universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

Lunge, Georg

Berlin, 1900

Organische Präparate

urn:nbn:at:at-ubi:2-6887

Organische Präparate.

Von

Dr. **J. Messner,**
Chemiker im Hause E. Merck, Darmstadt.

Acetanilid.

$C_6H_5 . NH . CO . CH_3$. Molek.-Gew. 135, 13.

Acetanilid besteht aus farblosen, glänzenden Tafeln oder Krystallblättchen, die sich in 195 Theilen kaltem und etwa 18 Theilen siedendem Wasser, in 3,5 Theilen Alkohol, leicht in Aether und Chloroform zu neutral reagirenden Flüssigkeiten lösen. Es ist geruchlos und von schwach brennendem Geschmacke. Acetanilid schmilzt bei 114° und siedet bei 295°.

Erhitzt man Acetanilid mit Kalilauge und giebt einige Tropfen Chloroform zu, so tritt sofort der Geruch nach Isonitril auf. Erhält man 0,1 g Acetanilid mit 2 ccm Salzsäure etwa eine halbe Minute lang in gelindem Sieden, fügt dann 2 ccm 5%-ige wässerige Phenollösung und genügend Chlorkalklösung zu, so tritt eine röthlichviolette Trübung ein, die auf Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit einer indigoblauen Lösung Platz macht.[1])

Prüfung auf Verunreinigungen.[2])

Anorganische Stoffe: 1 g Acetanilid darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Fremde organische Stoffe: Acetanilid muss sich beim Schütteln mit Schwefelsäure in dieser ohne Färbung auflösen. Die kaltgesättigte

[1]) Identitätsreaktionen: Z. f. analyt. Ch. **27**, 666, **28**, 103, 354, 709, 711. Pharm. Centr. H. **30**, 241, 663, **32**, 41. Pharm. Ztg. 1898, 546.

[2]) Ueber Prüfung und Werthbestimmung des Acetanilids: Pharm. Ztg. 1890, 306.

wässerige Lösung des Acetanilids darf sich auf Zusatz von Eisenchloridlösung nicht färben; Anilinsalze geben eine grünschwarze, Antipyrin eine rothe, Salipyrin eine violette, Thallin eine grüne Färbung.

Freies Anilin, Staub, harzige Stoffe, Acettoluide lassen sich auf folgende Art nachweisen: Versetzt man eine siedend heisse Lösung von 1 g Acetanilid in 30 ccm Wasser mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so muss diese Lösung mindestens 5 Minuten lang rosa gefärbt bleiben und darf sich auch bei erneutem Aufkochen nicht entfärben oder Ausscheidungen aufweisen[1]).

Freie Essigsäure: Die kaltgesättigte wässerige Lösung des Acetanilids darf blaues Lakmuspapier nicht röthen.

Aceton.

$CH_3 . CO . CH_3$. Molek.-Gew. 58,06.

Aceton ist eine farblose, leicht bewegliche, neutrale Flüssigkeit, die leicht entzündbar ist und mit leuchtender, nicht russender Flamme verbrennt. Es hat einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch und einen kampferartigen Geschmack. Aceton siedet bei 56—57° und hat das spec. Gewicht 0,7973. Es löst sich in jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Oelen. Versetzt man 10 ccm Aceton mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit, wobei keine Erwärmung eintreten darf (Aldehyd), dann mit 10 ccm $^1/_{10}$-N.-Jodlösung und verdünnt die Mischung mit 60 ccm Wasser, so entsteht eine Trübung von Jodoform.[2])

Prüfung auf Verunreinigungen.

Nicht flüchtige Stoffe: 25 ccm Aceton dürfen beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

Freie Säuren: Blaues Lakmuspapier darf durch Aceton nicht geröthet werden.

Empyreumatische Stoffe: Die Mischung von gleichen Theilen Aceton und Wasser muss vollkommen klar sein.

Aldehyd: Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung 15 Minuten lang im Wasserbade erwärmt, darf sich Aceton nicht bräunlich färben oder metallisches Silber ausscheiden.

Einwirkung von Kaliumpermanganat. 10 ccm Aceton mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) versetzt, darf bei

[1]) An die Handelswaare kann man diese strenge Anforderung nicht immer stellen. Das zu dieser Probe verwendete Reagensglas ist vorher auf das peinlichste zu reinigen.

[2]) Identitäts- und Farbenreaktionen: Pharm. Centr. H. **36**, 616, **37**, 439. Z. f. analyt. Ch. **32**, 347, **37**, 47.

einer 15° nicht übersteigenden Temperatur innerhalb 15 Minuten die Rosafärbung nicht vollständig verlieren. Durch diese Probe lässt sich auch Aldehyd mit nachweisen.[1]) Ein Aceton, das 0,5 Volumprocent Aldehyd enthält, entfärbt sich bei dieser Behandlung in 5 Minuten, ein 0,25 volumprocentiges in 10 Minuten. Freie Mineralsäuren dürfen bei dieser Reaktion nicht zugegen sein, da solche auch bei aldehydfreiem Aceton sofortige Entfärbung des Kaliumpermanganats bewirken.

Wasser: 30 ccm Aceton schüttelt man mit geglühtem Kaliumkarbonat in einer verschlossenen Flasche, wobei das Kaliumkarbonat nicht feucht werden darf. Beim Mischen von 50 ccm Aceton mit 50 ccm Petroläther (Siedep. 40—60°) dürfen sich keine zwei Schichten bilden.

Quantitative Bestimmung.

G. Krämer hat eine quantitative Bestimmung des Acetons im Methylalkohol ausgearbeitet, die sich auch zur Bestimmung des Gehaltes im käuflichen Aceton verwenden lässt. Zu diesem Zwecke verdünnt man das Aceton mit 9 Theilen Wasser, setzt Natronlauge und Jodlösung in genügender Menge zu und schüttelt mit einer genau gemessenen Menge Aether aus, in welchen das gebildete Jodoform übergeht. Verdampft man alsdann einen bestimmten Theil der ätherischen Lösung auf einem gewogenen Uhrglase, trocknet über Schwefelsäure und wiegt, so lässt sich aus der erhaltenen Jodoformmenge der Gehalt des Acetons berechnen. Betreffs näherer Angaben über Ausführung und Berechnung sei auf die Originalabhandlung verwiesen.[2])

Dieser Methode ist die titrimetrische Bestimmung von J. Messinger vorzuziehen.[3])

Verwiesen sei ferner noch auf das von H. Stracke[4]) angegebene Verfahren zur Bestimmung des Acetons. Der Verfasser verwandelt das Keton in Natriumacetatlösung durch überschüssiges Phenylhydrazin in Hydrazon, das durch Fehling'sche Lösung nicht verändert wird, während das überschüssige Phenylhydrazin durch heisse Fehling'sche Lösung zersetzt wird und seinen Stickstoff vollständig abgiebt, der dann volumetrisch gemessen werden kann. Aus dem gefundenen Stickstoff lässt sich das nicht verbrauchte und aus der Differenz das verbrauchte Phenylhydrazin und daraus das Aceton berechnen.

Eine einfachere Bestimmungsmethode des Acetons auf titrimetrischem Wege ist von Robineau und Rollin beschrieben worden.[5]) Sie be-

[1]) Zum Aldehydnachweiss: Z. f. analyt. Ch. **22**, 259, **30**, 208, **34**, 226.
[2]) Berl. Ber. **13**, 1000.
[3]) Berl. Ber. **21**, 3366. Siehe auch unter: Methylalkohol.
[4]) Monatshefte f. Chem. **12**, 524 oder Z. f. analyt. Ch. **31**, 573.
[5]) Moniteur scientifique **7**, 272 und Z. f. analyt. Ch **33**, 87.

ruht auf der Ueberführung des Acetons in Jodoform und hat den Vorzug, dass die Resultate durch Anwesenheit von Aethylalkohol oder Methylalkohol nicht beeinträchtigt werden.

Aethyläther.

$C_2H_5 . OC_2H_5$. Molek.-Gew. 74,1.

Das spec. Gew. des Aethers schwankt je nach der Reinheit zwischen 0,718 bis 0,725. Während der gewöhnliche Handelsäther, der noch geringe Mengen Wasser oder Alkohol enthält, das spec. Gewicht 0,725 hat, soll der reinste, von genannten Stoffen fast vollkommen befreite Aether ein spec. Gewicht 0,718—0,720 zeigen, was schon eine gewisse Garantie für seine Reinheit bietet. Für genaue quantitative Fettbestimmungen, zur Analyse von Alkaloiden und für Narkosezwecke soll nur ein solcher Aether Verwendung finden, der nicht über 0,720 bis 0,722 spec. Gewicht hat.

Der Aether ist eine farblose, leicht bewegliche und leicht entzündliche Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruche, die bei 34—36° siedet.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Rückstand: Lässt man 20 ccm Aether in einer Glasschale freiwillig verdunsten, so darf der an der Glaswand verbleibende Beschlag keinen Geruch haben, darf blaues Lakmuspapier weder röthen noch bleichen und muss beim Erwärmen auf dem Wasserbade ohne Rückstand flüchtig sein.

Säure: Schüttelt man 20 ccm Aether mit 5 ccm Wasser, so darf letzteres keine saure Reaktion zeigen. Abgesehen von zufälligen Verunreinigungen mit anderen Säuren wird eine saure Reaktion meist von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Essigsäure herkommen, die von der Darstellung herstammen, wie Schwefelsäure oder durch Einwirkung feuchter Luft auf den Aether entstanden sind wie Salpeter- und Essigsäure. Reinster Aether färbt nach Günther[1]) befeuchtetes, rothes Lackmuspapier blau.

Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, Aethylperoxyd: Schüttelt man 10 ccm Aether mit 1 ccm Jodkaliumlösung in einem vollen, geschlossenen Glasstöpselglase, so darf die Jodkaliumlösung und der Aether innerhalb 1 Stunde keinerlei Färbung annehmen. Diese Operation ist unter Ausschluss des direkten Tageslichtes auszuführen und bei Narkosäther nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches auf 6 Stunden auszudehnen.

---

[1]) Pharm. Centr. H. **36**, 41.

Ueberschichtet man in einem Uhrglase oder Glasschälchen einen ccm einer frisch bereiteten Ferrosulfatlösung (1 : 10) mit 10 ccm Aether und lässt einige Tropfen Natronlauge zufliessen, so darf sich das entstandene Eisenhydroxydul innerhalb einer Minute nicht braun färben.

Aldehyd: Man zerstösst etwa 5 g Aetzkali in erbsengrosse Stücke und übergiesst diese sofort mit 10 ccm Aether. Unter öfterem Umschütteln stellt man die Mischung einen Tag lang an einen dunklen Ort, während welcher Zeit sich keine braune Ausscheidung oder Färbung bemerkbar machen darf.

Fuselöl und fremde Riechstoffe: Filtrirpapier, mit Aether durchfeuchtet, darf nach dem Verdunsten des Letzteren keinen Geruch mehr abgeben.

Vinylalkohol weist man nach Poleck und Thümmel[1]) nach, indem man Aether mit einer Mischung von 4,5 Volum gesättigter Kaliumkarbonatlösung und 1 Volum gesättigter Quecksilberchloridlösung schüttelt. Bei Anwesenheit von geringen Mengen Vinylalkohol tritt in der wässerigen Lösung eine weissliche Trübung von Vinylquecksilberoxychlorid ein.

Schwefelverbindungen: Beim Schütteln von 10 ccm Aether mit einem Tropfen Quecksilber darf sich letzteres nicht verändern und darf keine schwarze Abscheidung entstehen. Eventuell kann eine Schwarzfärbung auch durch Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufen werden.[2])

Alkohol: Wenn der Aether das richtige spec. Gewicht hat, so ist eine Prüfung auf Alkohol nicht nöthig. Nach Lieben schüttelt man den Aether mit Wasser aus, versetzt die wässerige Lösung mit Natronlauge und Jodlösung und erwärmt. Bei Anwesenheit von Alkohol tritt Jodoformbildung auf.[3])

Wasser: Beim Schütteln des Aethers mit entwässertem Kupfersulfat darf sich letzteres nicht grün oder blau färben. Noch schärfer ist eine Probe mit metallischem Natrium. Giebt man ein Stückchen Natrium mit frischer Schnittfläche in Aether, so überzieht sich das Metall mit einem gelblichweissen Ueberzug von Natriumhydroxyd. Bei einem als „wasserfrei“ bezeichneten Aether darf bei dieser Probe das Metall innerhalb 6 Stunden seinen Glanz nicht verlieren; auch darf nur eine sehr geringe Gasentwickelung stattfinden. Weniger scharf ist folgende Probe: Mit gleichen Theilen Schwefelkohlenstoff gemischt, darf sich der Aether nicht trüben.

---

[1]) Berl. Ber. 1889, 2863.

[2]) Pharm. Ztg. 1889, 222.

[3]) Tabelle des spec. Gewichts von Alkohol-Aethermischungen: Z. f. analyt. Ch. **26**, 97.

Aethylbromid.

C_2H_5Br. Molek.-Gew. 109,01.

Aethylbromid ist eine klare, farblose, stark lichtbrechende, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche das spec. Gewicht 1,453—1,457 und den Siedepunkt 38—40° hat. Ganz reines Aethylbromid[1]) hat das spec. Gewicht 1,4735 und den Siedep. 38—39°.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische und nicht flüchtige organische Stoffe: Verdunstet man 20 ccm Aethylbromid auf dem Dampfbade, so darf kein Rückstand hinterbleiben.

Bromwasserstoff: Aethylbromid reagire neutral. Schüttelt man 10 ccm Aethylbromid mit 10 ccm Wasser einige Sekunden lang, hebt 5 ccm der wässerigen Schicht ab und versetzt mit 2 Tropfen $^1/_{10}$-N.-Silbernitratlösung, so darf sich die Mischung innerhalb 5 Minuten nicht trüben.

Anmerkung: Das Aethylbromid darf nicht direkt mit Silbernitratlösung geschüttelt werden, da sich sonst immer Bromsilber bildet.

Ammylverbindungen, Aethylenbromid, organische Schwefelverbindungen: In einem mit Glasstöpsel versehenen, vorher mit Schwefelsäure ausgespülten, Glascylinder schüttelt man während einer Stunde 10 ccm Aethylbromid mit 10 ccm Schwefelsäure öfter gut durch. Während dieser Zeit darf keine Gelbfärbung der Schwefelsäure zu bemerken sein.

Aethyläther[2]): Ein eventueller Gehalt von Aether ergiebt sich aus einem zu niedrigen spec. Gewicht.

Aethylbutyrat.

$C_3H_7 . CO . OC_2H_5$. Molek.-Gewicht 116, 12.

Der Buttersäureäthyläther ist eine farblose, in Wasser wenig, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther lösliche Flüssigkeit, welche in verdünntem Zustande einen angenehmen, ananasähnlichen Geruch und Geschmack besitzt. Sein spec. Gewicht ist 0,887, sein Siedepunkt 121°.

---

[1]) Da sich ein solches Präparat leicht gelb färbt, so wird das Handelsprodukt mit etwa 1% Alkohol geliefert, der die Zersetzung verhindert oder verzögert. Auch das Deutsche Arzneibuch gestattet einen Gehalt von 1% Alkohol.

[2]) Soll in Handelssorten bis zu 15% vorgekommen sein: Pharm. Centr. H. **35**, 674.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische und nicht flüchtige organische Stoffe: 20 ccm Buttersäureäther müssen bei gelindem Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein.

Salzsäure und Schwefelsäure: Schüttelt man 20 ccm Buttersäureäther mit 10 ccm Wasser, so darf das abgeschiedene Wasser weder durch Silbernitratlösung noch durch Baryumchloridlösung verändert werden[1]).

Alkohol: Schüttelt man 20 ccm Buttersäureäther mit 20 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung, so darf sich nach der vollständigen Trennung der beiden Flüssigkeiten das Volumen der Chlorcalciumlösung nicht verändert haben.

Anmerkung: Buttersäureester kommt in alkoholischer Lösung als Ananasäther in den Handel. Der Gehalt an Ester lässt sich in solchen Sorten durch Ausschütteln mit dem mehrfachen Volumen gesättigter Chlorcalciumlösung annähernd genau bestimmen.

Wasser: In dem 10-fachen Volumen Benzol muss sich Buttersäureäther ohne Trübung auflösen.

Aldehyd.

$CH_3 . C OH$. Molek.-Gew. 44,04.

Der Acetaldehyd ist eine farblose, leicht bewegliche und entzündbare Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,79 und dem Siedepunkt 21—22°. Der reinste Aldehyd des Handels (Aldehyd absolutus) hat cirka 75% Acetaldehyd, während der Aldehyd concentratissimus etwa 40%, der Aldehyd concentratus etwa 30% hat.

Aldehyd wird durch Natronlauge gelbbraun getrübt; ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen mit Aldehyd reducirt[2]).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 50 ccm Aldehyd hinterlassen beim Verdampfen auf dem Wasserbade keinen Rückstand.

Metalle: Aldehyd wird weder durch Schwefelwasserstoffwasser noch auf weiteren Zusatz von Ammoniakflüssigkeit verändert[3]).

---

[1]) Das abgeschiedene Wasser reagirt immer sauer infolge frei gewordener Buttersäure.

[2]) Farbenreaktionen des Aldehyds; Zeitschr. f. analyt. Chem. **32**, 347; **37**, 47.

[3]) Auf Zusatz von Ammoniak tritt starke Erwärmung ein, die sich bis zum Sieden steigert.

Salzsäure, Chloride: Aldehyd wird durch Silbernitratlösung nicht sofort verändert.

