das abfliessende Wasser Lackmuspapier nicht mehr rüthet, dann bei 100° C. längere Zeit getrocknet und gewogen, so ergibt dessen Gewicht durch 1,148 getheilt die entsprechende Menge reinen Silbers und mit 1,371 multiplicirt die entsprechende Menge reinen salpetersauren Silberoxyds. Es können daher auch auf diese Weise die eine und die andere Bestimmung, wenn beide sorgfältig ausgeführt werden, einander zur Controle dienen.

Prüfung auf salpetrige Säure.

Der salpeterfreie und der salpeterhaltige Höllestein enthalten mehrentheils grössere oder geringere Spuren von salpetrigsaurem Salze (daher der Vorzug, welchen Photographen dem krystallisirten Salze geben). Um solche Beimengung zu erkennen, löst man etwas von dem Präparate in reinem Wasser auf (ein reicher Gehalt von salpetrigsaurem Salze giebt sich schon hier durch eine weisse Trübung zu erkennen), fällt mit einer Lösung von reinem Chlorkalium das Silber aus und prüft das Filtrat mit schwefelsäurehaltigem Stärkekleister (vergl. S. 82), zu welchem vorgängig ein wenig von einer Lösung von reinem Jodkalium zugesetzt worden — bei Anwesenheit von auch nur sehr kleinen Spuren von salpeteriger Säure färbt sich die Mischung blau.

Arsenium. (*Arsenium metallicum. Arsenmetall.*)

As = 75.

Scherbenkobalt.

Das in den Handel kommende metallische Arsen (gewöhnlich Cobaltum genannt, obwohl es mit dem wirklichen Cobalt nichts gemein hat) ist entweder das natürliche gediegene Arsen, welches Rinden und Topfscherben ähnliche Bruchstücke (daher der Name Scherbenkobalt, Cobaltum in testis) von schwarzer Farbe ohne metallischen Glanz bildet und

mehrentheils geringe Mengen anderer Metalle (Eisen, Kobalt, Nickel u. a.) beigemischt enthält, oder es ist das aus Arsenkies (Arseneisen ohne oder mit Schwefeleisen) durch Sublimation gewonnene Product, welches gewöhnlich bröckliche, aus glänzenden Blättchen bestehende Massen (Fliegenstein) darstellt und schwefelhaltig sein kann. Das metallische Arsen ist als solches in der einen und in der andern Form leicht zu erkennen, wenn man ein noch so kleines Bruchstückchen davon in einer schmalen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre über der Weingeist- oder Gasflamme erhitzt — es verdampft, ohne vorher zu schmelzen und ohne Rückstand (wenn künstlich dargestellt), und der Dampf verdichtet sich etwas oberhalb der erhitzten Stelle in Gestalt eines grauschwarzen spiegelnden Ueberzugs. Wird dieses Sublimat durch weiteres Erhitzen aus der Röhre herausgetrieben, so verbreitet es einen unverkennbaren, höchst widerlichen, knoblauchartigen Geruch. — Fein zerrieben und mit Wasser gekocht giebt es an letzteres arsenige Säure ab, infolge oberflächlicher Oxydation, und die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffwasser gelb gefärbt und bei nachherigem Zusatze von Salzsäure gelb gefällt.

Arsenium chloratum.*)

(Chloridum arseniosum, Oleum Arsenici. Chlorarsen, arseniges Chlorid, Arseniköl.)



Farblose, zuweilen auch durch Berührung mit dem Lutum des Aufbewahrungsgefäßes etwas gefärbte Flüssigkeit von öligem Consistenz, nahezu zweimal schwerer als Wasser, an der Luft rauchend, äusserst ätzend und giftig, mit Aether, Weingeist, flüchtigen und fetten Oelen, ebenso mit Wasser mischbar; aus letzter Lösung scheiden sich aber allmählig Krystalle von arseniger Säure aus. Die wässrige Lösung wird durch Chlorwasser nicht gefärbt, durch Schwefelwasserstoffwasser sogleich reichlich citrongelb gefällt. Der Niederschlag wird durch Salmiakgeist leicht und rasch zu einer wasserklaren, farblosen Flüssigkeit aufgenommen, nicht aber durch Salzsäure.

Charakteristische Kennzeichen.

