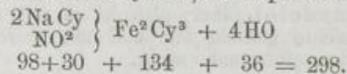


zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, ebenso auch mit Weingeist und Aether mischbar. Die wässrige Lösung wird durch Gerbsäure-, Jod- und Kalium-Quecksilberjodidlösung gefällt, ebenso durch Platinchlorid- und wässrige Pikrinsäurelösung im Uebermaass, erleidet durch Chlorkalklösung keine Färbung. Die Lösung in starkem Weingeist wird durch verdünnte Schwefelsäure nicht getrübt (Abwesenheit von Ammoniak). Die wässrige Lösung auf das Auge applicirt ruft bald Erweiterung (Mydriasis), bald Verengerung (Stenocoriasis) der Pupille hervor.

Nitro-Natrium ferrico-cyanatum.

(Nitro-Natrium-Eisencyanid, Nitroprussid-Natrium.)

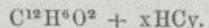


Rubinrothe, luftbeständige Krystalle, in Wasser reichlich löslich zu einer Flüssigkeit von ähnlicher Färbung, welche in Schwefelwasserstoffwasser, und ebenso in Kalkwasser getrüpfelt in beiden Fällen keine wahrnehmbare Reaction veranlasst; werden aber beide Flüssigkeiten zusammengossen, so nimmt das Gemisch sogleich eine prachtvolle violettblaue Farbe an. Es beruht hierauf die Anwendung dieses Präparates als Reagens zur Erkennung geringer Spuren freien Schwefelwasserstoffs, freien Alkali's und alkalischer Sulfurete in Lösungen (z. B. in Mineralwässern).

Charakteristische Kennzeichen.

Oleum Amygdalarum aethereum.

(Aetherisches Bittermandelöl.)



Fast farblose oder wenig gelblich gefärbte, klare, ölige Flüssigkeit von sehr starkem Geruche nach mit Wasser zerriebenen bitteren Mandeln, schwerer als Wasser (spec. Gew. = 1,04 bis 1,06), daher darin untersinkend, aber beim Umschütteln darin löslich, wenn das Wasser etwa die 200fache Menge davon beträgt. Wird diese Lösung zunächst mit einigen Tropfen Aetzkalklösung versetzt und geschüttelt, darauf ein wenig offic. Eisenchlorürlösung zugefügt, abermals geschüttelt, endlich reine Salzsäure bis zur sauren Reaction zugemischt — so erscheint die Mischung durch Bildung von Berlinerblau blau oder grünlichblau gefärbt, und bei ruhigem Stehen setzt sich ein blauer Bodensatz ab. — In Wasser, welches 10 % Kochsalz aufgelöst enthält, dessen spec. Gew. etwas über 1,07 ist, schwimmt ätherisches Mandelöl auf. Mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Concentrirteste Salpetersäure löst das Oel ohne Färbung und ohne Gasentwicklung auf. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit roth.

Charakteristische Kennzeichen.

Die Blausäure ist in ätherischem Mandelöle theils frei, theils chemisch gebunden enthalten, wie man sich leicht bei Prüfung einer mit verdünntem Weingeist bereiteten Lösung mit Höllesteinlösung und aufgelöstem salpetersauren Quecksilberoxydul vor und nach dem Zusatze und Schütteln mit etwas Aetzammoniakflüssigkeit und demnächstiger Wiederentfernung des Ammoniaks durch Salpetersäure überzeugen kann. Will man die Gesamtmenge der Blausäure, welche in den Oelen des Handels wohl zwischen 3 und 14% variirt, quantitativ bestimmen, so wägt man in einem Kölbchen 100 Centigramm. (= 1 Grmm.) von dem Oele ab, fügt dazu 5 Grmm. höchstrectificirten Weingeist, darauf 45 Grmm. destillirten Wassers und verfährt mit dieser Mischung wie bei der Prüfung des

Feststellung des Blausäuregehalts

Bittermandelwassers (vgl. S. 80) angegeben. — Das unmittelbar durch Destillation mit Wasser macerirter bitterer Mandeln gewonnene Oel ist durch diesen Blausäuregehalt giftig, daher zum Parfümiren von Pomaden, Likören u. s. w. durchaus ungeeignet. Es muss, um zu solchen Zwecken verwendbar zu sein, vorgängig entblausäuert werden, wodurch das Parfüm nicht wesentlich verändert, die Löslichkeit in Wasser aber bedeutend erhöht wird. Die Abwesenheit von Blausäure in solchem Oele kann daher nicht durch den Geruch, sondern nur auf chemischem Wege erkannt werden und zwar zunächst und am entschiedensten an dem Nichtentstehen von Berlinerblau, wenn es in der oben beschriebenen Weise geprüft wird.