Essigsäure: Löst man 20 ccm Aldehyd in 100 ccm Wasser und 3 ccm Normal-Natronlauge, so muss die Lösung auf Zusatz von Phenolphtaleïn roth gefärbt werden.

Anmerkung: Ein guter Aldehyd enthält in 100 ccm nicht mehr als 0,6 g Essigsäure.

Quantitative Bestimmung.

Nach Bourcart[1]) verfährt man folgendermaassen:

Man stellt sich folgende Lösungen her:

Kaliumdichromat 10 g im Liter,
Schwefelsäure 10 volumprocentig,
Jodkalium 1 : 10,
Stärkelösung,
Natriumthiosulfatlösung,

die auf obige Dichromatlösung genau eingestellt ist, so dass 1 ccm Thiosulfatlösung 1 ccm Dichromatlösung entspricht.

10 ccm des zu untersuchenden Aldehyds löst man mit Wasser zum Liter.

10 ccm der Aldehydlösung giebt man in eine gut verschliessbare Druckflasche von 100—125 ccm Inhalt, fügt 50 ccm Dichromatlösung und 20 ccm Schwefelsäure zu, erhitzt, nachdem man die Flasche verschlossen hat, 3 Stunden lang im siedenden Wasserbade. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Flasche in ein Becherglas, giebt soviel Jodkalilösung zu, dass eine klare braune Lösung entsteht und titrirt mit Thiosulfatlösung zurück. Bei der Oxydation des Aldehyds durch Chromsäure wird Essigsäure gebildet und zwar verbraucht ein Molekül Aldehyd $^1/_3$ Molekül Dichromat oder 1 Molekül Dichromat oxydirt 3 Moleküle Aldehyd. Es entspricht demnach 1 ccm der verbrauchten Dichromatlösung 0,00448625 g Aldehyd. Um den Procentgehalt des untersuchten Aldehyds zu erhalten, multiplicirt man die gefundene, verbrauchte Anzahl von ccm Dichromatlösung mit 4,48625, vorausgesetzt, dass man mit den angegebenen Mengenverhältnissen gearbeitet hat.

Obige Methode ist unbrauchbar, wenn der Aldehyd, was bei geringeren Sorten immer der Fall ist, Alkohol enthält. Man bedient sich dann besser folgender Methode:

In eine 125 ccm fassende Druckflasche bringt man 30 ccm Wasser, 20 ccm Ammoniakflüssigkeit (spec. Gew. 0,91), 25 ccm Normal-Silberlösung und 25 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 2 ccm Aldehyd

[1]) Bull. Soc. Ind. de Mulh. 1889, 558.

in 100 ccm Wasser. Nachdem man die Flasche gut verschlossen, erhitzt man das Ganze etwa 8 Stunden lang im siedenden Wasserbade, lässt dann erkalten und bringt das Reaktionsgemisch in einen 250 ccm fassenden Maasskolben. Mit Wasser schwenkt man den Inhalt der Druckfiasche nach und füllt bis zur Marke auf. Nachdem man gut durchgeschüttelt, lässt man absetzen und titrirt von der klaren Lösung 50 ccm nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und nach Zugabe von etwas Eisenalaunlösung mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammonlösung. Auf diese Art erfährt man, wie viel Silberlösung von der angewandten Menge Aldehyd zur Umsetzung verbraucht wurde. 1 ccm Normal-Silberlösung entspricht 0,02202 g Aldehyd.

Ameisensäure.

HCO . OH. Molek.-Gew. 46,02.

Die Ameisensäure ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 100° siedet, unter 0° erstarrt und bei 8,5° schmilzt. Sie hat das spec. Gew. 1,2256. Ameisensäure mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol. Durch Schwefelsäure wird Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt. Erwärmt man eine wässerige Lösung der Ameisensäure (1 : 10) mit Silbernitrat, so wird metallisches Silber ausgeschieden; erwärmt man eine solche mit Quecksilberchlorid, so wird Quecksilberchlorür ausgeschieden; erwärmt man sie mit gelbem Quecksilberoxyd, so wird unter Entwicklung von Kohlensäure metallisches Quecksilber abgeschieden.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 5 g Ameisensäure müssen beim Erhitzen ohne wägbaren Rückstand verbrennen.

Blei, Kupfer, Eisen: Eine Lösung von Ameisensäure (1 : 20) soll nach dem Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Salzsäure, Oxalsäure: Eine wässerige Lösung von Ameisensäure (1 : 20) soll weder durch Silbernitratlösung bei gewöhnlicher Temperatur noch nach dem Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit durch Chlorcalciumlösung verändert werden.

Essigsäure: Erwärmt man 1 ccm Ameisensäure mit 20 ccm Wasser und 6 g gelbem Quecksilberoxyd unter öfterem Umschütteln so lange im Wasserbade bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, und filtrirt, so soll das Filtrat nicht sauer reagiren.

Akroleïn, Allylalkohol, brenzliche Stoffe: Ameisensäure darf nach dem Uebersättigen mit Natronlauge keinen stechenden oder brenzlichen Geruch abgeben.

Da im Handel Ameisensäure in verschiedener Verdünnung mit Wasser vorkommt, so stellt man durch Titration mit Kalilauge zuerst den Gehalt an Ameisensäure fest und stellt dann obige Prüfungen im passenden Verhältniss, d. h. in der entsprechenden Verdünnung an.

Das deutsche Arzneibuch schreibt eine Säure von 24—25% mit dem spec. Gew. 1,060—1,063 vor.

Quantitative Bestimmung.

Die Ameisensäure bestimmt man in wässeriger Lösung mit Normal-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn. 1 ccm Normal-Natronlauge entspricht 0,04602 g Ameisensäure.

Amylacetat.

$C_5H_{11} . CO . O CH_3$. Molek.-Gew. 130,14.

Amylacetat (Isoamylacetat) ist eine farblose, leicht bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Vollkommen reines Amylacetat hat das spec. Gew. 0,8692 und den Siedepunkt 138°. Die im Handel vorkommenden reinen Sorten haben das spec. Gew. 0,875—0,876 und sieden bei etwa 136—143°.

Amylacetat löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, fast unlöslich ist es in Wasser.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische und nicht flüchtige organische Verbindungen: 20 ccm Amylacetat müssen bei gelindem Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein.

Salzsäure, Schwefelsäure: Schüttelt man 30 ccm Amylacetat mit 15 ccm Wasser, so darf das abgeschiedene Wasser durch Silbernitratlösung höchstens opalisirend getrübt werden, durch Baryumchloridlösung aber auch nach längerem Stehen nicht verändert werden[1]).

Alkohol: Schüttelt man 25 ccm Amylacetat mit 25 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung, so darf letztere höchstens um 1 ccm zugenommen haben, wenn sich die Flüssigkeiten vollkommen getrennt haben.

Anmerkung: Amylacetat kommt in 10% alkoholischer Lösung als Birnäther oder Pear Oil in den Handel. Ein solches Produkt wird bei der Behandlung mit Chlorcalciumlösung ca. 90% seines Volumens an letztere abgeben, wobei man zur Ausschüttelung allerdings besser das mehrfache Volumen Chlorcalciumlösung verwendet. Auf diese Art

[1]) Infolge geringer Mengen freier Essigsäure reagirt das abgeschiedene Wasser immer sauer.

lässt sich für gewöhnlich genügend genau in solchen Handelssorten der Gehalt an Amylacetat nachweisen. Das spec. Gew. ist als Nachweis für den Alkoholgehalt nicht maassgebend, da ein 75—76 volumprocentiger Alkohol dasselbe spec. Gew. hat wie Amylacetat.

Wasser: Mit der zehnfachen Menge Benzol oder Chloroform muss Amylacetat eine vollkommen klare Lösung geben.

Anmerkung: In den besseren Handelssorten wird man fast immer geringe Mengen Wasser finden, die sich durch trübe Löslichkeit darthun.

Amylnitrit.

$(CH_3)_2 CH . CH_2 . CH_2 . O . NO$. Molek.-Gew. 117,11.

Amylnitrit ist eine klare, gelbliche Flüssigkeit von fruchtartigem Geruche, die in Wasser fast unlöslich ist, sich aber mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischt. Der Siedepunkt ist in der Litteratur verschieden angegeben; so giebt Hilger 94—95° an, Bernthsen 96°, Chapman[1]) 97—98°, Guthrie[2]) 99° und das deutsche Arzneibuch 97—99°. Das spec. Gewicht wird von Dunstan, Williams[3]) zu 0,880, von Hilger zu 0,902 und vom deutschen Arzneibuch zu 0,870—0,880 angegeben. Die im Handel befindlichen Präparate haben meistens einen etwas niedrigeren Siedepunkt als oben angegeben. Jedenfalls wird man ein Amylnitrit, das schon bei 90° zu sieden beginnt, nicht beanstanden können, wenn es den sonstigen Anforderungen entspricht, wohl aber ein solches, das über 99° siedet, da ein höherer Siedepunkt auf einen zu hohen Gehalt an Amylalkohol hinweist. Ueberhaupt ist zu berücksichtigen, dass Amylnitrit sich fortwährend in geringer Zersetzung befindet und dass sich sowohl der Siedepunkt und das spec. Gewicht als auch der Gehalt an Säure und an Amylalkohol ändern können.

Amylnitrit verbrennt mit gelber, leuchtender und russender Flamme; auf Zusatz von Salzsäure und einigen Krystallen Ferrosulfat entsteht eine Braunfärbung.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Freie salpetrige Säure: 1 ccm Wasser mit 0,1 ccm Ammoniakflüssigkeit (0,96) und 2 Tropfen Lackmustinktur dürfen sich mit 5 ccm Amylnitrit geschüttelt nicht roth färben, was einem Maximalgehalt von etwa 0,35% salpetriger Säure entspricht.

Valeraldehyd: Eine Mischung von 1 ccm Amylnitrit, 1,5 ccm Silber-

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1867, 734.
[2]) Liebig's Annalen **111**, 82.
[3]) Jahresb. über Fortschr. d. Chem. 1888, 1418.

nitratlösung, 1,5 ccm absolutem Alkohol und einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit darf sich beim gelinden Erwärmen nicht braun oder schwarz färben.

Wasser: Auf 0° abgekühlt darf sich Amylnitrit nicht trüben.

Quantitative Bestimmung.

Das Amylnitrit lässt sich titrimetrisch auf verschiedene Art bestimmen, so nach der für Aethylnitrit angegebenen Methode von E. Schmidt, Pharm. Chemie II, 567 und nach Curtmann, Südd. Apoth. Zeitg. 1898, 716. Eine Beschreibung und Beurtheilung verschiedener Methoden findet sich auch in der Südd. Apoth. Zeitg. 1897, 66 und 305. Die beste und einfachste Methode ist die gasvolummetrische:

26 g Amylnitrit verdünnt man in einem Maasskolben mit 91%-igem Alkohol zu 500 ccm, giebt davon 5 ccm in ein Nitrometer[1]) und fügt 10 ccm Jodkalilösung (1 + 5) und alsdann 10 ccm Normal-Schwefelsäure zu. Das entwickelte Stickoxydgas wird unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand gemessen. Für gewöhnlich genügt es, wenn man bei etwa 20° abliest und jeden ccm für 2% Amylnitrit in Rechnung bringt. Ein gutes Amylnitrit wird bei obiger Operation also mindestens 40 ccm Stickoxydgas liefern, entsprechend 80% Amylnitrit, während ein 100%-iges 50 ccm liefern müsste. Der chemische Vorgang verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$C_5 H_{11} NO_2 + KJ + H_2 SO_4 = J + KH SO_4 + C_5 H_{11} OH + NO.$$

Bei normalem Barometerstand wiegt 1 ccm Stickoxyd bei 0° = 0,0013423 g. Will man genaue Messungen vornehmen, so reducirt man das gefundene Volum auf 0° und 760 mm Barometerstand nach folgender Formel: $v_0 = \frac{v_1 \cdot b}{760 \cdot (1 + 0{,}0366\ t)}$, wobei v_0 das gesuchte Volum bei 0°, v_1 das abgelesene Volum, b der abgelesene Barometerstand und t die Versuchstemperatur ist.

Atropin.

$C_{17} H_{23} NO_3$. Molek.-Gew. 289,27.

Atropin besteht aus farblosen, nadelförmigen Krystallen, die bei 113° schmelzen[2]). Atropin löst sich in etwa 300 Theilen Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Man prüft es wie das im Nach-

---

[1]) Man verwendet am besten das Lunge'sche Nitrometer. (I. Band S. 122 ff.)

[2]) Nach unserer Beobachtung ist der Schmelzpunkt des reinen, inaktiven Atropins 113°, während er in der Litteratur und im deutschen Arzneibuche zu 115,5° angegeben ist.

folgenden beschriebene Atropinsulfat, indem man es in Wasser und der nöthigen Menge Schwefelsäure löst. In alkoholischer Lösung muss Atropin optisch inaktiv sein.

Atropinsulfat.

$(C_{17}H_{23}NO_3)_2H_2SO_4$. Molek.-Gew. 676,56.

Atropinsulfat kommt in weissen, krystallinischen Massen (kleine nadelförmige Krystalle) in den Handel. Es soll bei etwa 180° schmelzen, da es aber immer etwas Hyoscyaminsulfat enthält, das bei 206° schmilzt, so wird dadurch der Schmelzpunkt etwas erhöht. Uebrigens kommt es bei diesem Präparate sehr auf die Umstände an, unter denen man den Schmelzpunkt bestimmt. Nimmt man letzteren im Roth'schen Apparate vor unter sehr langsamer Temperatursteigerung, so erhält man bei bester, über Schwefelsäure getrockneter Handelswaare einen Schmelzpunkt von 183°, erhitzt man rasch, so fällt der Schmelzpunkt höher aus und kann bei demselben Präparate bis zu 190° gefunden werden. Dabei muss eben berücksichtigt werden, dass der Schmelzpunkt des Atropinsulfates ein Zersetzungspunkt ist. Am sichersten geht man in zweifelhaften Fällen, wenn man das Goldchloriddoppelsalz darstellt und davon den Schmelzpunkt bestimmt, der bei einem guten Präparate nicht über 138° liegen darf.

Atropinsulfat löst sich leicht in Wasser und Alkohol zu farblosen, neutralen Flüssigkeiten, schwer in Aether, Benzol und Chloroform.

Trocknet man 0,01 g Atropinsulfat mit etwas rauchender Salpetersäure auf dem Dampfbade ein, so hinterbleibt ein kaum gelblich gefärbter Rückstand, der durch alkoholische Kalilauge nach dem Erkalten violett gefärbt wird.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 0,1 g Atropinsulfat darf beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen.

Organische Verunreinigungen: 0,1 g Atropinsulfat muss sich in 5 ccm Schwefelsäure ohne Färbung auflösen.

Fremde Alkaloïde: Diese Lösung in Schwefelsäure darf durch Salpetersäure nicht gefärbt werden. Die wässerige Lösung des Atropinsulfats (0,1 : 6) darf durch Ammoniakflüssigkeit nicht getrübt werden.

Hyoscyamin: Die freie Base muss in alkoholischer Lösung optisch inaktiv sein. Je mehr Hyoscyamin sie enthält, desto mehr dreht sie nach links[1]).

---

[1]) Drehungsvermögen des Hyoscyamins ist: $\alpha_D = -20{,}97°$.

Benzaldehyd.

$C_6H_5 . C OH$. Molek.-Gew. 106,06.

Benzaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Es siedet bei 179—180° und hat das specifische Gewicht 1,05. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther, wenig in Wasser (etwa in 300 Theilen).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: Beim Erhitzen verbrennt Benzaldehyd mit stark russender Flamme, und hinterlässt beim Glühen keinen Rückstand.

Chlor: 2 ccm Benzaldehyd giebt man in einen kleinen Porzellantiegel, stellt denselben auf einen Porzellanteller von geeigneter Grösse, zündet mit der Bunsenflamme das Benzaldehyd an und stellt ein innen mit Wasser bespritztes 2 Liter fassendes Becherglas darüber, das man zuweilen etwas vom Teller abhebt, um die Luftzufuhr zu reguliren. Es ist zweckmässig, einigemale die Flamme zu ersticken und das Becherglas mit etwas Wasser zu bespritzen, bevor man von neuem entzündet. Ist auf diese Art alles Benzaldehyd verbrannt, so spült man das Becherglas und den Teller mit wenig Wasser aus, bringt letzteres auf ein kleines Filter und spült mit Wasser nach bis das Filtrat 20 ccm beträgt. Das Filtrat versetzt man nach Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure mit Silbernitratlösung, wobei nur eine sehr geringe Opalescenz eintreten darf.

Anmerkung: Absolut chlorfrei ist das künstliche Benzaldehyd niemals. Ausser der angegebenen einfach ausführbaren Methode kann man auch auf folgende Art Chlor im Benzaldehyd nachweisen:

Organische Chloride (z. B. Benzylchlorid): 10 g Benzaldehyd destillirt man, fängt die zuerst übergehenden 10—12 Tropfen in 5%-iger alkoholischer Kalilauge auf, erhitzt diese Lösung einige Zeit am Rückflusskühler und verdunstet dann den Alkohol. Den Rückstand nimmt man in etwas Wasser auf, schüttelt zur Entfernung öliger Produkte mit Aether aus und versetzt nach Abgiessen des Aethers die wässerige Lösung mit Salpetersäure und filtrirt von der ausgeschiedenen Benzoësäure ab. Das Filtrat prüft man wie oben mit Silbernitratlösung auf Chlor.