*) Die Bezeichnungen Arsenium chloratum und Chlorarsen sind unzweideutig, da Arsen mit Chlor nur eine Verbindung eingeht, nämlich die der arsenigen Säure entsprechende. Auf letzteres Verhältniss beziehen sich die weiter hinzugefügten systematischen Benennungen. Dasselbe gilt von dem nachfolgenden Präparat.

Arsenium iodatum.

(Iodidum arseniosum. Jodarsen, arseniges Jodid.)



Orangerotes, krystallinisches Pulver, in der Wärme zu einer rothen Flüssigkeit leicht schmelzend, sehr giftig, in Schwefelkohlenstoff, Weingeist und Wasser löslich; die wässrige Lösung ist blassgelb gefärbt und reagirt sauer. Wird ein wenig von der wässrigen Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so entsteht sogleich eine reichliche citrongelbe Fällung, welche beim Zusatze von Salmiakgeist wieder verschwindet. Etwas von der wässrigen Lösung mit officineller Salpetersäure versetzt und erwärmt entwickelt violette Joddämpfe.

Charakteristische Kennzeichen.

Arsenium sulfuratum.

(Schwefelarsen.)

Man unterscheidet rothes Schwefelarsen (Arsenium sulfuratum rubrum, auch schlechthin Arsenicum rubrum) und gelbes Schwefelarsen (Arsenium sulfuratum flavum, auch Arsenicum flavum s. citrinum) und von beiden Arten natürliches und künstliches.

Realgar.

Das natürliche rothe Schwefelarsen oder Realgar (Arsenicum rubrum nativum, Sulfidum hypoarseniosum, unterarseniges Sulfid = $\text{AsS}^2 = 107$) ist krystallisirt, besitzt eine rubin- oder morgenrothe Farbe, giebt ein röthlichgelbes Pulver, welches mit reinem und mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt an dieses nichts abgiebt, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser weder gefärbt noch gefällt wird. Mit unverdünnter offic. reiner Salzsäure in einem Destillationsapparate (s. Fig. 4) sehr anhaltend gekocht, wird es jedoch unter Auftreten von Schwefelwasserstoff langsam zersetzt, und das Destillat färbt sich unter Regeneration von Schwefelarsen gelb. — Mit Kalilösung digerirt, wird das Pulver mit Hinterlassung eines braunen Rückstandes (As^6S) aufgenommen; die alkalische Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffwasser sichtbar nicht verändert, durch Salzsäure aber citrongelb gefällt. — Für sich allein in einem Reagirylinder erhitzt, schmilzt der Realgar leicht und sublimirt in rothen Tropfen. Wird ein Minimum davon zunächst mit Magnesit, darauf mit Cyankalium verrieben, das Gemisch sehr scharf getrocknet und in einem Reductionskölbchen (s. Fig. 6) bis zum Glühen erhitzt, so giebt es ein Sublimat von metallischem Arsen.

Operment.

Das natürliche gelbe Schwefelarsen (gewöhnlich Rauschgelb, auch Operment, Auri pigmentum, im chemischen System arseniges Sulfid, Sulfidum arseniosum = $\text{AsS}^3 = 123$, genannt) ist krystallisirt, bildet mehrentheils aus glänzenden, goldgelben, biegsamen Blättchen bestehende Massen, giebt ein gelbes Pulver, verhält sich gegen Wasser, kalte verdünnte und heisse unverdünnte Salzsäure, ebenso beim Erhitzen im Reagirylinder für sich allein und mit Cyankalium wie das Vorhergehende. Beim Digeriren mit Kalilösung wird aber das Pulver vollständig aufgenommen. Die Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, durch Salzsäure gelb gefällt.

Rothes und gelbes Arsenikglas.

Das künstliche rothe und gelbe Schwefelarsen, gewöhnlich auch rothes und gelbes Arsenikglas genannt, enthalten, wie sie im Handel vorkommen, mehrentheils mehr oder weniger arsenige Säure (wohl 50% und darüber) eingemengt, wirken daher nicht minder giftig als diese. Im fein gepulverten Zustande mit Wasser und noch mehr mit salzsäurehaltigem Wasser digerirt, treten sie arsenige Säure an dieses ab. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird daher beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser sogleich oder nach vorgängigem Zusatze von etwas Salzsäure, wenn mit reinem Wasser digerirt worden, gelb gefällt und bei nachheriger Uebersättigung mit Salmiakgeist wieder klar. Auch durch eine Auflösung von essigsäurem Natron kann die arsenige Säure, unter Zurücklassung des Schwefelarsens, daraus ausgezogen werden. Mit Cyankalium in der vorbeschriebenen Weise behandelt, liefern beide Präparate ein Sublimat von metallischem Arsen.