Prüfung
auf Ver-
fälschungen.

Das ätherische Mandelöl des Handels, sowohl das blausäurehaltige als auch das blausäurefreie, ist nicht selten verfälscht, theils mit Weingeist oder Chloroform, theils mit wohlfeileren ätherischen Oelen oder wohl auch mit Nitrophenyl (Nitrobenzol, Nitrobenzid, Mirbanöl), welches letztere im Handel sogar den Namen künstliches Bittermandelöl führt, obwohl es mit dem ächten Mandelöl in chemischer Beziehung nichts gemein hat und nur durch den Geruch und die Elementarbestandtheile demselben nahe steht.

a. Prüfung auf Weingeist: die Beimengung von Weingeist allein kann, wenn eine hinreichende Menge von dem Oele zur Prüfung vorliegt, mittelst des Pyknometers an dem sehr verminderten spec. Gew. (welche Verminderung übrigens leicht durch einen gleichzeitigen Zusatz von Chloroform oder von Nitrophenyl ausgeglichen sein kann), theils an dem Trübbewerden beim Vermischen mit gleichviel klarem, fettem Mandelöl, theils an der Volumverminderung beim Vermischen mit der oben erwähnten Kochsalzlösung in einem schmalen Reagircylinder (beim Schütteln geht der Weingeist in die Kochsalzlösung über, während das reine Oel fast unvermindert sich allmählig oberhalb ansammelt), am unzweifelhaftesten aber an dem Verhalten gegen Salpetersäure von 1,42—1,48 spec. Gew. Giesst man nämlich von solcher Säure in einen trockenen Reagircylinder und tröpfelt von dem Oele hinzu, so löst es sich, wenn weingeistfrei, ohne besondere Erscheinung darin auf, und auch beim Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser tritt keine wahrnehmbare Reaction ein; letztere findet aber bei weingeisthaltigem Oele sehr bald statt und giebt sich durch heftiges Aufbrausen und Entwicklung gelber Dämpfe von salpeteriger Säure zu erkennen. Selbst 2—3% Weingeist lassen sich bei Anwendung von Salpetersäure von 1,5 durch die Entwicklung von salpeteriger Säure erkennen, während auch solche concentrirteste Säure mit reinem Oele ohne solche Entwicklung zu einer klaren Flüssigkeit sich mischt (Redwood).

b. Prüfung auf Chloroform: eine Beimischung von Chloroform bewirkt, dass das Oel in Wasser, welches 10% Kochsalz enthält, untersinkt und auch dann noch, wenn gleichzeitig Weingeist vorhanden ist, da dieser letztere in die Salzlösung übergeht.

Weingeistgehalt und noch vielmehr Chloroform können ausserdem noch durch Destillation aus dem Wasserbade oder besser noch aus dem Chlorecalciumbade bei einer Temperatur des Bades etwas über 100° C. und unter Anwendung eines kleinen Destillirkolbens mit dreischenkligem Abzugsrohre (S. 2 Fig. 2) oder auch des kleinen bei Oleum Sinapis angegebenen Apparats erkannt und abgeschieden werden, da das ätherische Oel selbst, welches erst zwischen 170 und 180° C. siedet, hierbei nur spurweise überdestillirt. Um das Chloroform in dem Destillate zu erkennen, giebt man zu letzterem zunächst etwas Essigsäure, darauf ein linsengrosses Stück Natriumamalgam (vgl. S. 244), spült, sobald die Gasentwicklung aufgehört und das Quecksilber regenerirt ist, mit Zurücklassung des Quecksilbers in ein Porzellanschälchen ein, stellt letzteres auf einen Topf, worin Wasser siedet und lässt, um alle Blausäure, welche überdestillirt sein konnte, auszutreiben, bei dieser Temperatur eintrocknen. Man nimmt hierauf den Rückstand mit wenig Wasser auf und prüft mit Höllesteinlösung — wenn Chloroform vorhanden gewesen war, so wird in letzter Instanz Chlorsilber abgeschieden. Oder man schüttelt etwas von dem Destillate mit Jodwasser (einfache Lösung von Jod in reinem Wasser) — bei ruhigem Stehen des Gemisches sammelt sich das Chloroform, wenn es vorhanden, carmoisinroth gefärbt am Boden. Ein weingeistiges Destillat ist mit Jodwasser ohne solche Färbung mischbar. Werden aber in die durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser erwärmte Mischung 1—2 Tropfen Jodkalium-Jodlösung (vgl. S. 193) und wenig Tropfen verdünnte Kalilauge (soviel als zur Her-

stellung einer fast farblosen Lösung erforderlich ist) eingetragen, so bildet sich allmählig, bei Anwesenheit von Weingeist, ein citrongelber, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag von Jodoform (A. Lieben).