Chlorbenzaldehyde: 2 ccm Benzaldehyd schüttelt man mit 40 ccm Wasser, giebt 6 g (chlorfreies) Natriumkarbonat zu, erwärmt gelinde und lässt 5%-ige (chlorfreie) Kaliumpermanganatlösung zufliessen, bis der Geruch nach Bittermandelöl fast vollkommen verschwunden ist. Verschwindet dabei nicht auch die Rothfärbung des zugesetzten Kalium-

permanganates, so setzt man tropfenweise Alkohol zu bis Entfärbung eingetreten ist. Die Mischung filtrirt man und versetzt mit verdünnter (chlorfreier) Schwefelsäure. Nach dem vollständigen Erkalten wird die ausgeschiedene Benzoësäure auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, in etwas Natriumkarbonatlösung gelöst und nach Zusatz von Kaliumnitrat zur Trockene verdampft und geglüht. Der Glührückstand wird mit Wasser und Salpetersäure zu 20 ccm gelöst und mit Silbernitrat wie oben auf Chlor geprüft.

Nitrobenzol: Nach Marpurgo[1]) giebt man in eine kleine Porzellanschale 2 Tropfen Phenol, 3 Tropfen Wasser und ein erbsengrosses Stück Kaliumhydroxyd. Man erwärmt vorsichtig zum Sieden und giebt das zu untersuchende Benzaldehyd mit Wasser angeschüttelt zu. Nach anhaltendem Sieden entsteht an den Rändern der Flüssigkeit ein karmoisinrother Ring. Fügt man gesättigte Chlorkalklösung zu, so nimmt dieser Ring eine smaragdgrüne Farbe an, womit die Anwesenheit von Nitrobenzol nachgewiesen ist.

Man löse 1 g Benzaldehyd in 20 ccm Alkohol und verdünnt mit Wasser bis zur bleibenden Trübung. Alsdann giebt man granulirtes Zink und Schwefelsäure zu. Nach beendigter Wasserstoffentwickelung filtrirt man die Flüssigkeit, dampft den Alkohol weg und weist eventuell aus Nitrobenzol gebildetes Anilin, wie folgt, nach: Die Hälfte des Filtrates versetzt man mit einigen Tropfen Kaliumdichromatlösung und kocht kurze Zeit, wobei in Anwesenheit von Anilin eine schwache Violettfärbung eintritt. Die andere Hälfte des Filtrates neutralisirt man mit Kalilauge und setzt Natriumhypochlorit zu. Bei Anwesenheit von Anilin tritt Violettfärbung auf.

Alkohol: Schüttelt man 20 ccm Benzaldehyd mit 20 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung, so darf letztere nach vollkommener Trennung der Flüssigkeiten nicht zugenommen haben[2]).

Wasser: Benzaldehyd muss sich in der zehnfachen Menge Chloroform vollkommen klar auflösen.

Benzoësäure: Schüttelt man 20 ccm Benzaldehyd mit 20 ccm Wasser, so darf das abgeschiedene Wasser nur schwach sauer reagiren.

Anmerkung: Grössere Mengen Benzoësäure scheiden sich im Benzaldehyd krystallinisch ab.

Blausäure: 2 ccm Benzaldehyd schüttelt man mit 20 ccm Normalkalilauge, giebt einige Tropfen Ferrosulfat zu und erwärmt bis nahe

---

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Russland **29**, 205.

[2]) Mischt man 3 ccm Benzaldehyd mit 10 ccm Salpetersäure (1,4 spec. Gew.), so entsteht bei Anwesenheit von Alkohol Gasentwicklung und rothe Dämpfe.

zum Sieden. Alsdann setzt man Salzsäure im Ueberschuss zu und einen Tropfen Eisenchloridlösung. Bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff entsteht Berlinerblau.

Anmerkung: Blausäure ist im Bittermandelöl enthalten und kann deshalb in Benzaldehyd, das aus Bittermandelöl dargestellt wurde, enthalten sein. Das Bittermandelöl selbst kommt gewöhnlich mit der Bezeichnung „blausäurefrei“ oder „blausäurehaltig“ in den Handel. Das blausäurefreie Bittermandelöl ist nicht giftig. Natürliches blausäurehaltiges Bittermandelöl kann man von künstlichem Benzaldehyd auch durch das Verfahren von Kremel[1]) unterscheiden, nach welchem blausäurehaltiges Bittermandelöl Benzoin liefert, künstliches Benzaldehyd aber nicht.

Benzoësäure.

$C_6H_5 . COOH$. Molek.-Gew. 122,06.

Von den Benzoësäuren des Handels kommen hier die officinelle Harzbenzoësäure und die chemisch reine aus Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid und Hippursäure dargestellte Säure in Betracht.

Die officinelle Benzoësäure, die aus Siambenzoë sublimirt sein soll, besteht aus weisslichen bis bräunlichgelben Blättchen oder nadelförmigen Krystallen, die einen seidenartigen Glanz und einen brenzlichen benzoëartigen Geruch besitzen. Sie schmilzt bei 120° und siedet bei 240°.

Benzoësäure löst sich in 270 Theilen Wasser von 15°, leicht in heissem Wasser, in Aeter, Alkohol, Benzin, Benzol, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Sie ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Schüttelt man 0,2 g Benzoësäure während 15 Minuten öfter mit einer Mischung von 1 ccm Normal-Kalilauge und 20 ccm Wasser, filtrirt und giebt zum Filtrat einen Tropfen Eisenchloridlösung, so erhält man einen rothbraunen bis schmutzigrothen Niederschlag.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Die officinelle Benzoësäure muss in siedendem Wasser schmelzen, wenn mehr Säure verwendet wird als sich in der betreffenden Wassermenge löst. Künstliche Benzoësäure schmilzt unter diesen Umständen nicht.

Anorganische und fremde organische Stoffe: Wird etwa 0,2 — 0,3 g Benzoësäure in einem Reagensglase erhitzt, so schmilzt sie zuerst zu einer gelben bis bräunlichen Masse und sublimirt dann, wobei kein oder nur ein sehr geringer brauner Rückstand bleiben darf. Jeden-

[1]) Pharm. Centr. H. **30**, 134.

falls darf keine Verkohlung stattfinden, die auf Zucker, Hippursäure, Weinsäure und Citronensäure hinweisen würde.

Salicylsäure: Die wässerige Lösung der Benzoësäure mit Eisenchloridlösung versetzt und vom entstandenen Niederschlag abfiltrirt darf keine Violettfärbung zeigen.

Sumatrabenzoësäure, Zimmtsäure: 1 g Benzoësäure mit 1 g Kaliumpermanganat und 10 ccm Wasser 10—15 Minuten im verschlossenen Reagensglase im siedenden Wasserbade erwärmt, darf nach dem Abkühlen keinen Geruch nach Bittermandelöl zeigen.

Künstliche Säure: 1 g Benzoësäure soll mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit eine gelbe bis bräunliche Flüssigkeit geben, die auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure wieder ausgeschieden wird. Setzt man zu dieser Mischung 5 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so soll nach 4 Stunden die rothe Farbe des Letzteren fast vollkommen verschwunden sein.

0,4 g Benzoësäure werden mit 0,6 g chlorfreiem Calciumkarbonat und wenig Wasser gemischt, auf dem Dampfbade eingetrocknet und hierauf geglüht. Wird der Glührückstand mit Salpetersäure und Wasser zu 20 ccm gelöst und mit Silbernitratlösung versetzt, so darf die Flüssigkeit nur schwach opalisirend getrübt werden. Diese Probe, die einen Gehalt von Chlorbenzoësäure nachweisen soll und damit den Nachweis liefern soll, ob künstliche aus Benzalchlorid, Benzylchlorid, Benzotrichlorid etc. dargestellte Benzoësäure zugesetzt wurde oder nicht, hat keinen absoluten Werth. Es sind reine künstliche Benzoësäuren im Handel, die ebensowenig Chlor enthalten als die aus Harz sublimirte und ein Zusatz solch einer Säure lässt sich in der Harzbenzoësäure durch obige Reaktion auf Chlor nicht nachweisen. Nur grobe Verfälschungen mit minderwerthiger chlorhaltiger Benzoësäure lassen sich auf diese Art bestimmen. Man hat diese Reaktion bis jetzt beibehalten, weil man lange Zeit die künstliche Benzoësäure nicht frei oder doch annähernd frei von Chlorbenzoësäure darstellen konnte[1]). H. Hayer[2]) benutzt zum Nachweis, ob Benzoësäure nur aus Harz sublimirt oder über Harz sublimirt wurde, das sogenannte cyanitirte Eisenchlorid, eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Eisenchlorid und Ferricyankalium, ein Reagens von zweifelhaftem Werthe. Es wird nach wie vor dem Lieferanten gegenüber Vertrauenssache sein, ob er die Säure nur aus Harz sublimirt hat, oder ob er künstliche Säure zugesetzt, d. h. ob er künstliche Säure über Harz mitsublimirt hat.

Die chemisch reine Benzoësäure unterscheidet sich von der Harz-

[1]) Zum Chlornachweis in Benzoësäure: Pharm. Centr. H. 1899, 183.
[2]) Pharm. Centr. H. **26**, 392.

benzoësäure durch ihre rein weisse Farbe, farblose Lösung in Alkohol und Ammoniakflüssigkeit und den Mangel an brenzlichen Stoffen. Sie schmilzt in siedendem Wasser nicht, schmilzt bei 121,4° und siedet bei 249°.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische und fremde organische Stoffe: 1 g Benzoësäure darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Im Reagensglase erhitzt, muss sie vollständig sublimiren ohne zu verkohlen. 1 g Benzoësäure muss sich in 20 ccm Schwefelsäure fast ohne Färbung oder doch nur mit gelblicher Farbe auflösen.

Chlorbenzoësäure: 0,4 g Benzoësäure wie bei Harzbenzoësäure mit Calciumkarbonat geglüht und gelöst, dürfen mit Silbernitratlösung kaum eine Opalescenz zeigen oder doch nur eine sehr schwache.

Quantitative Bestimmung.

Durch Titration mit Kalilauge lässt sich die Reinheit der Benzoësäure kontrolliren. Man löst zu diesem Zwecke 1 g Benzoësäure in 10 ccm Normal-Kalilauge, verdünnt mit 40 ccm Wasser und titrirt unter Verwendung von Phenolphtaleïn mit Normal-Salzsäure. 1 ccm der verbrauchten Normal-Kalilauge entspricht 0,12206 g Benzoësäure.

Brenzkatechin.

$C_6H_4 . \overset{1}{O}H . \overset{2}{O}H$. Molek. Gew.-110,06.

Brenzkatechin besteht aus farblosen, glänzenden, schwach riechenden rhombischen Blättchen oder säulenförmigen Krystallen, die sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Wasser lösen. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Es schmilzt bei 104° und siedet bei 240 bis 245°.

Die wässerige Lösung des Brenzkatechin wird durch Eisenchlorid grün gefärbt; diese Lösung färbt sich mit wenig Natronlauge violett, im Ueberschuss der Letzteren intensiv roth. Silbernitrat wird von Brenzkatechin schon in der Kälte reducirt, Fehling'sche Lösung erst beim Erhitzen. Die wässerige Lösung wird sowohl von Bleiacetat als auch Bleiessig gefällt[1]).

---

[1]) Unterschied von Resorcin und Hydrochinon. Resorcin wird in wässeriger Lösung durch Bleiessig, nicht aber durch Bleiacetat gefällt; Hydrochinon wird weder durch Bleiessig noch durch Bleiacetat gefällt.

Farbenreaktionen: Chem. Centr. Bl. 1898, II 1282. Pharm. Centr. H. **39**, 798. Zeitschr. f. analyt. Chem. **28**, 252, **34**, 235.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Brenzkatechin darf beim Erhitzen keinen Rückstand hinterlassen. Phenol: Die wässerige Lösung (1 : 10) darf beim Kochen keinen Geruch nach Phenol abgeben.

Fremde organische Stoffe: Brenzkatechin löst sich in Schwefelsäure mit schwacher Rosafärbung, eine Bräunung der Schwefelsäure darf nicht eintreten.

Quantitative Bestimmung.

Man löst 0,5 g Brenzkatechin in 50 ccm Wasser und lässt unter Umschwenken allmählich koncentrirte wässerige Bleiacetatlösung zufliessen. Nach dem Absetzenlassen des gebildeten weissen Niederschlages ($C_6H_4O_2Pb$) prüft man mit Bleiacetatlösung, ob in der Lösung keine Fällung mehr erzeugt wird und sammelt dann den Niederschlag auf einem gewogenen Filter. Man wäscht nochmals mit Wasser aus und trocknet den Niederschlag bei 100°. Zur Kontrolle kann man den Trockenrückstand nach dem Wiegen glühen, mit Salpetersäure lösen und nach dem Verdünnen mit Wasser das Blei als Sulfat fällen und als solches zur Wägung bringen.

1 g Pb $C_6H_4O_2$ entspricht 0,35264 g Brenzkatechin, 1 g Bleisulfat entspricht 0,36328 g Brenzkatechin.

Bromoform.

$CHBr_3$. Molek.-Gew. 252,89.

Bromoform ist eine farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit, welche sich sehr schwer in Wasser löst, mit Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther in allen Verhältnissen mischbar ist. Reinstes Bromoform hat das spec. Gew. 2,904, schmilzt bei 9° und siedet bei 149 bis 150°. Das officinelle Bromoform hat das spec. Gew. 2,829 — 2,833, schmilzt bei 7° und siedet bei 148—150°. Letzteres, das Bromoform des deutschen Arzneibuches, hat etwa 4% Alkohol, wodurch es haltbarer ist als das alkoholfreie, weshalb aber der Siedepunkt, Schmelzpunkt und das spec. Gew. niedriger ist. Bromoform mit etwa 1% Alkohol hat das spec. Gew. 2,885.

Nicht flüchtige Stoffe: 20 ccm Bromoform müssen beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein.

Brom: Bromoform muss vollkommen farblos sein. Schüttelt man 5 ccm Bromoform mit 5 ccm Wasser 0,25 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfat und etwas Jodzinkstärkelösung, so soll weder das Bromoform gefärbt noch die Stärkelösung gebläut werden.

Bromwasserstoff: Schüttelt man 10 ccm Bromoform mit 10 ccm Wasser, so darf das abgehobene Wasser blaues Lackmuspapier nicht sofort röthen. Schichtet man das abgehobene Wasser vorsichtig über Silbernitratlösung, so darf an der Berührungsstelle kein trüber Ring entstehen.

Fremde organische Stoffe: Schüttelt man in einem mit Schwefelsäure gespülten Glascylinder 10 ccm Bromoform mit 10 ccm Schwefelsäure, so darf sich letztere innerhalb 10 Minuten nicht färben.

Aldehyde: Schüttelt man 20 ccm Bromoform mit 10 ccm Wasser, so darf das abgehobene Wasser nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit und Silbernitratlösung wenigstens eine halbe Stunde lang keine Reduktionserscheinung des Silbernitrats hervorrufen.

Chinin.

$C_{20} H_{24} O_2 N_2$. Molek.-Gew. 324,32.

Das reine Chinin kommt meist als Hydrat $C_{20} H_{24} O_2 N_2 + 3 H_2 O$ in den Handel. Es ist ein weisses, krystallinisches bitterschmeckendes Pulver, das an der Luft leicht verwittert, sein Wasser aber nur bei langsamem Trocknen bei 100° vollkommen verliert. Das Hydrat schmilzt bei 57°.

Das wasserfreie Chinin dagegen, das man durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in feinen, seideglänzenden Nadeln erhält, schmilzt bei 174,6°. Zur Prüfung auf Reinheit verfährt man wie bei Chininsulfat, eventuell führt man dasselbe erst in das Sulfat über.

Chininsulfat[1]) besteht aus feinen, weissen Nadeln von bitterem Geschmack, bei 15° löslich in 800 Theilen Wasser, 100 Theilen Alkohol, und 40 Theilen Glycerin, fast unlöslich in Chloroform und Aether; löslich in 25 Theilen siedendem Wasser und 6 Theilen siedendem Alkohol.

Die kaltgesättigte Lösung des Chininsulfats zeigt keine Fluorescenz, wohl aber auf Zusatz von Schwefelsäure. 10 ccm der wässerigen Lösung mit 2 ccm Chlorwasser gemischt und mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt werden grün gefärbt[2]).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische und organische Stoffe: 1 g Chininsulfat muss ohne Rückstand verbrennen. Mit Salpetersäure oder Schwefelsäure durchfeuchtet darf sich das Salz kaum färben. Löst man 1 g Chininsulfat

[1]) $(C_{20} H_{24} O_2 N_2)_2 H_2 SO_4 + 8 H_2 O$.

[2]) Identitätsreaktionen: Pharm. Centr. H. **38**, 343, 593, 610.

bei 40 — 50° in 7 ccm einer Mischung von 2 Volum Chloroform und 1 Volum absoluten Alkohol auf, so muss eine klare Lösung entstehen, die sich beim Erkalten nicht trübt.

Saures schwefelsaures Chinin: Die kaltgesättigte wässerige Lösung reagirt neutral.

Chininhydrochlorid: Die kaltgesättigte, wässerige Lösung darf durch Silbernitratlösung nicht getrübt werden.

Salicylsäure: Dieselbe Lösung darf durch Eisenchloridlösung nicht violett gefärbt werden.