Atropium.

(Atropinum, Atropina. Atropin.)



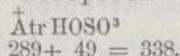
Zarte, locker zusammengehäufte, nadelförmige Krystalle oder weisse krümelige, scheinbar unkrystallinische Aggregate, geruchlos, von scharfem, etwas bitterm Geschmack; auf Platinblech über der Weingeistlampe erwärmt leicht schmelzend (90° C.), bei stärkerer Erhitzung (140° C.) theilweise flüchtig, zum grösseren Theile aber sich zersetzend, unter Ausstossen weisser Nebel sich aufblähend, dann sich entflammend und mit hell leuchtender Flamme verbrennend mit Hinterlassung glänzender Kohle, die bei fortgesetztem Glühen ohne Rückstand verschwindet. Mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen, wird es ohne Färbung gelöst (zuweilen bemerkt man eine vorübergehende violette Färbung), bleibt auch bei nachträglichem Zutropfen von offic. reiner Salpetetersäure farblos, ebenso beim Zusatze von wenig chromsaurem Kali, doch nimmt im letztern Falle die Mischung allmählig eine grünliche Färbung an, in Folge Bildung von Chromoxyd. Mit dreifach-gewässerter Schwefelsäure (conc. Schwefelsäure mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Wasser verdünnt) und etwas Manganhyperoxyd erwärmt, entwickelt sich zunächst der Geruch nach Bittermandelöl und dann Benzoösäuredampf. — In kaltem Weingeist (1:2,5), Amylalkohol und Chloroform ist Atropin sehr löslich, viel weniger in Aether (1:35) und noch weniger in Wasser. 1 Decigrmm. in einem Reagircylinder mit 24 C. C. Wasser übergossen und gelinde erwärmt, durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, geht bald in Lösung über; diese reagirt schwach alkalisch, scheidet beim Erkalten nichts ab und bringt, nach vorgängiger Verdünnung mit mehr Wasser, auf das Auge applicirt eine lang andauernde Erweiterung der Pupille hervor (abweichend von Aconitin). Uebergiesst man in einem Reagircylinder 1 Decigrmm. mit 20 C. C. Wasser, fügt dazu einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und schüttelt eine Zeit lang, so wird es auch ohne Erwärmung bald gelöst. Die Lösung zeigt die allgemeinen Reactionen der Alkaloide überhaupt: sie giebt mit Auflösungen von Gerbsäure einen weissen Niederschlag (in überschüssiger Säure löslich), von Kalium-Quecksilberjodid ebenfalls einen weissen, mit Jodlösung einen kermesbraunen Niederschlag (in Salzsäure nicht löslich), mit Goldchloridlösung einen blassgelben Niederschlag, welcher nach einiger Zeit krystallinisch wird; mit Platinchlorid entsteht bei solcher Verdünnung keine Fällung, wohl aber mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Pikrinsäure. Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali veranlasst keine Trübung, wohl aber wenn nachträglich Aetzammoniak hinzugetropfelt wird, doch verschwindet bei weiterem Zusatze dieses letzteren die Trübung wieder. — Sehr giftig.

Das das deutsche Atropin mehrentheils begleitende Belladonin unterscheidet sich von ersterem durch seine harzige Beschaffenheit, viel geringere Löslichkeit in Wasser und sehr reichliche Löslichkeit in Aether, gleicht aber demselben in der übrigen Reaction sehr, doch wird die mittelst verdünnter Säure bewirkte Lösung durch Pikrinsäure nicht gefällt.

Charakteristische Kennzeichen.

Atropium sulfuricum.

(Sulfas Atropinae s. atropicus. Schwefelsaures Atropin.)

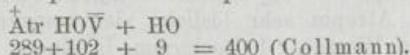


Charakteristische Kennzeichen.