Prüfung
auf Ver-
fälschungen.

c. Wohlfeile ätherische Oele können ebenfalls an dem verminderten spec. Gew. und ausserdem mittelst einer Auflösung von zweifach-schwefeligsäurem Natron erkannt werden. Erwärmt man nämlich in einem Reagircylinder etwas von einer Lösung des letztern von 1,24—1,26 spec. Gew. durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser, tröpfelt dann von dem Oele hinzu, schüttelt eine Weile und verdünnt dann mit heissem Wasser, so wird das reine Oel vollständig zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, während beigemischte Oele, die nicht, wie das ätherische Mandelöl, zu den aldehydartigen gehören, besonders sogenannte Camphéne, ungelöst zurückbleiben und auf der wässerigen Flüssigkeit aufschwimmen.

d. Nitrophenyl (künstliches Bittermandelöl, Mirbanöl), dessen spec. Gew. = 1,2 und wohl auch darüber ist, erhöht, dem Bittermandelöl beigemischt, dessen spec. Gewicht, so dass, wenn es in einigermaassen erheblicher Menge dem Mandelöle beigemengt ist, letzteres in einer 10procentigen Kochsalzlösung untersinkt. Ein solches gemengtes Oel wird auch von einer Lösung von saurem schwefeligsäurem Natron nicht vollständig aufgenommen und das darin enthalten gewesene Nitrophenyl sammelt sich nach geschehener Verdünnung des Gemisches mit Wasser am Boden.

Das Nitrophenyl im ätherischen Mandelöl kann ausserdem durch Anilinbildung erkannt werden. Zu diesem Zwecke löst man etwas von dem verdächtigen Oel in stärkster Essigsäure, setzt ein linsengrosses Stückchen Natriumamalgam (vgl. S. 244) hinzu, verdünnt nach einiger Zeit mit Wasser, übersättigt mit Natronlauge und destillirt aus einer kleinen tubulirten Retorte innerhalb eines Drahtnetzes über der Weingeistlampe ab. Bei Vorhandensein von Anilin, welches unter den angegebenen Verhältnissen aus dem Nitrophenyl entstanden (vgl. u.), färbt sich das Destillat beim Zusatze von Chlorkalklösung violett. Man kann auch mit Umgehung der Destillation das alkalische Gemisch mit Aether schütteln, letzteren dann sich absondern lassen, in ein Porzellanschälchen abgiessen, einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzufügen, verdunsten lassen und den Rückstand nun mit Chlorkalklösung prüfen. — Noch eine andere specielle Prüfung auf Nitrophenyl besteht in folgender: man übergiesst in einem schmalen Reagircylinder ein Stängelchen geschmolzenen Aetzkalis mit höchstrectificirtem Weingeist, verschliesst den Cylinder mit einem Korke, bis das Kali gelöst ist, giesst dann die Lösung in einen andern Cylinder klar ab, fügt von dem fraglichen Oele hinzu, schüttelt, senkt den Cylinder in heisses Wasser und lässt darin ein Weilchen stehen. Bei Abwesenheit von Nitrophenyl erleidet das Gemisch keine erhebliche Färbung und erstarrt beim Erkalten zu einem weissen krystallinischen Brei (benzoesaures Kali); ist aber Nitrophenyl vorhanden, so färbt sich die Mischung dunkelbraun durch Bildung von Azoxybenzid ($C^{10}H^9NO$).