Fremde Chinaalkaloïde: Man übergiesst 2 g bei 40—50° vollständig verwittertes Chininsulfat mit 20 ccm Wasser und stellt die Mischung eine halbe Stunde lang unter öfterem Umschütteln in ein Wasserbad von 60—65°. Hierauf kühlt man die Mischung auf 15° ab und lässt sie bei dieser Temperatur 2 Stunden lang unter öfterem Umschütteln stehen, worauf man sie durch ein trockenes Leinwandstückchen abpresst und die erhaltene Flüssigkeit durch ein kleines Filter filtrirt. 5 ccm des 15° zeigenden Filtrats werden allmählich mit Ammoniakflüssigkeit (von 15° und 0,96 spec. Gew.) versetzt, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst ist. Zu dieser Auflösung sollen nicht mehr als 4 ccm Ammoniakflüssigkeit gebraucht werden.

Ausser dieser Kerner'schen Methode, die für gewöhnlich genügt, kann man sich der Methode von C. Hielbig[1]) bedienen, besonders wenn es von Interesse ist, welches der Chinaalkaloïde als Verunreinigung vorhanden ist. Quantitativ arbeitet man nach W. Koppeschaar[2]), der 1. die Herapathitmethode, 2. die Trennung mittels Aether und 3. die optische Methode[3]) vorschlägt.

Da eine Verunreinigung des Chininsulfats durch andere Chinabasen meistens aus Cinchonidin besteht, bei dessen Abwesenheit man sich für gewöhnlich auch die Prüfung auf andere Basen schenken kann, so mögen hier zwei einfache Methoden wiedergegeben werden.

In einem geräumigen Reagensglase übergiesst man[4]) 0,7 g Chininsulfat mit 20 Tropfen verdünnter Salzsäure und 7 ccm Wasser, giebt 7 ccm krystallisirtes thiophenfreies Benzol zu und erwärmt im Wasserbade anf 60 — 70°. Nach Zusatz von 3 ccm Ammoniakflüssigkeit wird die Mischung gut durchgeschüttelt, in einen kleinen Scheidetrichter gegossen und nach dem Absetzen der wässerigen Flüssigkeit letztere abgelassen. Man lässt die Benzollösung etwa eine halbe Stunde bis znm

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Russland **27**, 257 oder Zeitschr. f. analyt. Chem. **28**, 120.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. **24**, 362.

[3]) Siehe auch O. Hesse, Annal. d. Chem. **243**, 131.

[4]) Nach Wood und Barret, Chemical News **48**, 3.

Auskrystallisiren des Chinins stehen, filtrirt durch ein trockenes Filter und lässt das Filtrat nochmals bis zum Krystallisiren stehen. Hat das zu prüfende Chininsulfat 1 % Cinchonidin, so kann man nach 3 bis 4 Stunden neben dem eventuell noch auskrystallisirten Chinin (rhombische Krystalle) federartige Gruppen feiner Nadeln erkennen, wozu man sich am besten der Luppe bedient. War mehr Cinchonidin vorhanden, so erfolgt die Ausscheidung dieser Nadeln schneller und reichlicher (bei 5 % etwa in ½ Stunde), war weniger als 1 % vorhanden, so erfolgt die Ausscheidung erst bei langsamen Verdunsten der Lösung in einigen Tagen. Um Täuschungen zu vermeiden ist es nöthig, die Krystalle in der Flüssigkeit zu beobachten, da im oberen Theile des Reagensglases sich Krystalle beim Verdunsten des Benzols abscheiden.

Einfach ist auch folgende Prüfung:

Man löst 4 g Chininsulfat in 120 ccm siedendem Wasser und lässt die Lösung unter öfterem Umschütteln auf 50° erkalten. Hierauf filtrirt man vom ausgeschiedenen Chininsulfat ab, dampft das Filtrat auf 10 ccm ein, bringt es in eine kleine Stöpselflasche und schüttelt es nach dem Erkalten mit 10 ccm Aether und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit. Nachdem das Ganze 24 Stunden lang an einem kühlen Orte gestanden, sammelt man die ausgeschiedenen Cinchonidin- eventuell auch Cinchoninhaltigen Chininkrystalle auf einem gewogenen Filter, wäscht mit wenig Aether und trocknet bei 100°. Sie dürfen nicht mehr als 0,12 g wiegen.

Wassergehalt: Das deutsche Arzneibuch verlangt, dass das Chininsulfat bei 100° getrocknet nicht mehr als 15 % Wasser verliert, was einem Salze mit 7½ aq entsprechen würde.

Chininhydrochlorid[1]), das nach dem Sulfat das wichtigste und gebräuchlichste Chininsalz ist, besteht aus weissen, oft büschelförmig vereinigten Nadeln, die sich bei 15° in 34 Theilen Wasser und in 3 Theilen Alkohol lösen. Die Lösungen fluoresciren nicht.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: wie beim Sulfat.

Saures Chininhydrochlorid: wie bei Sulfat.

Chininsulfat: Die wässerige Lösung (1 : 50) darf durch Chlorbaryumlösung nur sehr schwach getrübt werden.

Baryumchlorid: Die wässerige Lösung (1 : 50) darf durch Schwefelsäure nicht verändert werden.

Wassergehalt: Trocknet man Chininhydrochlorid bei 100°, so darf es nicht mehr als 9 % an Gewicht verlieren.

Fremde Chinaalkaloide: 2 g Chininhydrochlorid löse man in

[1]) $C_{20}H_{24}O_2N_2HCl + 2H_2O$.

einer Porzellanschale in 20 ccm Wasser bei 60°, gebe 1 g zerriebenes, nicht verwittertes Natriumsulfat zu und arbeite mit einem Pistill die Masse gut durch. Nach dem Erkalten stelle man die Schale in Wasser von 15°, lasse eine halbe Stunde bei dieser Temperatur stehen, filtrire durch ein trockenes Filter von 7 ccm Durchmesser und prüfe 5 ccm des Filtrates nach Kerner wie beim Sulfat.

Andere Chininsalze prüft man mit Berücksichtigung ihres sauren oder neutralen Charakters und des betreffenden Säurerestes wie das Sulfat oder Chlorid, indem man sie nöthigenfalls in letztere überführt.

Chloralhydrat.

$C Cl_3 . C OH . H_2 O$. Molek.-Gew. 165, 38.

Choralhydrat besteht aus farblosen, durchsichtigen, monoklinen Krystallen, die bei 58° schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, langsam und weniger leicht in Benzol, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer, in anderen Lösungsmitteln reagirt Chloralhydrat neutral.

Uebergiesst man Chloralhydrat mit Kalilauge, so tritt Chloroformgeruch auf.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Chloralhydrat darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Salzsäure: Die alkoholische Lösung des Chloralhydrats (1 : 10) darf durch Silbernitratlösung nicht sofort verändert werden und darf blaues Lakmuspapier nicht röthen.

Chloralalkoholat: Uebergiesst man 5 g Chloralhydrat mit 5 ccm farbloser Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4, so darf auch bei gelindem Erwärmen keine Gelbfärbung eintreten. Das Deutsche Arzneibuch giebt folgende Prüfung an; „0,2 g Chloralhydrat sollen beim vorsichtigen Erhitzen in offener Schale brennbare Dämpfe nicht entwickeln.“ Da letztere Probe zuweilen zu Irrthümern Veranlassung giebt, ist die Probe mit Salpetersäure vorzuziehen.

Fremde organische Stoffe: 1 g Chloralhydrat in einem mit Schwefelsäure gespülten Glase mit 10 ccm Schwefelsäure geschüttelt, darf letztere innerhalb einer Stunde nicht färben.

Quantitative Bestimmung.

Chloralhydrat setzt sich schon in der Kälte mit Kalilauge quantitativ in Chloroform und ameisensaures Kalium um:

$$C Cl_3 . CO H . H_2 O + K OH = C H Cl_3 + H CO . O K + H_2 O.$$

5 g Chloralhydrat löst man in 50 ccm Normal-Kalilauge, giebt Phenolphtaleïn zu und titrirt das überschüssige Kali sofort mit Normal-Salzsäure. Die zur Umsetzung verbrauchten ccm Kalilauge multiplicirt man mit 0,16538, um die in 5 g der angewendeten Substanz enthaltene Menge Chloralhydrat zu erhalten. Enthält das Chloralhydrat etwas freie Salzsäure, so giebt man 10 g in einen 100 ccm Maasskolben, setzt 0,5 g Calciumkarbonat und 50 ccm Wasser zu und schüttelt einige Minuten gut durch. Alsdann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, mischt gut und filtrirt. 50 ccm des Filtrates giebt man in 50 ccm Normal-Kalilauge und verfährt wie oben angegeben.

Chloroform.

$CHCl_3$. Molek.-Gew. 119, 36.

Chloroform ist eine klare, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche. Reinstes Chloroform hat das spec. Gewicht 1,502 und den Siedepunkt 62°. Das Chloroform, wie es zu medicinischen Zwecken verwendet wird, soll nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches das spec. Gewicht 1,485—1,489 und den Siedepunkt 60—62° haben. Der niedrigere Siedepunkt und das niedrigere spec. Gewicht haben ihren Grund in einem Gehalt von circa 1% Alkohol, wodurch das Präparat haltbarer wird.

Chloroform löst sich nur wenig in Wasser (in etwa 150 Theilen), leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, in fetten und ätherischen Oelen. Erwärmt man Chloroform mit Kalilauge und einem Anilinsalz, so tritt der Isonitrilgeruch auf.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische und nicht flüchtige organische Stoffe: 20 ccm Chloroform dürfen beim Verdunsten keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Salzsäure: Schüttelt man 20 ccm Chloroform mit 10 ccm Wasser, so darf das abgehobene Wasser blaues Lakmuspapier nicht röthen und über Silbernitratlösung geschichtet an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten keinen trüben Ring zeigen.

Chlor: Schüttelt man 5 ccm Chloroform mit 3 ccm Wasser und 2 ccm Jodzinkstärkelösung, so darf weder das Chloroform gefärbt noch die Stärkelösung gebläut werden.

Fremde organische Stoffe: Schüttelt man 20 ccm Chloroform mit 15 ccm Schwefelsäure, so darf sich letztere innerhalb einer Stunde nicht färben.

Chlorkohlenstoff: Chloroform soll nicht erstickend riechen. 20 ccm Chloroform versetzt man mit einer Lösung von 3 Tropfen Anilin in 5 ccm Benzol. Bei Anwesenheit von Chlorkohlenstoff entsteht eine Trübung oder ein krystallinischer Niederschlag von Phenylharnstoff[1]).

Alkohol: Alkoholfreies Chloroform darf Kaliumpermanganatlösung nicht entfärben. Einen grösseren Gehalt von Alkohol kann man nach H. Hager durch Ausschütteln von Chloroform mit einer Mischung von 4 Volum Glycerin und 1 Volum Wasser in einem graduirten Cylinder ermitteln.

Aldehyd: Setzt man zu 10 ccm Chloroform 1 ccm Nessler's Reagens, so darf sich letzteres nicht färben. In Anwesenheit von Aldehyd tritt eine braunrothe Färbung oder ein grauer Niederschlag auf. Auch beim Schütteln von Chloroform mit Silbernitratlösung erkennt man Aldehyd an der Braunfärbung der Silberlösung.

Quantitative Bestimmung.

Eine volumetrische Bestimmung von Chloroform beschreibt L. de Saint-Martin im Compt. rend. **106**, 492.

Citronensäure.

$C_6H_8O_7 + H_2O$. Molek.-Gew. 210, 1.

Die Citronensäure besteht aus grossen, farblosen, rhombischen Prismen, die bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft nicht verwittern, ihr Wasser aber bei 100° vollständig verlieren. An feuchter Luft zerfliesst sie oberflächlich. Die krystallisirte Citronensäure hat keinen festen Schmelzpunkt, da sie schon bei 70—75° zusammensintert, die wasserfreie Säure schmilzt bei 153—154°. Citronensäure löst sich in 0,55 Theilen Wasser, in ein Theil Alkohol und in circa 50 Theilen Aether. Löst man 0,1 g Säure in 1 ccm Wasser und giebt 40—50 ccm Kalkwasser zu (die Lösung muss alkalisch reagiren), so entsteht beim Kochen ein weisser, flockiger Niederschlag, der sich beim Abkühlen der Lösung innerhalb 3 Stunden wieder löst.

Prüfung auf Verunreinigung.

Anorganische Stoffe: 0,5 g Citronensäure müssen beim Erhitzen ohne wägbaren Rückstand verbrennen.

Calciumcitrat: Die Lösung der Säure (1 : 10) in Wasser darf nach Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit durch Ammonoxalatlösung nicht verändert werden.

[1]) Scholvien, Pharm. Centr. H. **34**, 611.

Blei, Kupfer, Eisen: Löst man 5 g Citronensäure in Wasser und setzt so viel Ammoniakflüssigkeit zu, dass die Lösung nur schwach sauer reagirt, so darf durch Schwefelwasserstoff keine Veränderung der Lösung hervorgerufen werden.

Schwefelsäure: Die wässerige Lösung der Säure (1 : 10) darf durch Chlorbaryumlösung nicht getrübt werden.

Zucker, Weinsäure, Oxalsäure: Eine Mischung aus 1 g Citronensäure und 10 ccm Schwefelsäure, welche in einem mit Schwefelsäure gereinigten Porzellanmörser bereitet worden ist, darf sich höchstens gelb, aber nicht braun färben, wenn sie in einem Reagensglase eine Stunde lang im siedenden Wasserbade erwärmt wird.

1 g Citronensäure in 2 ccm Wasser gelöst darf auf Zusatz von Kaliumacetat und Alkohol nicht getrübt werden.

Quantitative Bestimmung.

1 g krystallisirte Citronensäure (mit 1 aq.) erfordert zur Neutralisation 14,4 ccm Normal-Kalilauge. 1 ccm Normal-Kalilauge entspricht 0,07003 g Citronensäure. Als Indikator verwendet man Phenolphtalein.

Cocainhydrochlorid.

$C_{17} H_{21} NO_4 . H Cl$. Molek.-Gew. 339, 71.

Das Cocainhydrochlorid bildet farblose, prismatische Krystalle, die bei 185—186° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Die Lösungen des Cocainhydrochlorids rufen auf der Zunge vorübergehend Unempfindlichkeit hervor. Erhitzt man 1 g Cocainhydrochlorid mit 10 ccm Schwefelsäure 5—10 Minuten lang auf etwa 100°, so entwickelt sich beim vorsichtigen Mischen mit 20 ccm Wasser ein Geruch nach Benzoesäuremethyläther und es erfolgt eine reichliche Ausscheidung von Benzoesäure. Versetzt man die wässerige Lösung des Cocainhydrochlorids mit einigen Tropfen Salpetersäure und Silbernitratlösung, so erhält man einen weissen Niederschlag von Chlorsilber.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Cocainhydrochlorid darf beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Freie Salzsäure: Die wässerige Lösung bes Cocainhydrochlorids muss neutral reagiren.

Cinnamylcocain und organische Verunreinigungen: 0,1 g Cocainhydrochlorid soll in 5 ccm Wasser unter Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst, eine Flüssigkeit liefern, welche durch

5 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) violett gefärbt wird. Bei Ausschluss von Staub soll diese Färbung im Laufe einer halben Stunde kaum eine Abnahme zeigen. (Prüfung des Deutschen Arzneibuches).

Eine bessere Beobachtung gestattet folgende Probe: Löst man 0,1 g Cocainhydrochlorid in 5 ccm Wasser und giebt einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) zu, so darf die Rothfärbung der Lösung innerhalb 15 Minuten nicht abnehmen. Als Vergleichsflüssigkeit benützt man eine Mischung von 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung mit 5 ccm Wasser.

Anmerkung: Die Reagensgläser sind für diese Reaktion auf das Sorgfältigste zu reinigen.

Fremde Alkaloide: Versetzt man die wässerige Lösung des Cocainhydrochlorids (0,1 : 10) mit 10 Tropfen 3%-iger Chromsäurelösung, so entsteht durch jeden Tropfen ein gelber Niederschlag, der sich sofort wieder löst; auf Zusatz von 2 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1,124) scheidet sich dieser Niederschlag wieder aus.

Anmerkung: Die Chromsäure benützt Schaeffer (The Chimist and Druggist 1899, 591), um fremde Cocabasen nachzuweisen. Nach dem Autor löst man 0,05 Cocainhydrochlorid in 20 ccm Wasser, setzt 5 ccm einer 3%-igen Chromsäurelösung zu und 5 ccm 10%-ige Salzsäure (bei 15°). Ist das Cocainhydrochlorid rein, so bleibt die Lösung klar, je mehr fremde Cocabasen vorhanden sind, desto stärker die entstandene Trübung. Man wird gut thun, diese Schäffer'sche Reaktion mit Vorsicht aufzunehmen, bis auch von anderer Seite die Brauchbarkeit derselben Bestätigung findet oder nicht.

Maclagan-Probe[1]): Löst man 0,1 g Cocainhydrochlorid in 100 ccm Wasser und giebt 0,2 ccm Ammoniakflüssigkeit (spec. Gewicht 0,96) zu, so entsteht beim kräftigen Reiben der Glaswandung mittels eines Glasstabes innerhalb 10 Minuten ein flockig krystallinischer Niederschlag, ohne dass eine milchige Trübung der Flüssigkeit stattfindet; letztere soll vielmehr wasserhell bleiben.

Für das Deutsche Arzneibuch ist folgende Probe vorgesehen: Wird die Lösung von 0,1 g Cocainhydrochlorid in 100 ccm Wasser mit 4 Tropfen Ammoniakflüssigkeit versetzt, so soll bei ruhigem Stehen innerhalb einer Stunde eine Trübung nicht entstehen[2]).