Schwierig krystallisirbar, daher mehrentheils als weisses krümeliges Pulver vorkommend, geruchlos; auf Platinblech erhitzt, schmelzend, dann sich röthlich färbend, verkohlend und endlich ohne Rückstand verbrennend. Gegen Salpetersäure, concentrirte und dreifach-gewässerte Schwefelsäure und Manganhyperoxyd verhält es sich wie das Vorhergehende. Es ist in Wasser sehr reichlich löslich, und diese Lösung ertheilt vielem Wasser die Eigenschaft, durch Chlorbaryum weiss getrübt zu werden (Schwefelsäure). Die concentrirte wässerige Lösung (1:20) wird durch Platinchloridlösung gefällt. Eine in dem Verhältniss von 1:200 bereitete wässerige Lösung darf durch Alkalien nicht getrübt werden (Abwesenheit von Belladonin), verhält sich aber im Uebrigen, wie S. 91 von der in gleicher Weise verdünnten Auflösung des reinen Atropin in schwefelsäurehaltigem Wasser angegeben. Das schwefelsaure Atropin ist auch in Weingeist, nicht aber in Aether und Chloroform löslich. — Sehr giftig.

Atropium valerianicum.

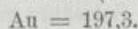
(Valerianas Atropinae s. atropicus. Baldriansaures Atropin.)



Charakteristische Kennzeichen.

Farblose Krystalle, in undichten Gefässen leicht feucht werdend und zusammenbackend, in der Wärme sehr leicht (32° C.) schmelzbar, nach Baldriansäure riechend, besonders nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure; in Wasser und Weingeist sehr löslich, viel weniger in Aether. Die wässerige Lösung wird durch zweifach-kohlensaures Kali nicht getrübt, wohl aber durch Ammoniak, viel Wasser hebt die Trübung wieder auf; Silberlösung giebt einen weissen Niederschlag, welcher von Salpetersäure leicht aufgenommen wird und auch in vielem Wasser löslich ist; Chlorbaryumlösung ist ohne Reaction. — Sehr giftig.

Aurum. (Gold.)



Charakteristische Kennzeichen.

Ein Metall von eigenthümlich gelber Farbe, hohem specif. Gewicht (19,2 bis 19,5) und hohem Schmelzpunkte (über 1000° C.), daher kleine Partikel auf der Kohle vor dem Löthröhre sich etwas schwierig zu einem Korne zusammenschmelzen lassen, leichter bei gleichzeitiger Anwendung von etwas Borax; es wird von Salzsäure allein und Salpetersäure allein nicht aufgenommen, wohl aber von einem Gemisch aus diesen beiden Säuren. Die Auflösung hat die Farbe des Metalles. Wird diese Lösung im Wasserbade verdunsten gelassen, so ist der Rückstand in Wasser mit gleicher Farbe vollständig löslich (Abwesenheit von Silber); die Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure nicht getrübt (Abwesenheit von Blei), wird aber dieselbe mit etwas Oxalsäure versetzt und das Glas durch mehrere Tage an einem warmen Orte bei Seite gestellt, so scheidet sich alles Gold in Gestalt von gelben Blättchen aus, welche durch wiederholtes Uebergiessen mit Wasser und Abgiessen gereinigt, dann getrocknet und gewogen werden

können. Die vereinigten abgegossenen Flüssigkeiten erleiden durch Schwefelwasserstoff, sowohl vor als auch nach Zusatz von Aetzammoniak, keinerlei Fällung, wenn das Gold frei von fremden Metallen gewesen. Enthielt aber das fragliche Gold solche, so ergibt sich dessen absoluter Goldgehalt aus dem Gewichte des mittelst Kleesäure abgetrennten reinen Goldes, wofür zur Ausführung der Prüfung ein bestimmtes Gewicht des fraglichen Goldes benutzt wurde.

Nachweis
der Reinheit.

Sehr reines Gold ist das echte sogenannte Blattgold (Aurum foliatum). Es sind höchst feine, goldgelbe, metallisch glänzende Blättchen, wovon officinelle reine Salpetersäure bei gelindem Erwärmen nichts aufnimmt, so dass die nachträglich mit Wasser verdünnte und von dem abgelagerten Metall abgegossene Säure beim Vermischen mit gutem Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert und zwar weder vor noch nach dem Zusatz von Aetzammoniak. Uebergiesst man aber das rückständige Metall mit etwas Chlorwasserstoffsäure und wenig Salpetersäure und erwärmt, so wird es rasch zu einer goldgelben Flüssigkeit gelöst, welche sich wie im Vorhergehenden angegeben verhält. — Das sogenannte Schaumgold, welches wohl auch als Blattgold bezeichnet wird, ist nicht aus Gold, sondern aus einer Legirung aus Kupfer und Zink verfertigt und wird von Salpetersäure vollständig mit blauer Farbe aufgenommen.