Das im Vorhergehenden mehrfach erwähnte Nitrophenyl (Nitrobenzol, Nitrobenzid, Mirbanöl, künstliches Bittermandelöl) = $C^{12}H^9NO^2$ wird gegenwärtig in grossen Maassstabe, behufs der Verwendung zur Anilinfabrikation, bereitet und in den Handel gebracht. Es ist eine schwach gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem, dem des ätherischen Mandelöls ähnlichen Geruche, schwerer als Wasser (spec. Gew. = 1,2) daher darin untersinkend und ebenso in einer 10–20procentigen Kochsalzlösung; es ist in Wasser nur in sehr geringer Menge löslich, dagegen mit Weingeist, Aether, Chloroform, fetten und flüchtigen Oelen, mit höchst concentrirter Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure mischbar, siedet zwischen 205 und 210° C. Durch einen Gehalt an Nitrobenzyl (Nitrotoluol = $C^{11}H^9NO^2$), dessen spec. Gew. = 1,18, Siedepunkt = 225° C., welches in dem Nitrophenyl des Handels selten fehlt, wird das spec. Gew. erniedrigt, der Siedepunkt aber erhöht. Das charakteristischeste Kennzeichen des Nitrophenyls ist dessen Ueberführbarkeit in Anilin, welches dann leicht nachweisbar ist. Man bringt zu diesem Zwecke 1–2 Tropfen davon in einen trockenen Reagircylinder, fügt stärkste Essigsäure hinzu, soviel als zur Lösung erforderlich, und trägt dann ein erbsengrosses Stückchen Natriumamalgam (etwa $\frac{1}{50}$ Natrium enthaltend, vgl. S. 244), welches man vorher in mehrere Stückchen zertheilt hat, allmählig ein. Nachdem die Einwirkung aufgehört, macht man mit verdünnter Natronlauge alka-

Künstliches
Bitter-
mandelöl.

lich, giesst etwas Aether auf, schüttelt, nimmt dann mittelst einer Pipette den aufschwimmenden Aether ab, lässt in ein Schälchen abfließen, giebt einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu, lässt den Aether abdunsten und prüft den Rückstand mit Chlorkalklösung oder mit concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali (vgl. 78).

Das Nitrophenyl ist giftig, daher dessen Verwendung zum Parfümiren von Likören, Drageen u. dgl. unzulässig.

Oleum Sinapis aethereum. (Aetherisches Senföl.)

Erkennung
und
Prüfung.

Farblose oder wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit von höchst durchdringendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruche, zwischen 145 und 148° C. siedend, wenig schwerer als Wasser (spec. Gew. bei 15° zwischen 1,01 und 1,02 schwankend), daher darin langsam untersinkend und beim Umschütteln darin etwas löslich. Werden zu dieser Mischung einige Tropfen aufgelösten salpetersauren Silberoxyds zugesetzt und das Gemisch durch Eintauchen des Cylinders in heisses Wasser erwärmt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag (Schwefelsilber). Concentrirte Salpetersäure greift das Oel mit grosser Heftigkeit an und verwandelt es unter Auftreten gelber Dämpfe in eine harzartige Masse. In reine conc. Schwefelsäure geträpelt (etwa 5 Tropfen Oel auf 60 Tropfen Säure) und damit geschüttelt, wird das Oel ohne Selbsterwärmung und ohne stärkere Färbung klar gelöst und auch bei längerem Verweilen des Cylinders in siedendem Wasser darf keine tiefere Färbung eintreten (Beimengungen von Fuselalkoholen, Bittermandelöl und anderen flüchtigen Oelen veranlassen eine mehr oder weniger starke röthliche, braune oder tiefgelbe Färbung), auch sondern sich bei ruhigem Stehen der Mischung keine öligen Tropfen daraus ab (Steinöl, Schwefelkohlenstoff, Chloroform). — Verfälschungen mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff oder Weingeist werden übrigens am Besten durch Abdestilliren aus dem Chlорcalciumbade bei einer Temperatur

Fig. 23.

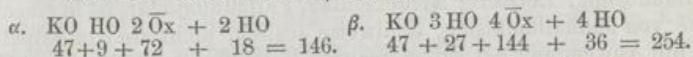


zwischen 100 und 110° C. aus einem improvisirten kleinen Destillirapparate (Fig. 23) nachgewiesen. Die eine und die andere von den genannten Flüssigkeiten destilliren über. Wird etwas von dem Destillate in eine Lösung von Chlorcalcium in 2 Th. Wasser (spec. Gew. = 1,33) geträpelt, so schwimmt Schwefelkohlenstoff auf, Chloroform dagegen sinkt unter, Weingeist löst sich darin auf. Werden einige Tropfen von dem Destillate mit Jodwasser (einfache Lösung von Jod in Wasser) geschüttelt, so nehmen Schwefelkohlenstoff und Chloroform das Jod auf und sammeln sich violett-roth (Schwefelkohlenstoff) oder carmoisinroth (Chloroform) gefärbt am Boden. Wird nun die Flüssigkeit mit einem gleichen Volum dreifach-gewässertter Schwefelsäure (3 Th. conc. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser) versetzt und gemischt, so fällt das farbige Chloroform zu Boden, der farbige Schwefelkohlenstoff schwimmt oben auf. — Weingeist mischt sich mit Jodwasser ohne dessen Farbe zu verändern. (Vgl. Hager in d. Chem. Centralhalle 1870. S. 106).