Organische Stoffe, Zucker, fremde Alkaloide: In Sal-

---

[1]) Zur Maclagan-Probe vergleiche: Günther, Pharm. Centr. H. 1899, 186. Merck, Pharm. Ztg. 1899, No. 42 und 45. Boehringer, Pharm. Centr. H. **40**, 393. Zimmer Cie. Pharm. Ztg. 1899, 583.

[2]) Diese Probe hat nach meiner Erfahrung keinen Werth.

petersäure und in Schwefelsäure muss sich Cocainhydrochlorid im Verhältniss 1 : 10 ohne Färbung auflösen.

Wasser: Trocknet man Cocainhydrochlorid bei 100°, so soll kein Gewichtsverlust eintreten oder doch nur unter 1%.[1])

Essigäther.

$C_2H_5 . CO . O CH_3$. Molek.-Gew. 88, 08.

Essigäther ist eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem, erfrischendem Geruch. Er mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und mit 17 Theilen Wasser.

Vollkommen reiner, wasser- und alkoholfreier Essigäther hat das spec. Gewicht 0,9068 und siedet bei 77°. Das reine Handelsprodukt, wie es auch arzneilich Verwendung findet, hat das spec. Gewicht 0,900 bis 0,904 und siedet bei 74—76°. Letzteres enthält noch Spuren von Wasser und Alkohol.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische und nicht flüchtige organische Stoffe: 50 ccm Essigäther dürfen beim Verdunsten auf dem Wasserbade keinen Rückstand hinterlassen.

Freie Säure (Essigsäure): Wirft man ein Stückchen blaues Lakmuspapier in Essigäther, so darf es nicht sofort geröthet werden.

Amylverbindungen und Buttersäureester: Uebergiesst man Filtrirpapier mit Essigäther und lässt bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so darf kein Geruch nach fremden Estern auftreten, wenn der Geruch nach Essigäther verschwunden ist.

Amylalkohol und organische Verunreinigungen: Schichtet man einige ccm Essigäther über Schwefelsäure, so darf an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten keine gefärbte Zone entstehen.

Wasser und Alkohol: Schüttelt man 25 ccm Essigäther mit 25 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung eine Minute lang kräftig durch, so darf eine kaum merkliche Zunahme der Chlorcalciumlösung stattfinden.

Anmerkung: Schüttelt man mit Wasser aus, so nimmt das Volumen des Wassers um 2—2,5 ccm zu, infolge Aufnahme von Essigäther, aber auch der Essigäther nimmt Wasser auf. Die Benützung einer kaltgesättigten Chlorcalciumlösung in Wasser lässt eine bessere

[1]) Aus Wasser krystallisirt das Salz mit 2 Molekülen Wasser entsprechend 9,5%, die es beim Erwärmen leicht abgiebt.

Beurtheilung des Wasser- oder Alkoholgehaltes zu, da Wasser und Alkohol vollständig von der Chlorcalciumlösung aufgenommen werden. Ein mehr als zulässiger Wassergehalt ist auch an der trüben Löslichkeit in Benzol kenntlich.

Essigsäure.

$CH_3 . COOH$. Molek.-Gew. 60, 04.

Reine Essigsäure kommt im Handel in verschiedener Stärke vor. Die beiden wichtigsten Sorten sind die 96%-ige mit dem spec. Gewicht 1,064, wie sie vom Deutschen Arzneibuch vorgeschrieben wird, und die 99%-ige Säure, der sogenannte Eisessig oder Acid. acetic. glaciale mit dem spec. Gewicht 1,060. Beide Sorten, wie auch die weniger cencentrirten Sorten des Handels, müssen die unten angegebenen Proben aushalten, wenn sie für rein gelten sollen.

Die concentrirte Essigsäure ist eine farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit, welche bei niedriger Temperatur (etwa bei 10^0) erstarrt und bei 117^0 siedet. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslich.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe und nicht flüchtige organische Stoffe: 50 g Essigsäure dürfen beim Verdunsten nicht mehr als 1 mg Rückstand hinterlassen.

Metalle und Erden: 20 g Essigsäure, mit 80 g Wasser verdünnt, dürfen mit Schwefelwasserstoffwasser keine Braunfärbung zeigen. 10 g Essigsäure mit 90 g Wasser verdünnt, müssen, mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt, auch nach längerem Stehen in der Wärme auf Zusatz von Schwefelammon und Ammonoxalatlösung unverändert bleiben.

Arsen: 2 ccm Essigsäure mit 6 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, dürfen innerhalb einer Stunde keine Färbung zeigen. Besser als Zinnchlorürlösung (Bettendorfs Reagens), welches meistens schwach gelblich gefärbt ist. verwendet man eine Lösung von unterphosphorigsaurem Natrium in Salzsäure. Man stellt letztere her, indem man 1 Theil unterphosphorigsaures Natrium mit 2 Theilen Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 anreibt und nach 10 Minuten durch Glaswolle von gebildetem Chlornatrium abfiltrirt. Dieses Reagens ist vollkommen farblos und empfindlicher als Zinnchlorürlösung.

Schwefelsäure: Eine zum Sieden erhitzte Lösung von 10 g Essigsäure in 150 ccm Wasser darf nach Zusatz von Chlorbaryumlösung auch

nach mehrstündigem Stehen keine Bildung von Baryumsulfat erkennen lassen.

Salzsäure: Eine Lösung von 5 g Essigsäure in 50 ccm Wasser darf nach Zugabe von Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Empyreuma und schwefelige Säure: 3 ccm $^1/_{100}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung mit 15 ccm Wasser verdünnt, dürfen innerhalb $^1/_4$ Stunde durch 5 g Essigsäure nicht entfärbt werden.

Quantitative Bestimmung.

1. Durch Titration: Die mit Wasser verdünnte Essigsäure titrirt man mit Normal-Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtalein[1]) als Indikator. 1 ccm Normal-Kalilauge entspricht 0,06004 g Essigsäure.
2. Eine gasvolumetrische Bestimmung beschreibt H. Kux in der Z. f. analyt. Chem. **32**, 138.
3. Durch Bestimmung des spec. Gewichtes unter Benützung der Tabelle von Oudemann: Beim Mischen der concentrirten Essigsäure mit Wasser tritt eine Kontraktion ein und ein dadurch bewirktes Steigen des spec. Gewichtes, dessen Maximum dem Hydrate $C_2H_4O_2 + H_2O$ der Orthoessigsäure ($CH_3C(OH)_3$) entspricht. Letzteres enthält 77% Säure und hat das spec. Gewicht 1,0748. Bei weiterem Verdünnen mit Wasser nimmt dann das spec. Gewicht wieder ab, so dass eine 51%-ige Säure fast dasselbe spec. Gewicht hat wie eine 97%-ige. Das spec. Gewicht über 1,0553 entspricht zwei Säuren von verschiedener Stärke. Man bestimmt deshalb das spec. Gewicht der zu untersuchenden Säure und verdünnt sie mit nicht zu viel Wasser, wenn sie ein spec. Gewicht über 1,0553 hat. Nimmt das spec. Gewicht zu, so war die Säure stärker als 77%, nimmt es ab, so war sie schwächer als 77%. Das Uebrige ist aus der umstehenden Tabelle ersichtlich.

Formaldehyd.

HCHO. Molek.-Gew. 30,02.

Formaldehyd ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss mischen lässt. Das spec. Gewicht der Handelswaare schwankt je nach dem Gehalt von Formaldehyd und Methylalkohol zwischen 1,08 und 1,095, der Gehalt

[1]) Z. f. analyt. Chem. **24**, 234. Vgl. auch oben S. 462 ff.

Volumgewicht der Essigsäure bei 15° nach Oudemann.

Vol.-Gew.	Proc.	Vol.-Gew.	Proc.	Vol.-Gew.	Proc.	Vol.-Gew.	Proc.
1·0007	1	1·0363	26	1·0623	51	1·0747	76
1·0022	2	1·0375	27	1·0631	52	1·0748	77
1·0037	3	1·0388	28	1·0638	53	1·0748	78
1·0052	4	1·0400	29	1·0646	54	1·0748	79
1·0067	5	1·0412	30	1·0653	55	1·0748	80
1·0083	6	1·0424	31	1·0660	56	1·0747	81
1·0098	7	1·0436	32	1·0666	57	1·0746	82
1·0113	8	1·0447	33	1.0673	58	1·7744	83
1·0127	9	1·0459	34	1·0679	59	1·0742	84
1·0142	10	1·0470	35	1·0685	60	1·0739	85
1·0157	11	1·0481	36	1·0691	61	1·0736	86
1·0171	12	1·0492	37	1·0697	62	1·0731	87
1·0185	13	1·0502	38	1·0702	63	1·0726	88
1·0200	14	1·0513	39	1·0707	64	1·0720	89
1·0214	15	1·0523	40	1·0712	65	1·0713	90
1·0228	16	1·0533	41	1·0717	66	1·0705	91
1·0242	17	1·0543	42	1·0721	67	1·0696	92
1·0256	18	1·0552	43	1·0725	68	1·0686	93
1·0270	19	1·0562	44	1.0729	69	1·0674	94
1·0284	20	1·0571	45	1·0733	70	1·0660	95
1·0298	21	1·0580	46	1·0737	71	1·0644	96
1·0311	22	1·0589	47	1·0740	72	1·0625	97
1·0324	23	1·0598	48	1·0742	73	1.0604	98
1·0337	24	1·0607	49	1·0744	74	1·0580	99
1·0350	25	1.0615	50	1·0746	75	1·0553	100

an Formaldehyd zwischen 35 und 40 %. Die reinste Handelswaare ist die für medicinische Zwecke verwendete. Das Deutsche Arzneibnch verlangt ein spec. Gew. von 1,079—1,081 und etwa 35 % Formaldehyd. Das spec. Gew. allein giebt keinen verlässigen Aufschluss über den Gehalt oder die Stärke des Formaldehyds, da das Formaldehyd des Handels immer etwas Methylalkohol enthält, von dem das spec. Gew. herabgedrückt wird. Unter 1,079 soll ein gutes haltbares Formaldehyd für gewöhnlich nicht haben. Die sog. Pharmakopoewaare hat bis zu 15 % Methylalkohol, das 40 %-ige Formaldehyd bis zu 20 % Methylalkohol. Bei einem Präparate, das weniger Methylalkohol enthält, ist man der Eventualität ausgesetzt, dass bei niedriger Temperatur Paraformaldehyd sich ausscheidet.

Ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden durch Formaldehyd reducirt; fuchsinschweflige Säure wird durch Form-

aldehyd intensiv geröthet; die ammoniakalische Formaldehydlösung giebt mit Bromwasser einen weissen Niederschlag (Hexamethylentetraminbromid). Beim Verdampfen des Formaldehyds auf dem Wasserbade hinterbleibt eine weisse, amorphe Masse (Trioxymethylen), die in Wasser unlöslich ist und bei stärkerem Erhitzen sich vollständig verflüchtigt. Wird Formaldehyd mit Ammoniakflüssigkeit stark alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade erhitzt, so bleibt ein weisser, krystallinischer Rückstand (Hexamethylentetramin), der sich in Wasser leicht löst.

Prüfung auf Verunreinigung.

Freie Säure: 10 ccm Formaldehyd mit 10 Tropfen Normal-Kalilauge versetzt, darf keine saure Reaktion zeigen. Zuweilen enthält das Formaldehyd bis zu 0,2 % Ameisensäure.

Salzsäure: Mit Silbernitratlösung versetzt, darf Formaldehyd höchstens eine sehr geringe Opalescenz zeigen, mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt, darf es sich mit Silbernitratlösung nicht verändern.

Schwefelsäure: Mit Baryumchloridlösung versetzt, darf sich Formaldehyd nicht verändern.

Schwermetalle: Mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt darf sich Formaldehyd nicht färben. Geringere Handelssorten enthalten zuweilen bis zu 0,01 % Kupferoxyd, halten diese Probe also nicht aus.

Anorganische Salze: Werden 5 ccm Formaldehyd verdunstet und bei Luftzutritt geglüht, so darf kein wägbarer Rückstand bleiben. Oft enthält auch das reinste Formaldehyd minimale Spuren von Eisen.

Quantitative Bestimmung.

Die Laugenmethode[1]) liefert gute und gleichmässige Resultate. Sie beruht auf der Umsetzung des Formaldehyds nach folgender Gleichung: $2\,HCOH + NaOH = CH_3OH + HCOONa$. Zur Ausführung erhitzt man 10 g Formaldehyd 8 Stunden lang in einer Druckflasche, unter öfterem Umschütteln mit 100 ccm Normal-Kalilauge oder Natronlauge auf 80—85°. Die nicht verbrauchte Lauge titrirt man mit Normalschwefelsäure zurück. 1 ccm der durch die Umsetzung verbrauchten Lauge entspricht 0,06 g Formaldehyd. Schneller arbeitet man nach der Methode von Blank und Finkenbeiner[2]), welche das Formaldehyd in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiren. Zur Ausführung giebt man 3 g Formaldehyd in 25 ccm Doppeltnormal-Natronlauge, welche sich in einem hohen Erlenmeyer befindet. Man giebt sofort

[1]) Legler, Zeitschr. f. anal. Chem. **23**, 80.

[2]) Berl. Ber. 1898, 2979.

50 ccm Wasserstoffsuperoxyd in etwa 3 Minuten zu und zwar mittels eines Trichters, um Verluste durch Verspritzen zu verhüten. Nach 2—3 Minuten wird der Trichter mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser gut abgespült und die nicht verbrauchte Natronlauge mit Doppeltnormal-Schwefelsäure zurücktitrirt. 1 ccm verbrauchter Doppeltnormal-Natronlauge entspricht 0,06 g Formaldehyd[1]).

Das verwendete Wasserstoffsuperoxyd muss mindestens 2,5 %-ig sein, was man durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung feststellen kann, und der Gehalt des Wasserstoffsuperoxyds an freier Salzsäure oder Schwefelsäure muss vorher titrimetrisch bestimmt werden.

Die Jodmethode ist sowohl genau als auch einfach und bequem auszuführen; Bedingung ist aber, dass in dem zu bestimmenden Formaldehyd kein Aceton und keine homologen Aldehyde vorhanden sind. Die Gegenwart letzterer zeigt sich übrigens dadurch an, dass die Mischung durch Ausscheidung von Jodoform getrübt wird, wenn man nach folgender Vorschrift arbeitet:

20 ccm Formaldehyd verdünnt man mit Wasser zu 500 ccm. Davon giebt man 5 ccm in eine 200 ccm fassende Glasstöpfelflasche, setzt 30 ccm Normal-Kalilauge zu und lässt aus einer Bürette soviel $^1/_5$ Normal-Jodlösung unter fortwährendem Schütteln zufliessen, bis die Lösung gelb geworden ist[2]). Nachdem man noch einige Minuten gut durchgeschüttelt hat, giebt man 40 ccm Normal-Schwefelsäure zu und titrirt das freie Jod mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung.

1 ccm der bei der Umsetzung verbrauchten Jodlösung entspricht 0,0015 g Formaldehyd. Das erhaltene Resultat ist mit Hülfe des spec. Gew. auf Gewichtsprocente umzurechnen.

Die verwendete Normal-Kalilauge muss stickstofffrei sein und muss auch auf jodbindende Bestandtheile, wie z. B. Sulfite, genau geprüft sein. Am einfachsten macht man einen blinden Versuch (d. h. ohne Formaldehyd), um zu erfahren, ob oder wie viel Jod von der Kalilauge verbraucht wird, damit man diesen Faktor eventuell in Rechnung bringen kann. Die verwendete Jodlösung muss möglichst scharf, am besten auf Kaliumdichromatlösung (4,9083 im Liter) in bekannter Weise eingestellt sein.

Die Ammoniakmethode ist vom Deutschen Arzneibuch wegen der bequemen Ausführung aufgenommen, liefert aber nur annähernd genaue Resultate. Gewöhnlich findet man über 1 % zu wenig:

---

[1]) $2\,HCOH + 2\,NaOH + H_2O_2 = 2\,HCOONa + 2\,H_2O + H_2$.

[2]) In alkalischer Lösung wirkt Jod und Formaldehyd nach folgender Gleichung auf einander ein: $HCOH + 2\,J + 3\,NaOH = 2\,NaJ + HCOONa + 2\,H_2O$.

Werden 5 ccm Formaldehyd in ein Gemisch aus 20 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit (Spec. Gew. 0,96) eingetragen und wird diese Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefässe eine Stunde lang stehen gelassen, so sollen nach Zusatz von 20 ccm Normal-Salzsäure und einigen Tropfen Rosolsäurelösung bis zum Eintritt der Rosafärbung wenigstens 4 ccm Normal-Kalilauge verbraucht werden, was einem Gehalt von ca. 35 % Formaldehyd entspricht.

Nach Legler[1]) verwendet man als Indikator am besten Phenolphtaleïn oder Lackmus, indem man das Reaktionsgemisch direkt mit Normal-Schwefelsäure titrirt.

Nach Lüttke lässt man 1 bis 2 ccm Formaldehyd mit 10 bis 20 ccm Normal-Ammoniakflüssigkeit in einer 100 ccm fassenden, gut verschlossenen Flasche mehrere Stunden stehen, verdünnt mit Wasser und titrirt mit Normalschwefelsäure zurück. Etwas modificirt wird diese Methode von Trillat wiedergegeben[2]).

Die Ammoniakmethode beruht auf der Umsetzung von Formaldehyd und Ammoniak zu Hexamethylentetramin, wobei 6 Moleküle Formaldehyd 4 Moleküle Ammoniak binden.