Aurum
foliatum.

Das gemünzte und das zu Bijouteriearbeiten verarbeitete Gold ist Gold mit Silber (holländische Dukaten) oder Kupfer (Louisd'or) oder beiden zugleich legirtes Gold, da reines Gold wegen seiner Weichheit zu solcher Verwendung sich nicht gut eignet. Man berechnet die Goldlegirung nach Karat und Grün; man theilt die Mark = $\frac{1}{2}$ Pfund altes Gewicht (nahehin = 234 Grmm.) in 24 Karat, das Karat in 12 Grün. Unter 18karätiges Gold versteht man solches, das auf die Mark 18 Karat Gold und 6 Karat Kupfer oder Silber enthält. Die Kupferlegirung wird die rothe Karatirung, die Silberlegirung die weisse Karatirung genannt; eine Legirung mit beiden Metallen heisst gemischte Karatirung.

Legirtes
Gold.

Die österreichischen Dukaten haben einen Feingehalt von 23 Karat 9 Grün, die holländischen von 23 Karat 6 Grün, die englischen Victorias 22 Karat, die preussischen Wilhelmsd'or $21\frac{2}{3}$ Karat. Es enthält folglich die letztgenannte Goldmünze (wovon 35 Stück eine Mark oder 288 Grün wiegen) 7,4285 Grün Gold und 0,8000 Grün Kupfer, und es ist somit 1 Mark Feingold in $30\frac{10}{13}$ preussischen Wilhelmsd'or oder Friedrichsd'or enthalten. Nach dem deutschen Münzvertrage von 1857 sollen in allen deutschen und österreichischen Staaten Vereinshandelsmünzen in Gold unter der Benennung Krone und halbe Krone ausgeprägt werden und zwar die erstere zu 10 Grmm., die letztere zu 5 Grmm. Feingold und mit $\frac{1}{9}$ Kupfer legirt, so dass demnach 45 Kronen und 90 halbe Kronen 500 Grmm. wiegen und 50, resp. 100 derselben 1 Pfund (500 Grmm.) Feingold enthalten. — Die französische Goldmünze enthält Gold und Kupfer in demselben Verhältnisse, d. h. auf 900 Gold 100 Kupfer. 155 Napoleons wiegen 1000 Grmm., 1 Napoleon somit $\frac{1000}{155} = 6,4516$ Grmm. und enthält sehr nahe 5,80647 Grmm. Gold und 0,64513 Grmm. Kupfer, ist daher im Korne dem preuss. Friedrichsd'or nahehin gleich, aber leichter, da von letzteren nur 150 auf 1000 Grmm. gehen. (Das Werthverhältniss von Gold und Silber schwankt zwischen 15,3 und 15,5:1; in den Ländern des lateinischen Münzvereins, nämlich Frankreich, Belgien, Italien, Schweiz ist es nach dem Vertrage von 1865 zu 15,5:1 angenommen.)

Zur Erkennung von echter Uebergoldung auf Metallflächen und Unterscheidung von unächter werden verschiedene Mittel angewandt. α) Man streiche den fraglichen Gegenstand auf einem etwas harten geschliffenen Probirstein (Kieselschiefer) ab und benetze dann den Strich mit reiner Salpetersäure — verschwindet er, so ist kein Gold da; bleibt er ganz oder theilweise in feinen Flimmern, so ist man der Anwesenheit von Gold sicher. β) Salpetersaure Quecksilberoxydlösung wird auf die zu prüfende Fläche gebracht — echter Goldüberzug bleibt unverändert, bei unächtem entsteht an der benetzten Stelle in wenigen Augenblicken ein weisser Flecken. γ) Verdünnte Kupferchloridlösung lässt ächte Vergoldung unverändert, bringt aber auf unächter einen schwarzen Flecken hervor. δ) Endlich ist auch nach A. Phillips eine Lösung von 1 Th. Höllestein in 15–20 Theilen Wasser ein ebenso einfaches als sicheres Mittel, Gold von goldähnlichen Legirungen zu unterscheiden. Bringt man nämlich