Das ätherische Senföl ist wesentlich Allylrhodanür ($C^6H^5, C^2NS^2 = \text{All Rh}$), enthält aber gewöhnlich, wenn nicht künstlich erzeugt, mehr oder weniger Allylcyanür ($C^6H^5, C^2N = \text{All Cy}$) beigemischt, wodurch dessen spec. Gew. vermindert wird, da letzteres leichter als Wasser ist (0,839 bei $12,8^\circ C.$ nach Will.) Auch wird es durch Salmiakgeist nicht in eine in Wasser lösliche Verbindung übergeführt, wie Allylrhodanür (welches unter solchen Verhältnissen in das in Wasser lösliche krystallisirbare Thiosinamin oder Rhodallin sich umsetzt), sondern bleibt unverändert.

Oxalium.

(Sal Acetosellae, Kali oxalicum acidum, Oxalas kalicus acidus. Sauerkleesalz, saures oxalsures Kali.)



Farblose, luftbeständige Krystalle oder weisses, krystallinisches Pulver, geruchlos, von stark saurem Geschmacke; auf Platinblech oder in einem Porzellanschälchen erhitzt, hinterlässt es einen weissen oder grauweissen Rückstand (nächster Unterschied vom Weinstein), welcher befeuchtetes Curcumapapier bräunt und wovon ein wenig auf dem Oehre des Platindraths in die Weingeistflamme gehalten, dieser eine violette Färbung ertheilt. In 20—25 Wasser von mittlerer Temperatur löslich zu einer Flüssigkeit, welche blaues Lackmuspapier stark röthet und in Gypslösung oder andern verdünnten Lösungen von Kalksalzen überhaupt einen weissen Niederschlag bewirkt, welcher beim Zusatze von Essigsäure nicht verschwindet, wohl aber durch Salz- oder Salpetersäure.

Erkennung
und

Um schnell und unzweifelhaft festzustellen, ob man zweifach-oxalsures Kali (α), die im Sauerklee (Oxalis Acetosella) ausschliesslich enthaltene Verbindung, oder das vierfach-saure (β) vor sich hat, zerreibt man etwas davon zu Pulver, wägt davon eine beliebige kleine Menge ab (etwa 1 Grmm.) und übergiesst in einem kleinen Becherglase mit wenigem Wasser; eine zweite genau gleiche Menge erhitzt man in einem kleinen Platin-, Silber- oder Porzellantiegel allmählig bis zum schwachen Glühen, unterhält dies eine kurze Weile, lässt dann erkalten, fügt den Rückstand der erstern mit Wasser übergossenen Portion zu und rührt mit einem Glasstabe wohl um. Die Mischung ist nun neutral, wenn das Salz, womit man operirt hat, das zweifach-kleesure Salz war, sie ist erheblich sauer, wenn es das vierfach-kleesure gewesen oder davon enthält. — Letzteres Salz hat übrigens bei der technischen Verwendung einen grösseren Werth als das erstere, denn es enthält in 100 Th. $42\frac{1}{2}$ Th. wirksame Kleesäure, das erstere aber nur $24\frac{2}{3}$ Th.

Prüfung.

Palladium. (Palladium.)

Pd = 53,3.

Ein in Farbe, Glanz, Geschmeidigkeit und schwierige Schmelzbarkeit dem Platin sehr ähnliches Metall, doch von viel geringerem spec. Gewicht (11,8); kommt im Handel in Form von Blech oder auch als graue schwammige Masse (durch Glühen von Cyanpalladium oder Palladiumsalmiak gewonnen) vor. Sowohl durch das specif. Gew., als auch durch das Verhalten beim Erhitzen an der Luft und gegen Jodtinctur kann Palladiumblech sehr schnell von Platinblech unterschieden werden. Wird nämlich Palladiumblech an der Luft bis zum beginnenden Glühen erhitzt, so läuft es in Folge oberflächlicher Oxydation blau an, nimmt aber, wenn es noch stärker erhitzt und dann schnell abgekühlt wird, seinen metallischen Glanz wiederum an. Bringt man einen Tropfen Jodtinctur auf Palladiumblech und lässt denselben an der Luft verdampfen, so wird

Charakteri-
stische Kenn-
zeichen.