Die Hydroxylaminmethode, von Brochet und Cambier[3]) beschrieben und von Romijn[4]) modificirt, beruht auf der Umsetzung von salzsaurem Hydroxylamin mit Formaldehyd nach folgender Gleichung: $NH_2OH.HCl + HCHO = CH_2NOH + H_2O + HCl$. Es bildet sich also Formaldoxim und freie Salzsäure, welche mit Kalilauge titrirt werden kann. Zur näheren Ausführung verweise ich, wie auch bei den noch folgenden Methoden auf die Originalabhandlungen.

Cyankalimethode von Romijn[4]).

Chloratmethode von Grützner: Zeitschr. f. anal. Chem. **36**, 527.

Permanganatmethode von Smith: The Analyst **21**, 148 oder Zeitschr. f. anal. Chem. **36**, 717.

Silberreduktionsmethode von Orchard: The Analyst **22**, 4 oder Zeitschr. f. anal. Chem. **36**, 719.

Anhydroformaldehydanilinmethode nach Trillat[2]), modificirt von Klar[5]). Diese Methode ist zeitraubend und nicht zu empfehlen. Sie beruht auf der Unlöslichkeit des Anhydroformaldehydanilins, das sich beim Mischen von Formaldehyd und 3 %-iger wässeriger Anilinlösung bildet. Nach Klar wird die Methode einfacher, der das Trocknen und Wiegen des Anhydroformaldehydanilins umgeht und titrimetrisch verfährt.

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. **23**. 81.
[2]) Compt. rend. 1893, 891.
[3]) Compt. rend. **120**, 449.
[4]) Zeitschr. f. anal. Chem. **36**, 22.
[5]) Zeitschr. f. anal. Chem. **35**, 116.

Gallussäure.

$C_6H_2(OH)_3COOH + H_2O$. Molek.-Gew. 188,08.

Reine Gallussäure kommt in farblosen oder schwach gelblich gefärbten Nadeln oder Prismen in den Handel, die einen säuerlichen zusammenziehenden Geschmack besitzen und bei 220° unter langsamer Zersetzung schmelzen. Gallussäure löst sich in 130 Theilen Wasser von 15° und in 3 Theilen siedendem Wasser, in 5 Theilen Alkohol, 40 Theilen Aether und 10 Theilen Glycerin.

Eisenchlorid erzeugt in der Lösung der Gallussäure einen blauschwarzen Niederschlag. Die mit überschüssigem Alkali versetzte wässerige Lösung wird beim Stehen an der Luft rothbraun bis schwarz. Durch Cyankali wird die wässerige Lösung roth gefärbt[1]).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Gallussäure darf beim Verbrennen an der Luft keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Schwefelsäure: Die heisse wässerige Lösung der Gallussäure (1 : 20) darf durch Baryumchloridlösung nicht verändert werden oder es darf nur eine sehr geringe Opalescenz eintreten.

Wassergehalt: Trocknet man Gallussäure bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so darf sie nicht mehr als 10 % an Gewicht abnehmen.

Oxydationsprodukte: Die wässerige Lösung 1 : 20 muss fast farblos sein oder darf doch nur wenig gelbbräunlich gefärbt sein.

Gerbsäure: Die wässerige Lösung von Gallussäure darf durch Eiweiss- oder Gelatinelösung nicht gefällt werden.

Zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäure in Gallussäure bedient man sich der von Dreaper[2]) angegebenen Methode. Zu diesem Zwecke löst man 5 g der zu untersuchenden Gallussäure in 1 l Wasser. 100 ccm dieser Lösung versetzt man mit etwa 1 g in Wasser aufgeschlemmten Baryumkarbonats[3]), erhitzt auf 90° und lässt so lange $^1/_4$ Normal-Kupfersulfatlösung zufliessen bis Kupfer in der Lösung durch Ferrocyankali nachweisbar ist. Den Nachweis, ob Kupfer im Ueberschuss vorhanden ist, führt man durch Tüpfelreaktionen aus, indem man einen Tropfen der Lösung auf Filtrirpapier giebt und einen Tropfen Ferrocyankali zufliessen lässt. Braunfärbung zeigt das Ende der Titration an. Hat man so in 100 ccm obiger Lösung (d. i. für 0,5 g

[1]) Unterscheidungsreaktionen von Gallus- und Gerbsäure siehe Zeischr. f. anal. Chem. **28**, 103, 351, **31**, 88, **35**, 590; Cem.-Ztg. 1889 R. 39 und 1890 R. 191; Pharm. Centr. H. 1899, 302.

[2]) Journ. of the soc. of chem. industry **12**, 412.

[3]) Zur Bindung der bei der Operation frei werdenden Schwefelsäure.

Substanz) den Verbrauch an Kupferlösung für Gallussäure und Gerbsäure zusammen bestimmt, so fällt man in 200 ccm derselben Lösung die Gerbsäure durch Gelatinelösung, indem man 28,6 ccm 2 %-ige Gelatinelösung zugiebt, die Mischung mit Kochsalz sättigt, 5 g Baryumsulfat und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) zufügt und auf 400 ccm auffüllt. Man schüttelt gut um und filtrirt von der ausgeschiedenen Gerbsäure ab. In 200 ccm des Filtrates bestimmt man durch Titration mit Kupferlösung den Gehalt an Gallussäure. Aus der Differenz der zwei ausgeführten Titrationen ergiebt sich die in der angewendeten Menge Gallussäure enthaltene Gerbsäure.

Den Titer der Kupferlösung stellt man am besten durch Einstellen auf reine Gallussäure und reines Tannin fest. Gallussäure ist zu diesem Zwecke im Handel genügend rein erhältlich, Gerbsäure stellt man sich genügend rein dar, indem man reines Tannin mit Aether ausschüttelt bis es mit Kaliumcyanid nicht mehr reagirt und es dann bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Mit dieser Methode kann man den Gehalt an Gallussäure und Gerbsäure, wenn nur eine dieser Säuren vorhanden ist oder beide zusammen, genau bestimmen, bei der Einzelbestimmung in Gemengen beider Säuren wird der Gehalt an Gerbsäure aber etwas zu hoch gefunden, da bei der Trennung mit Gelatinelösung etwas Gallussäure mitgefällt wird.

Gelatine.

Die beste Gelatine des Handels besteht aus farblosen oder fast farblosen, dünnen, durchsichtigen Tafeln, welche einen glasartigen Glanz besitzen und weder einen Geschmack noch einen Geruch aufweisen dürfen.

Gelatine quillt in Wasser auf und löst sich leicht in heissem Wasser. Die heisse Lösung muss klar oder nur opalisirend sein. Beim Erkalten muss eine Lösung von 1 g Gelatine in 100 ccm Wasser noch gallertartig erstarren. Gelatine ist in Alkohol und Aether unlöslich. Eine verdünnte wässerige Lösung von Gelatine wird durch Gerbsäurelösung flockig gefällt.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Gelatine soll beim Verbrennen nicht mehr als 0,02 g Rückstand hinterlassen.

Freie Säuren: Giebt man ein Stückchen blaues Lackmuspapier in eine heisse Lösung von 1 g Gelatine in 100 ccm Wasser, so darf das Lackmuspapier nicht geröthet werden.

Schwefelsäure: Dieselbe Lösung darf durch Chlorbaryumlösung nur opalisirend getrübt werden.

Hydrochinon.

$C_6H_4 . \overset{1}{O}H . \overset{4}{O}H$. Molek.-Gew. 110,06.

Hydrochinon besteht aus farb- und geruchlosen sechsseitigen Prismen, die bei 169° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Das sublimirte Hydrochinon bildet monokline Blättchen. Es löst sich in 17 Theilen Wasser von 15°, leichter in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. In kaltem Benzol ist es schwer löslich.

Die wässerige Lösung reducirt Silberlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen. Eisenchlorid, in geringer Menge, färbt die Lösung vorübergehend blau, auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid verschwindet die Blaufärbung und es scheiden sich kleine grünlich schimmernde Krystallblättchen aus. Zum Unterschied von Brenzkatechin und Resorcin wird die wässerige Lösung des Hydrochinons weder durch Bleiacetat noch durch Bleiessig gefällt.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Hydrochinon muss beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein.

Chinon: Die Hydrochinonkrystalle müssen vollkommen farblos sein.

Phenol: Die wässerige Lösung darf durch Eisenchlorid nicht dauernd violett gefärbt werden und beim Kochen keinen Geruch nach Phenol abgeben.

Schwefelsäure: Die kaltgesättigte Lösung von Hydrochinon darf durch Chlorbaryumlösung nicht verändert werden.

Jodoform.

CHJ_3. Molek.-Gew. 393,56.

Jodoform besteht aus hexagonalen Täfelchen oder Blättchen oder aus 6-seitigen Krystallen von citrongelber Farbe und eigenthümlichem an Safran erinnerndem Geruche. Es schmilzt bei 119° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Jodabscheidung. Es löst sich in 5,5 Theilen Aether, in 25 Theilen absolutem Alkohol, in etwa 50 Theilen 90 %-igem Alkohol und in 75 Theilen Eisessig; es löst sich auch in Benzol, Chloroform, Petroläther und in Schwefelkohlenstoff. In Wasser ist es fast unlöslich.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Jodoform darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand geben.

Alkalijodide und Chloride: Schüttelt man 1 g Jodoform mit 10 ccm Wasser, so darf das Filtrat durch Silbernitratlösung sofort nur opalisirend getrübt werden.

Alkalikarbonate und Sulfate: Dasselbe Filtrat darf durch Baryumchloridlösung nicht verändert werden.

Wasser: In der 10fachen Menge Benzol muss sich Jodoform vollkommen klar auflösen.

Quantitative Bestimmung.

Etwa 1 g gepulvertes[1]) Jodoform erwärmt man mit 100 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung in einem Glaskölbchen eine Stunde lang unter öfterem Umschwenken im siedenden Wasserbade, spült dann mit möglichst wenig Wasser die an den Wänden des Kölbchens hängende gelbe Masse in die Lösung zurück und erhält das Ganze auf dem Drahtnetze und kleiner Bunsenflamme $^1/_2$ Stunde lang in gelindem Sieden. Alsdann lässt man erkalten, filtrirt in einen 250 ccm fassenden Maasskolben und spült das Filter und den Niederschlag mit so viel Wasser nach, dass der Kolben bis zur Marke gefüllt ist. In 50 ccm des Filtrats bestimmt man mit $^1/_{10}$ Normal-Chlornatriumlösung nach Gay Lussac oder mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammonlösung das überschüssige Silbernitrat. Die verbrauchte ccm-Anzahl von Chlornatrium- oder Rhodanammonlösung mit 5 multiplicirt und von 100 subtrahirt, ergiebt die von der angewendeten Menge Jodoform verbrauchte Anzahl von ccm Silbernitratlösung. Diese Anzahl mit 0,013119 multiplicirt ergiebt die Menge an Jodoform, welche in der angewendeten Quantität Jodoform enthalten war, woraus sich der Procentgehalt berechnen lässt. Ein gutes Präparat soll nach dieser Methode untersucht mindestens 99,5 % Jodoform ergeben.

Anmerkung: Man kann die Zersetzung des Jodoforms mittels Silbernitrat der Vereinfachung wegen gleich in einem 250 ccm-Maasskolben vornehmen, nach dem Erkalten mit Wasser auffüllen und den Niederschlag absetzen lassen. Man nimmt 50 ccm der klaren Lösung heraus und titrirt wie angegeben[2]).

Kampher (Laurineenkampher).

$C_{10}H_{16}O$. Molek.-Gew. 152,16.

Kampher kommt in weissen, durchscheinenden, zähen, krystallinischen Massen in den Handel. Aus Alkohol krystallisirt besteht er aus harten hexagonalen Krystallen. Er hat einen eigenthümlichen Ge-

[1]) Ganze Krystalle setzen sich nur unvollständig um.

[2]) Eine titrimetrische Bestimmung des Jodoforms siehe auch Pharm. Zeitg. 1900, 237.

ruch und Geschmack, ist in Wasser schwer löslich[1]), leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff, sowie in fetten und ätherischen Oelen. Sein spec. Gew. ist 0,985—0,996, sein Schmelzpunkt 175° und sein Siedepunkt 204°. Er verbrennt mit leuchtender russender Flamme. In koncentrirter alkoholischer Lösung ist er rechtsdrehend und zwar beträgt sein Rotationsvermögen nach Landolt:[2]) $\alpha_D = +55{,}4$.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Nicht flüchtige Bestandtheile: Erwärmt man 1 g Kampher in offener Schale, so verdampft er vollständig und ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Künstlicher Kampher: Mit gleichen Theilen Chloralhydrat verrieben muss Kampher eine syrupartige Flüssigkeit geben. Künstlicher Kampher wird nach Hirschsohn[3]) mit Chloralhydrat nicht flüssig.

Terpenhydrochlorid: 0,5 g Kampher trägt man in eine geschmolzene Mischung von Kalihydrat und Salpeter ein, glüht schwach und löst die erkaltete Schmelze in Salpetersäure und Wasser zu 50 ccm. Auf Zusatz von Silbernitratlösung darf keine Trübung entstehen.

Kaseïn.

Das Kaseïn, ein Eiweiskörper der Milch, ist ein feines weisses oder gelblichweisses Pulver, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Auf feuchtes blaues Lackmuspapier gestreut, färbt es letzteres roth. In wässerigen Lösungen von ätzenden Alkalien und Erdalkalien, sowie in kohlensauren Alkalien löst es sich und wird durch Säuren wieder aus diesen Lösungen abgeschieden. Durch überschüssiges Alkali wird es in Albuminat verwandelt. Macht man einen künstlichen Verdauungsversuch mit Kaseïn in 0,2 %-iger Salzsäure und Pepsin bei etwa 40°, so wird die völlig klare Lösung allmählich trüb, indem sich Nukleïn ausscheidet.

Bestandtheile des Kaseïns nach Scherer[4]) und nach Hammerstein[5]).

---

[1]) Nach Schmidt, Pharm. Chem., 1:1200, nach der Britischen Pharmakopöe 1:700.

[2]) Liebigs Annalen **197**, 335.

[3]) Pharm. Zeitschr. f. Russland 1897, 161.

[4]) Annal. d. Chem. **40**, 41.

[5]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. **7**, 269.

	nach Scherer	nach Hammerstein
Kohlenstoff: . . .	54,02 %	52,96 %
Wasserstoff: . .	7,33 -	7,05 -
Stickstoff: . . .	15,52 -	15,65 -
Schwefel: . . .	0,75 -	0,716 -
Phosphor: . . .	—	0,847 -
Sauerstoff: . . .	22,38 -	22,78 -

Phosphor ist ein Bestandtheil des Kaseïns, während man früher annahm, dass er nur ein Aschebestandtheil sei.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: Verbrennt man 1 g Kaseïn bei Luftzutritt, so darf nur eine Spur von Asche zurückbleiben. Reinstes Kaseïn hat bis 0,5 % Asche, Kaseïn nach Hammerstein bis 1,2 % Asche, technisches Kaseïn bis 6 % Asche und reinstes Pflanzenkaseïn bis 1 % Asche. Diesen Aschegehalt kann man bei der Beurtheilung des Kaseïns für gewöhnlich als Maximum annehmen. Zuweilen kommt Kaseïnnatrium[1]) unter der Bezeichnung Kaseïn in den Handel. Man erkennt dieses leicht an der Löslichkeit in Wasser und einem hohen Aschegehalt (Natriumkarbonat).

Fettgehalt: 10 g Kaseïn schüttelt man mit 100 ccm Aether während einer Stunde öfter gut durch, filtrirt dann durch ein trockenes Filter, das man zur Vermeidung des Aetherverdunstens gut bedeckt hält, in ein trockenes gewogenes Kölbchen 50 ccm ab und verdampft den Aether im Wasserbade. Alsdann trocknet man 2 Stunden lang bei 90—100°. und wiegt. Gutes Kaseïn soll nicht mehr als 0,1 % Fett enthalten. In reinstem Kaseïn fand ich bis 0,07 % in technischem Kaseïn bis 0,09 % und in Pflanzenkaseïn bis 0,01 % Fett.

Freie Säure (Essigsäure): Reinstes Kaseïn sollte keine freie Säure enthalten, was aber in Handelsprodukten oft nicht der Fall ist. Schüttelt man 10 g Kaseïn mit 100 ccm Wasser, so soll das Filtrat nur schwach sauer reagiren. Um sicher zu sein, kann man 50 ccm des Filtrats mit einigen Tropfen Lakmoidlösung versetzen und mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge bis violettblau titriren. Ein gutes Kaseïn verbraucht hierbei nicht mehr als 0,5 ccm $^1/_{10}$ Kalilauge.

Methylalkohol (Holzgeist).

$CH_3 . OH$. Molek.-Gew. 32,04.

Der Methylalkohol ist eine farblose, klare Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht brenzlichem Geruch. Er hat das spec. Gewicht 0,796

[1]) Unter dem Namen „Nutrose“ als Specialität bekannt.

und siedet bei 65°. Er mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Nicht flüchtige Stoffe: Verdunstet man 30 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbade, so darf kein wägbarer Rückstand bleiben.

Freie Säuren: Blaues Lackmuspapier darf durch Methylalkohol nicht geröthet werden.

Aceton: Versetzt man 10 ccm Methylalkohol mit Natronlauge und Jodlösung, so darf auch nach längerem Stehen keine Trübung von Jodoform entstehen. Eine neue Methode zum Nachweis von Spuren von Aceton beschreibt G. Denigès, mittels welcher man durch Anwendung von Merkurisulfat noch 0,003 % Aceton nachweisen kann[1]).