Erkennung
echter
Vergoldung.

einen Tropfen von dieser Lösung auf die reine blanke Oberfläche von ächtem Golde, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar und die Oberfläche des Metalls vollkommen blank. Auf der reinen blanken Oberfläche eines anderen Metalles, z. B. Kupfer und aller sogenannten unedeln Metalle oder einer Legirung aus solchen, wird durch die Höllesteinlösung sofort ein schwarzer Flecken erzeugt durch Abscheidung von Silber. Auch die gewöhnlichen Goldwaaren aus 14karätigem Golde lassen die Höllesteinlösung klar. Ebenso wird auch ächte Vergoldung durch solche Lösung nicht afficirt, eine concentrirtere (1:2 bis 5) dagegen ruft nach kürzerer oder längerer Zeit, je nachdem die Goldschicht dünner oder dicker ist, den schwarzen Flecken hervor.

Quantitative
Ermittelung
des Goldge-
halts.

Um auf chemischem Wege den absoluten Goldgehalt von mit Kupfer legirtem Golde zu bestimmen, behandelt man dasselbe mit Königswasser (ein Gemisch aus 1 Th. offic. reiner Salpetersäure und 3 Th. dergleichen Salzsäure), treibt nach geschelener Lösung die überschüssige Säure durch Verdunsten bei gelinder Wärme aus, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, wobei etwa vorhandenes Silber als Chlorsilber zurückbleibt, filtrirt, wenn nöthig, und versetzt das Filtrat mit einer freie Salzsäure enthaltenden Lösung von Eisenchlorür, an dessen Stelle bei Abwesenheit von Blei auch schwefelsaures Eisenoxydul genommen werden kann. Das Eisenchlorür wird zu Eisenchlorid, welches nebst dem Kupfer in der Flüssigkeit zurückbleibt, und das Gold scheidet sich metallisch ab in Gestalt eines braunen Pulvers. Durch wiederholtes Aufriessen von reinem Wasser, Absetzenlassen und Abgiessen wird alle eisenhaltige Flüssigkeit entfernt, das Goldpulver dann getrocknet und gewogen. Es kann mit einem Zusatze von Salpeter und Borax nöthigenfalls zu einem Korne zusammengeschmolzen werden.

Aurum chloratum. (Chlorgold.)

Es sind von diesem Präparate zwei Arten zu unterscheiden, nämlich:

1. Aurum chloratum purum (Chloridum s. Chloruretum auricum, Aurum muriaticum s. hydrochloratum Ph. Russ. Einfaches Goldchlorid)
 $Au Cl^3 = 197,3 + 106,5 = 303,8$.

Erkennung
und Prüfung.

Gelbrothe krystallinische Masse, an der Luft leicht Feuchtigkeit aufnehmend und zerfliessend, daher in Wasser rasch löslich, nicht selten jedoch mit Hinterlassung eines weisslichgelben Rückstandes von Goldchlorür ($Au Cl$), das durch nachträgliche Behandlung mit reinem Chlorwasser vollständig in Lösung übergeht (Abwesenheit von Chlorsilber). Wird die Lösung in gleicher Weise mit Oxalsäure behandelt, wie S. 92 bei Aurum angegeben, so beträgt das abgeschiedene Gold zwischen 63 und 65 % vom angewandten Präparate, je nach dem Feuchtigkeitsgehalt. Auch darf die vom Gold abgessene Flüssigkeit beim Verdunsten und allmäligen stärkern Erhitzen des Rückstandes nichts Feuerbeständiges zurücklassen.

2. Aurum chloratum acidum (Aurum chloratum chlorhydricum, saures Goldchlorid) $Au Cl^3, H Cl + 6HO$ (Weber) = $303,8 + 36,5 + 54 = 394,3$.

Goldgelbe nadelförmige Krystalle, an der Luft leicht zerfliesslich, daher in Wasser rasch und vollständig löslich zu einer goldgelben Flüssigkeit, welche, mit Kleesäure in vorhergehender Weise behandelt, sehr nahe halbsoviel reines Gold abscheidet als von den Krystallen in Anwendung genommen.

Aurum chloratum natronatum.