Empyreumatische Stoffe: 1 ccm Methylalkohol löst sich ohne Trübung in 10 ccm Wasser. Mischt man 5 ccm Methylalkohol allmählig mit 5 ccm Schwefelsäure, so darf er sich nicht oder nur schwach gelblich färben. Empyreumatische Stoffe lassen sich auch durch den Geruch erkennen, wenn man einige Tropfen Methylalkohol zwischen den Händen verreibt.

Aldehyde: Eine Mischung von Methylalkohol mit konc. Natronlauge muss farblos bleiben.

Aethylalkohol: Erhitzt man Methylalkohol mit Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser und destillirt, so wird das Destillat nach Zusatz von Schwefelsäure und Kaliumpermanganat und zuletzt von Natriumthiosulfat durch verdünnte Fuchsinlösung violett gefärbt, wenn im verwendeten Methylalkohol Aethylalkohol enthalten war[2]).

Permanganatprobe: Versetzt man 10 ccm Methylalkohol mit 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so darf die so erhaltene rosarothe Färbung der Lösung innerhalb 10 Minuten bei 15° nicht vollständig verschwinden.

Wassergehalt: Der Wassergehalt ergiebt sich nach W. Dittmar und Charles A. Fawsitt[3]) aus dem spec. Gewicht nach folgender Tabelle.

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chêm. 1899. IX, 7, oder Pharm. Centralh. 1899, 216.

[2]) Compt. rend. **82**, 768. Chem.-Ztg. Rep. 1887, 25. Berl. Ber. 1876, 638.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **29**, 85.

Spec. Gew. wasserhaltigen Methylalkohols bei 15,56°.

H_2O %	Spec. Gew.	H_2O %	Spec. Gew.	H_2O %	Spec. Gew.	H_2O %	Spec. Gew.	H_2O %	Spec. Gew.
1	0·79876	11	0·82668	21	0·85290	31	0·87714	41	0·90026
2	0·80164	12	0·82938	22	0·85542	32	0·87970	42	0·90239
3	0·80448	13	0·83207	23	0·85793	33	0·88208	43	0·90450
4	0·80731	14	0·83473	24	0·86042	34	0·88443	44	0·90657
5	0·81013	15	0·83738	25	0·86290	35	0·88676	45	0·90863
6	0·81293	16	0·84001	26	0·86535	36	0·88905	46	0·91066
7	0·81572	17	0·84262	27	0·86779	37	0·89133	47	0·91267
8	0·81849	18	0·84521	28	0·87021	38	0·89358	48	0·91465
9	0·82123	19	0·84779	29	0·87262	39	0·89580	49	0·91661
10	0·82396	20	0·85035	30	0·87487	40	0·89798	50	0·91855

Ausser dem chemisch reinen Methylalkohol kommen geringere Sorten in den Handel, die den angegebenen Anforderungen theilweise nicht entsprechen. Ueber den Reinheitsgrad dieser Handelssorten haben sich die Producenten geeinigt und garantiren für folgende Eigenschaften ihres Methylalkoholes:

1. Methylalkohol soll nicht unter 99° nach Tralles (0,7995 spec. Gew.) haben,
2. höchstens 0,7 % Aceton nach der Krämer'schen Methode.
3. Es sollen mindestens 95 % des Methylalkohols innerhalb eines Grades des hunderttheiligen Thermometers überdestilliren.
4. Der Alkohol darf, mit der doppelten Menge 66 %-iger Schwefelsäure versetzt, höchstens eine lichtgelbe Färbung annehmen.
5. 1 ccm einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat im Liter darf durch 5 ccm des Alkohols nicht sofort entfärbt werden.
6. 25 ccm müssen bei einem Zusatz von 1 ccm Bromlösung, wie solche durch die deutsche Zollbehörde bei der Untersuchung des zum Denaturiren bestimmten Holzgeistes vorgeschrieben ist[1]), noch gelb bleiben.
7. Der Alkohol muss, mit einer beliebigen Menge Natronlauge versetzt, farblos bleiben.

Quantitative Bestimmung.

Den Gehalt des Methylalkohols bestimmt man für gewöhnlich, indem man nach Krämer und Grodizki die Menge Jodmethyl bestimmt, die eine gewisse Menge Methylalkohol zu liefern im Stande ist. Zu

[1]) 1 Theil Brom in 80 Theilen 50 %-iger Essigsäure.

diesem Zwecke giebt man in ein kleines etwa 60 ccm fassendes Kölbchen 30 g Zweifachjodphosphor, verbindet das Kölbchen in geeigneter Weise mit einem Rückflusskühler und lässt durch einen Tropftrichter 10 ccm Methylalkohol tropfenweise zufliessen und giebt dann noch 10 ccm einer Lösung von 1 Theil Jod in 1 Theil Jodwasserstoff (spec. Gew. 1,7) zu. Nachdem man die Lösung kurze Zeit digerirt hat, lässt man erkalten, verbindet mit einem Kühler und destillirt im Wasserbade in einem graduirten Cylinder ab, der etwas Wasser enthält. Nach beendigter Destillation spült man die Kühlröhre mit etwas Wasser nach, schüttelt das Destillat gut durch und liest bei 15° die ccm-Anzahl des abgeschiedenen Jodmethyls ab.

Zur quantitativen Bestimmung des Acetons kann man die Jodoformmethode von Lieben[1]) benutzen oder die Phenylhydrazinmethode von H. Stracke[2]) oder die Methode von G. Denigès[3]).

Nach Messinger bringt man 20 ccm Kalilauge (56 g im Liter) und 1 ccm Methylalkohol in eine 250 ccm fassende Glasstöpselflasche, schüttelt um und lässt aus einer Bürette 20—30 ccm $^1/_5$ Jodlösung zufliessen. Hierauf schüttelt man etwa eine halbe Minute bis die Flüssigkeit klar erscheint und giebt dann 20 ccm Salzsäure (1,025 spec. Gew.) und $^1/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung im Ueberschuss zu. Mit $^1/_5$ Jodlösung wird alsdann zurücktitrirt indem man Stärkelösung als Indikator benutzt.

1 Molekül Aceton (58,06) braucht 3 Moleküle Jod (761,1) zur Jodoformbildung[4]).

$$716{,}1 : 58{,}06 = J : A$$

J = Jodmenge, A = Acetonmenge

$$A = J \cdot \frac{58{,}06}{761{,}1} = 0{,}07628.$$

Man findet also die Acetonmenge (in g ausgedrückt) von 100 ccm Methylalkohol, indem man die gefundene Menge Jod mit 7,628 multiplicirt. Mit Hülfe des spec. Gewichtes des Methylalkohols lässt sich dann der Gehalt in Gewichtsprocente umrechnen.

---

[1]) Siehe bei Aceton und Hintz, Zeitschr. f. analyt. Chem. **27**, 182.

[2]) Monatsh. f. Chem. **12**, 524 oder Zeitschr. f. analyt. Chem. **31**, 573.

[3]) Journ. de Pharm. et de Chem. 1899, IX, 7 oder Pharm. Centralh. 1899, 216.

[4]) $2\ CH_3\,CO\,CH_3 + 12\ KJO = 2\ CH_3\,CO\,CJ_3 + 6\ KOH + 6\ KJ$

$2\ CH_3\,CO\,CJ_3 + 2\ KOH = 2\ CH\,J_3 + 2\ K\,C_2\,H_3\,O_2$.

Siehe Berl. Ber. 1888, 3366.

Milchsäure.

Gährungsmilchsäure, $C_3H_6O_3$, Molek.-Gew. 90,06.

Die Milchsäure ist eine klare, farblose oder schwach gelbliche, geruchlose, syrupdicke Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischt. Sie ist unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die officinelle Milchsäure hat ein spec. Gew. 1,21—1,22 mit einem Gehalt von 75 % reiner Milchsäure und 25 % Wasser. Die chemisch reine Milchsäure ist eine äussert hygroskopische, bei 18° schmelzende Krystallmasse, die unter 12 mm Druck bei 119—120° siedet. Für die Technik kommt hauptsächlich die 75 %-ige Handelswaare in Betracht, wie sie auch zu medicinischen Zwecken Verwendung findet.

Der eigentlich charakteristische Identitätsnachweis der Milchsäure durch die Krystallbildung ihrer Zink- und Calciumsalze ist für gewöhnlich zu umständlich und zeitraubend. Man benutzt daher folgende Probe: Erwärmt man 3 ccm Milchsäure mit 10 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so entwickelt sich ein charakteristischer Geruch nach Aldehyd.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: Bei stärkerem Erhitzen verkohlt die Milchsäure und verbrennt schliesslich unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes, der im höchsten Falle 1 % betragen darf.

Kupfer, Blei, Zink, Eisen: Die 10 %-ige Lösung der Milchsäure in Wasser darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Calcium: Die mit Ammoniakflüssigkeit übersättigte wässerige Lösung 1 : 10 darf durch Ammoniumoxalatlösung nicht verändert werden.

Schwefelsäure und Chlorverbindungen: Die Lösung 1 : 10 darf weder durch Chlorbaryumlösung noch durch Silbernitratlösung verändert werden.

Buttersäure, Essigsäure: Bei gelindem Erwärmen der Milchsäure darf kein Geruch nach Fettsäuren auftreten.

Weinsäure, Oxalsäure: Werden 5 ccm Milchsäure mit 100 ccm Kalkwasser gemischt, so darf sich diese Mischung nicht trüben.

Citronensäure: Die Mischung mit Kalkwasser darf sich auch beim Erwärmen nicht trüben.

Zucker: Schichtet man in einem Reagensglase vorsichtig 5 ccm Milchsäure über 5 ccm Schwefelsäure, so darf innerhalb $^1/_4$ Stunde keine Braunfärbung der Schwefelsäure eintreten. Die Reaktionstemperatur

soll 15° nicht übersteigen, da sonst auch zuckerfreie Milchsäure die Schwefelsäure braun färbt. Auch mit Fehling'scher Lösung kann man auf Zucker prüfen, wobei eine sehr geringe Ausscheidung von Kupferoxydul ausser Acht gelassen werden kann.

Glycerin: Man erwärmt 5 g Milchsäure mit einem Ueberschuss von Zinkkarbonat und trocknet die Mischung bei 100°. Die Masse wird mit kaltem absoluten Alkohol ausgezogen und der Alkohol auf dem Dampfbade verdunstet, wobei kein süsser Rückstand bleiben darf.

Mannit, Milchzucker, Rohrzucker, Glycerin: Tropft man 1 ccm Milchsäure in 2 ccm Aether[1]), so darf weder vorübergehend noch dauernd eine Trübung entstehen.

Fleischmilchsäure: Die 10%-ige wässerige Lösung der Milchsäure darf durch Kupfersulfatlösung nicht getrübt werden.

Aepfelsäure, Glykolsäure. Die 10%-ige Lösung der Milchsäure darf durch Bleiessig nicht getrübt werden[2]).

Quantitative Bestimmung.

Zur quantitativen Bestimmung löst man 10 g Milchsäure mit Wasser zu 100 ccm und titrirt davon 10 ccm unter Zugabe von Phenolphtaleïn heiss mit Normal-Kalilauge. 1 ccm Kalilauge entspricht 0,0906 g Milchsäure. Bei 75%-iger Säure müssen für 10 ccm obiger Lösung 8,3 ccm Kalilauge verbraucht werden.

Nach Ulzer und Seidel[3]) kann man folgendermaassen verfahren:

Man löst 10 g Milchsäure mit Wasser zum Liter. 100 ccm dieser Lösung werden mit soviel koncentrirter Kalilauge versetzt, dass die Lösung 3 g Aetzkali enthält und dann unter Umschütteln solange 5%-ige Kaliumpermanganatlösung zugegeben, bis die anfangs grüne Lösung in violett übergeht. Dann erhitzt man zum Sieden, wobei die Lösung violett bleiben muss und giebt nach dem Abkühlen Wasserstoffsuperoxyd bis zur Entfärbung zu. Dann kocht man noch einmal auf, filtrirt, wäscht aus und fällt die gebildete Oxalsäure nach dem Ansäuern mit Essigsäure als Calciumoxalat. Das Calciumoxalat führt man durch Glühen in Calciumoxyd über und wiegt. Aus der gefundenen Menge Calciumoxyd lässt sich dann die entsprechende Menge Oxalsäure oder Milchsäure berechnen.

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 1892, 676.

[2]) Die Abwesenheit von Schwefelsäure vorausgesetzt.

[3]) Chem.-Ztg. 1897, 204.

Morphin.

$C_{17}H_{19}NO_3 . H_2O$. Molek.-Gew. 303,25.

Morphin besteht aus farblosen Nadeln oder Prismen, die bei 110 bis 120° ihr Krystallwasser verlieren und dann bei etwa 230° schmelzen. Es löst sich schwer in Wasser (etwa in 5000 Theilen) und dreht das polarisirte Licht nach links; es löst sich ferner in 100 Theilen 90 %-igen Alkohol, in 50 Theilen absoluten Alkohol, in 100 Theilen Chloroform und in 1200 Theilen Aether. Fast unlöslich ist es in Benzol.

Prüfung wie bei Morphinhydrochlorid.

Morphinhydrochlorid. $C_{17}H_{19}NO_3 . HCl . 3H_2O$. Molek.-Gew. 375,75. Morphinhydrochlorid bildet weisse, seidenglänzende, nicht verwitternde Nadeln, die im Handel gewöhnlich zu Würfeln gepresst vorkommen. Es löst sich in 25 Theilen Wasser und in 50 Theilen 90 %-igem Alkohol.

Die kaltgesättigte Lösung wird durch koncentirte Salzsäure theilweise gefällt. Erhitzt man einige Kryställchen mit 5 Tropfen Schwefelsäure im Wasserbade $^1/_4$ Stunde lang und lässt dann erkalten, so tritt auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure eine intensiv rothe Färbung auf. Ein Gemisch von 0,1 g Morphinhydrochlorid und 0,4 g Rohrzucker in Schwefelsäure eingetragen färbt letztere roth, durch Bromwasser wird diese Färbung noch intensiver. Beim Befeuchten mit Salpetersäure wird Morphinhydrochlorid roth gefärbt. Eine Lösung von Morphinhydrochlorid in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wismuthsubnitrat braun gefärbt.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Verunreinigungen: 0,3 g Morphinhydrochlorid verbrennt beim Erhitzen ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen.

Anmerkung: Beim Verbrennen des Morphins bleibt immer ein scheinbar nicht unbedeutender Rückstand, allein man kann sich durch Wägen desselben überzeugen, dass er ganz minimal ist und als unwägbar bezeichnet werden kann.

Freie Salzsäure: Die wässerige Lösung reagire neutral.

Zucker und organische Verunreinigungen: In Schwefelsäure muss Morphinhydrochlorid ohne Färbung oder doch nur mit schwacher Rosafärbung löslich sein.

Fremde Alkaloide: 5 ccm der wässerigen Lösung (1 : 30) geben auf Zusatz von einem Tropfen Kaliumkarbonatlösung (1 : 3) sofort oder nach einigen Sekunden eine rein weisse krystallinische Ausscheidung, die auch bei der Berührung mit Luft keine Färbung erleidet und mit

Chloroform geschüttelt, letzteres nicht roth färbt[1]). In 5 ccm der wässerigen Lösung (1 : 30) soll auf Zusatz von einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit alsbald ein rein weisser krystallinischer Niederschlag entstehen, der sich ohne Färbung, leicht in Natronlauge, schwieriger in Ammoniakflüssigkeit oder Kalkwasser löst. Wird die mit Natronlauge bewirkte Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so darf nach dem Verdunsten des abgehobenen klaren Aethers kein wägbarer Rückstand bleiben[2]).

Wassergehalt: Trocknet man 1 g Morphinhydrochlorid bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so muss mindestens 0,856 g Rückstand bleiben[3]).

α-Naphtol.

$C_{10}H_7OH$. Molek.-Gew. 144,08.

α-Naphtol besteht aus farblosen, phenolartig riechenden Nadeln, die bei 95° schmelzen und bei etwa 280° sieden. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

1. Die wässerige Lösung des α-Naphtols wird durch Chlorkalklösung violett gefärbt.
2. Die wässerige Lösung zeigt mit Ammoniakflüssigkeit eine blaue Fluorescenz.
3. Die alkoholische Lösung (1 + 5) wird durch Eisenchlorid violett gefärbt; diese Färbung verschwindet nach einigem Stehen.
4. Schmilzt man 0,5 g α-Naphtol mit 12 g Chloralhydrat 10 Minuten lang im siedenden Wasserbade, so nimmt die Masse eine rothe Farbe an und löst sich in Alkohol mit rother Farbe.
5. Löst man 0,1 g Vanillin in 2 ccm Schwefelsäure und setzt dann 0,1 g α-Naphtol zu, so entsteht nach einigem Schütteln eine sehr beständige, rothe Färbung.

Anmerkung: Farbenreaktionen und Unterscheidungsreaktionen von α- und β-Naphtol sind in der Litteratur zahlreich angegeben: z. B. Zeitschr. f. anal. Chem. **24**, 601, **30**, 488, 717, **31**, 330, **32**, 235, **34**, 228, **36**, 518, **35**, 604; Pharm. Centr.-H. **34**, 621.

Prüfung auf Verunreinigungen und quantitative Bestimmung wie bei β-Naphtol.

---

[1]) Apomorphin.

[2]) Ein Rückstand besteht eventuell aus Narkotin.

[3]) 3 Molekülen Krystallwasser entsprechend.

β-Naphtol.

$C_{10}H_7OH$. Molek.-Gew. 144,08.