(Chlornatriumhaltiges Goldchlorid.)

Von dem chlornatriumhaltigen Chlorgold sind ebenfalls zwei Arten in Anwendung, nämlich:

1. Auro-Natrium chloratum crystallisatum (Chlorauras natrius, Chloruretum aurico-sodicum Ph. Gall., Sal Auri Figueri. Chlorgoldsaures Chlornatrium, Figuer's Goldsalz) $\text{NaCl, AuCl}^3 + 5\text{HO}$ (Weber) = $58,7 + 303,8 + 45 = 407,5$.

Lange prismatische Krystalle von goldgelber Farbe, ziemlich luftbeständig, in Wasser und starkem Weingeist reichlich löslich. Der Goldgehalt beträgt je nach dem Trockenheitszustande 48 bis $48\frac{1}{2}\%$, und wird am einfachsten auf die Art ermittelt, dass man in einem kleinen Becherglase etwa 10 Decigrmm. von dem Präparate abwägt, mit verdünnter Ameisensäure übergiesst, auf dem Wasserbade eintrocknen lässt, den Rückstand von Neuem mit wässriger Ameisensäure aufnimmt, abermals eintrocknen lässt, und diese Operation, wenn nöthig, noch 1—2 Mal wiederholt, bis alles Gold reducirt ist, was man daran erkennt, dass der mit Wasser aufgenommene Rückstand diesem keine gelbe Farbe mehr ertheilt. Das Chlornatrium wird durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser und Abgiessen von abgeschiedenem Gold getrennt, letzteres in dem Becherglase selbst getrocknet und gewogen. Die chlornatriumhaltige Flüssigkeit kann ebenfalls in einem tarirten Bechergläschen behufs der directen Bestimmung des Chlornatriums verdunsten gelassen werden. Es wird naehin $14\frac{1}{2}\%$ vom angewandten Goldsalze betragen. Nochmals mit Wasser aufgenommen, liefert es eine Lösung, welche durch Schwefelwasserstoffwasser keine Reaction erfährt.

Erkennung
und Prüfung.

2. Auro-Natrium chloratum inspissatum (Chlorauras natrius e. Natrio chlorato, Auro-Natrium chloratum Ph. Bor., Sal Auri de Gozzi. Kochsalzhaltiges chlorgoldsaures Chlornatrium, Chlorgold-Chlornatrium der Pharmakopöen*), Gozzi's Goldsalz) $\text{NaCl, AuCl}^3 + 270$ Chlornatrium = $58,7 + 303,8 + 270 = 632,5$.

*) Ph. Bor., Helv., Russ. schreiben auf 6 Th. Gold 10 Th. Chlornatrium, Ph. Germ. auf $6\frac{1}{2}$ Th. Gold 10 Th. Chlornatrium vor.

Goldgelbes krystallinisches Pulver, dessen fast bis zur Farblosigkeit verdünnte wässrige Lösung beim Zusatze von wenig Eisenchlorürflüssigkeit zunächst eine bläuliche Färbung annimmt und darauf eine bräunliche Fällung (metallisches Gold) erleidet. — Dieses officinelle Präparat ist ein Gemisch aus chlorgoldsaurem Chlornatrium und überschüssigem Chlornatrium. Letzteres beträgt sehr nahe 43% und bleibt bei der Behandlung des Präparats mit stärkstem Weingeist ungelöst zurück, während das erstere gelöst wird. Man kann dieses Verhalten benutzen, um den Gehalt an wirklichem Goldsalze zu controliren. Zu diesem Behufe wägt man 10 Decigrmm. von dem Präparate ab, schüttet in ein tarirtes kleines Filter und übergiesst darin wiederholt mit kleinen Antheilen stärksten Weingeistes, bis dieser nicht mehr gefärbt abfließt. Die Gewichtszunahme des trockenen Filters darf höchstens $4\frac{1}{2}$ Decigrmm. betragen, gegenfalls ist in dem Präparate eine grössere Quantität Chlornatrium enthalten, als die vorschriftsmässige.

Erkennung
und Prüfung.

Eine vollständige und genaue Analyse kann ausserdem mittelst Ameisensäure in der oben beschriebenen Weise ausgeführt werden. Das richtig beschaffene Präparat liefert auf diesem Wege naehin 31% metallisches Gold und 52% Chlornatrium.