β-Naphtol besteht aus farblosen, glänzenden, fast geruchlosen rhombischen Blättchen, die bei 122—123° schmelzen und etwa bei 290° sieden.

1. Die wässerige Lösung des β-Naphtols wird durch Chlorkalklösung gelb gefärbt; im geringen Ueberschuss des Reagens verschwindet diese Färbung.
2. Die wässerige Lösung zeigt mit Ammoniakflüssigkeit eine violette Fluorescenz.
3. Die alkoholische Lösung (1 + 5) wird durch Eisenchlorid beständig grün gefärbt.
4. Schmilzt man 0,5 g β-Naphtol mit 12 g Chloralhydrat 10 Minuten lang im siedenden Wasserbade, so nimmt die Masse eine tiefblaue Farbe an und löst sich in Alkohol mit blauer Farbe.
5. Löst man 0,1 g Vanillin in 2 ccm Schwefelsäure und setzt dann 0,1 g β-Naphtol zu, so entsteht eine chlorophyllgrüne Lösung.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 0,5 g β-Naphtol darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

α-Naphtol: Löst man 1 g β-Naphtol in 100 ccm siedendem Wasser, so darf die nach dem Erkaltem filtrirte Lösung durch überschüssige Chlorkalklösung nicht violett gefärbt werden.

Naphtalin: 1 g β-Naphtol muss sich ohne Rückstand in 50 ccm Ammoniakflüssigkeit (spec. Gew. 0,96) auflösen.

Fremde Verunreinigungen: Die obige ammoniakalische Lösung darf nur blassgelb sein, nicht aber bräunlich gefärbt.

Organische Säuren: Schüttelt man 1 g β-Naphtol mit 100 ccm Wasser, so darf das Filtrat blaues Lackmuspapier nicht röthen.

Quantitative Bestimmung.

Eine quantitative Bestimmung der Naphtole beschreibt F. W. Küster, nach dessen Angaben man jodometrisch oder mit Hülfe von Pikrinsäure alkalimetrisch verfahren kann. Die Beschreibung dieser Methoden ist zu weitläufig, weshalb auf die Originalabhandlungen Berl. Ber. **27**, 1101 und 1905 verwiesen werden muss.

Oxalsäure.

$C_2H_2O_4 . 2H_2O$. Molek.-Gew. 126,06.

Oxalsäure besteht aus farblosen, monoklinen Krystallen, die nicht verwittert aussehen dürfen. Sie löst sich in 10 Theilen Wasser von 15°, in etwa 3 Theilen siedendem Wasser, in 2,5 Theilen Alkohol von 15° und 1,8 Theilen siedendem Alkohol und in etwa 100 Theilen Aether. Erhitzt man Oxalsäure mit Schwefelsäure, so entwickelt sich Kohlenoxyd (brennbar) und Kohlensäure (trübt Kalk- oder Barytwasser). Die mit Ammoniakflüssigkeit übersättigte wässerige Lösung giebt mit Chlorcalcium einen weissen in Essigsäure unlöslichen, in Salzsäure löslichen Niederschlag.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 3 g Oxalsäure dürfen beim Glühen keinen wägbaren Rückstand geben.

Ammoniumverbindungen: Erwärmt man 5 g Oxalsäure in einem Becherglase mit überschüssiger Natronlauge, so dürfen keine Kurkumapapier braunfärbende Dämpfe von Ammoniak auftreten. Die kaltgesättigte wässerige Lösung mit Aetzkali übersättigt, darf durch Nesslers Reagens nicht gelb oder braun gefärbt werden. 0,5 g Oxalsäure müssen sich beim Schütteln mit 100 ccm Aether vollständig klar und ohne den geringsten Rückstand auflösen.

Kupfer, Blei, Eisen: Die wässerige Lösung (1 : 10) sei vollkommen klar und werde weder durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit noch auf weiteren Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser verändert.

Schwefelsäure: Die Lösung (5 : 100) darf nach Zusatz von etwas Salzsäure und Chlorbaryumlösung innerhalb einiger Stunden in der Wärme keine Trübung oder Ausscheidung wahrnehmen lassen.

Salpetersäure: Schichtet man 10%-ige Oxalsäurelösung über eine Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure, so darf an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten kein violetter Ring entstehen.

Quantitative Bestimmung.

5 g Oxalsäure löst man in Wasser zu 100 ccm und titrirt davon 20 ccm mit Normal-Natronlauge und Phenolphtaleïn. 1 g chemisch reine Oxalsäure verbraucht 15,85 ccm Natronlauge, 1 ccm Natronlauge entspricht 0,06303 g Oxalsäure.

1 g Oxalsäure löst man in 250 ccm Wasser und titrit davon 50 ccm nach Erwärmen auf etwa 60° und Zugabe von Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ Normal-Permanganatlösung. Da 1 g Kaliumpermanganat 1,9927 g

Oxalsäure entspricht, so ist 1 ccm $^1/_{10}$ Permanganatlösung = 0,031515 g Oxalsäure.

Spec. Gewicht wässeriger Oxalsäurelösungen: Zeitschr. f. analyt. Chem. **27**, 305.

Gasvolumetrische Bestimmung der Oxalsäure: Zeitschr. f. analyt. Chem. **32**, 144.

Paraldehyd.

$(CH_3COH)_3$. Molek.-Gew. 132,12.

Paraldehyd ist eine klare, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem nicht stechendem Geruch. Es hat das spec. Gew. 0,998 (das Deutsche Arzneibuch verlangt 0,995—0,998), siedet bei 123—125°, erstarrt unter 10° und schmilzt bei 10,5°. Nach Squire[1]) ist der Schmelzpunkt des absolut reinen Paraldehyds 11,7°. Paraldehyd löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther; in Wasser 1 : 10. Die kaltgesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 20 ccm Paraldehyd müssen beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtig sein.

Salzsäure und Schwefelsäure: Die wässerige Lösung (1 : 10) darf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Silbernitratlösung noch durch Baryumnitratlösung verändert werden.

Essigsäure und Baldriansäure: Man löst 10 ccm Paraldehyd in 50 ccm Alkohol und giebt Phenolphtaleïn zu; bis zum Eintritt der Rosafärbung dürfen nicht mehr als 3 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge verbraucht werden.

Alkohol: Ein Gehalt an Alkohol ergiebt sich aus einem zu niedrigen spec. Gewichte, Schmelzpunkt und Siedepunkt. Schüttelt man 20 ccm Paraldehyd mit 20 ccm gesättigter Chlorcalciumlösung, so darf letztere an Volumen nicht zunehmen.

Wasser: In der 10fachen Menge Benzol muss sich Paraldehyd vollständig klar auflösen.

Aldehyd: Schüttelt man 10 ccm Paraldehyd mit 10 ccm Kalilauge, so darf sich letztere nicht gelb färben oder doch nur sehr schwach.

Valeraldehyd: Lässt man 10 ccm Paraldehyd auf dem Wasserbade verdunsten, so darf kein unangenehm riechender Rückstand bleiben.

Amylalkohol: Die wässerige Lösung (1 : 10) muss vollkommen klar sein und darf keine ölige Tropfen enthalten.

[1]) Chemist and Druggist 1890, 852.

Phenacetin.

$C_6H_4 . O\,{}^{1}C_2H_5 . NH . {}^{4}CO . CH_3$. Molek.-Gew. 199,17.

Phenacetin bildet farblose, geruch- und geschmacklose Krystallblättchen, die bei 135° schmelzen. Es löst sich in 1400 Theilen Wasser von 15° und in 70 Theilen siedendem Wasser und in 16 Theilen Alkohol.

Kocht man 1 g Phenacetin mit 10 ccm Salzsäure etwa eine Minute lang, verdünnt mit 100 ccm Wasser, lässt erkalten und filtrirt, so wird das Filtrat auf Zusatz von 1—2 ccm Chromsäurelösung (3 : 100) allmählich intensiv roth gefärbt.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 0,5 g Phenacetin dürfen beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Organische Verunreinigungen: 0,5 g Phenacetin müssen sich in 10 ccm Schwefelsäure ohne Braunfärbung oder Verkohlung lösen.

Acetanilid: Eine eventuelle Verunreinigung mit Acetanilid ergiebt sich aus dem Schmelzpunkt.

Phenol: Löst man 0,1 g Phenacetin in 10 ccm heissem Wasser, lässt erkalten und filtrirt, so darf im Filtrat durch überschüssiges Bromwasser keine Trübung hervorgerufen werden.

Freie Säuren oder Basen: Eine 5 %-ige alkoholische Lösung von Phenacetin muss ohne Einwirkung sein auf rothes und blaues Lackmuspapier.

Para-Phenetidin: 1 g Phenacetin trägt man in 5 g geschmolzenes Chloralhydrat ein, wobei eine klare und farblose Lösung entstehen muss. Dabei darf die Lösung nicht länger als 2—3 Minuten im Dampfbade erhitzt werden, sonst färbt sich auch reines Phenacetin rosenroth. In Anwesenheit von p-Phenetidin färbt sich die Schmelze violett[1]).

0,5 g Phenacetin werden unter Erwärmen in 2 ccm Alkohol gelöst und der Lösung 5 ccm Jodjodkalilösung (0,05 Jod : 1000) zugefügt. Das durch ausgeschiedenes Phenacetin erstarrte Gemisch erhitzt man zum Sieden bis Lösung erfolgt. Bei Gegenwart von Spuren p. Phenetidin wird die Lösung rosaroth. Die Färbung wird deutlicher, wenn sich das Phenacetin wieder abgeschieden hat[2]).

Ortho- und Diamidoverbindungen: Eine Prüfung auf Verunreinigung mit genannten Stoffen ist für gewöhnlich nicht nöthig, da die Handelswaare fast immer davon frei ist. Eine diesbezügliche Prüfungsvorschrift findet sich in Pharm. Centralh. **31**, 65 und **32**, 313.

[1]) Reuter, Pharm. Zeitg. **36**, 185, dazu siehe Pharm. Centralh. **32**, 313.
[2]) Goldmann, Pharm Zeitg. **36**, 208.

Phtalsäure.

Phtalsäure: $C_6H_4<\begin{matrix}COOH^{(1)}\\COOH^{(2)}\end{matrix}$ Molek.-Gew. 166,06 besteht aus farblosen bei 213° schmelzenden Blättchen oder Prismen, löslich in 200 Theilen Wasser, 10 Theilen Alkohol, 145 Theilen Aether, in Chloroform in Spuren; unlöslich in Benzol und Petroläther.

Phtalsäureanhydrid: $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$. Molek.-Gew. 148,04, besteht aus langen, farblosen Nadeln, die bei 128° schmelzen und in heissem Wasser unter Bildung von Orthophtalsäure, ferner in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, schwer in Petroläther löslich sind.

Die verdünnte, wässerige Lösung der Phtalsäure giebt mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag, der sich schwer in überschüssiger Essigsäure, leicht in Salpetersäure auflöst[1]). Schmilzt man etwas Phtalsäureanhydrit mit Resorcin in einem Reagensglase und löst nach dem Erkalten die braune Schmelze in etwas Alkali und viel Wasser, so erhält man eine stark fluorescirende Flüssigkeit.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Phtalsäure darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Salzsäure: Eine Lösung von 1 g Phtalsäure in 25 ccm siedendem Wasser darf durch Silbernitratlösung nur schwach opalisirend getrübt werden.

Chlorverbindungen: 0,5 g Phtalsäure mischt man mit 1 g chlorfreiem Calciumkarbonat, befeuchtet mit Wasser, trocknet und glüht. Wird der Glührückstand in Salpetersäure und Wasser zu 20 ccm gelöst, so darf diese Lösung durch Silbernitrat nur schwach opalisirend getrübt werden.

Benzoësäure: 1 g Phtalsäure schüttelt man mit 20 ccm Benzol und filtrirt. Beim Verdunsten des letzteren darf kein Rückstand bleiben. Da das Anhydrid in Benzol löslich ist, muss es erst durch Lösen in heissem Wasser, Eindampfen und Trocknen bei 100° in die Orthosäure verwandelt werden.

Anmerkung: m-Phtalsäure (Isophtalsäure) bildet lange feine Nadeln, die über 300° schmelzen und sich in etwa 4000 Theilen Wasser, leichter in Alkohol lösen. In Benzol, Chloroform und Petroläther ist sie unlöslich.

---

[1]) Diese Reaktion gelingt noch in einer Verdünnung von 1 g Phtalsäure zu 10 000 H_2O.

p-Phtalsäure (Paraphtalsäure) bildet kleine nadelförmige Krystalle, die beim Erhitzen sublimiren ohne vorher zu schmelzen. Sie sind unlöslich in Benzol und Petroläther, fast unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform. Für gewöhnlich versteht man unter Phtalsäure das Anhydrid der Orthosäure. Meta- und Para-Säure bilden kein Anhydrid.

Quantitative Bestimmungen.

Man löst 1 g Phtalsäure oder Anhydrid in 20 ccm Normal-Natronlauge und 20 ccm Wasser und titrirt mit Normalsalzsäure. 1 ccm der zur Neutralisation verbrauchten Normal-Natronlauge entspricht 0,08303 g Phtalsäure oder 0,07402 g Phtalsäureanhydrid.

Pyrogallol.

$C_6H_3 . \overset{1}{O}H . \overset{2}{O}H . \overset{3}{O}H$. Molek.-Gew. 126,06.

Pyrogallol besteht aus farblosen, glänzenden Nadeln oder Blättchen, die bei 131° schmelzen[1]). Es löst sich in 1,7 Theilen Wasser in 1 Theil Alkohol und 1,2 Theilen Aether, schwer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Die wässerige Lösung wird durch frisch bereitete Ferrosulfatlösung blau, durch Eisenchlorid braunroth gefärbt, durch Silbernitratlösung geschwärzt[2]).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Pyrogallol muss sich beim Erhitzen ohne Hinterlassung eines wägbaren Rückstandes verflüchtigen.

Gallussäure: 2 g Pyrogallol müssen sich vollkommen klar in 5 ccm Aether (spec. Gew. 0,72) auflösen. 0,1 % Gallussäure lassen sich so noch deutlich nachweisen, indem eine trübe Lösung entsteht oder ein geringer krystallinischer Rückstand ungelöst bleibt.

Resorcin.

$C_6H_4 . \overset{1}{O}H . \overset{3}{O}H$. Molek.-Gew. 110,06.

Resorcin kommt als krystallisirtes oder sublimirtes Präparat in den Handel. Es besteht aus farblosen Tafeln oder Prismen, die einen schwachen eigenartigen Geruch besitzen. Es schmilzt bei 110—111°[3])

[1]) Pharm. Centralh. **38**, 794 und Pharm. Zeitg. 1897, 779.

[2]) Identitäs- und Farbenreaktionen: Pharm. Centralh. **33**, 675, **39**, 798. Zeitschr. f. analyt. Chem. **24**, 601, **27**, 391, **28**, 252. Chem. Centralbl. 1898, II, 1282.

[3]) Calderon giebt 119°, E. Schmidt 118°, die United Staates Pharmacopoe 110—119° an. Nach meiner Erfahrung schmilzt reines Resorcin gleichviel ob krystallisirt oder sublimirt auch nach tagelangem Trocknen über Schwefelsäure bei 110—111°.

und siedet bei 276°. Es löst sich in 1 Theil Wasser, 0,75 Theilen Alkohol (90%), leicht in Aether und Glycerin, schwer in Benzol, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die wässerige Lösung des Resorcins reagirt sauer. Erwärmt man 0,1 g Resorcin vorsichtig mit 0,2 g Weinsäure und 20 Tropfen Schwefelsäure, so entsteht eine intensiv karminrothe Lösung[1]). Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett. Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig nicht aber durch Bleiacetat gefällt.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 0,5 g Resorcin ist beim Erhitzen flüchtig, ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen.

Freie Säuren: Da Resorcin an und für sich sauer reagirt, so ist eine Prüfung mit Lackmuspapier, wie sie bisher üblich und auch vom Deutschen Arzneibuch vorgeschrieben war, zwecklos; grössere Mengen von Säure z. B. Salicylsäure wird man deshalb am besten durch Titration mit Normalalkali feststellen. Löst man 1 g Resorcin in 10 ccm Alkohol und giebt einige Tropfen Lackmoidlösung zu, so erhält man eine rothgefärbte Lösung, die mit 1—2 Tropfen (0,1 ccm) Normal-Natronlauge violettblau gefärbt werden muss.

Dioxyresorcin: Diese Verunreinigung kommt nur im sublimirten Resorcin vor. 1 g Resorcin muss sich in 20 ccm Wasser vollkommen klar auflösen oder doch nur einen minimalen unlöslichen Rückstand geben, der sich auf Zusatz von Alkohol vollständig löst.

Phenol: Die wässerige Lösung 1 : 20 darf beim Kochen keinen Phenolgeruch aufweisen.

Saccharin.

$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}>NH$. Molek.-Gew. 183, 15.

Das reine Saccharin[2]) kommt als ein weisses, geruchloses Krystallpulver in den Handel. Es schmilzt bei 224°[3]). Saccharin löst sich in Wasser 1 : 400, in Alkohol 1 : 30, in Benzol 1 : 1900 und in Aether 1 : 120, sowie leicht in Ammoniakflüssigkeit, ätzenden und kohlensauren

[1]) Farbenreaktionen: Chem. Centralbl. 1898, II, 1282 oder Pharm. Centralbl. **39**, 798.

[2]) o.Benzoësäuresulfinid ist eine starke Säure, die Acetate zerlegt und gut charakterisirte Salze bildet. Das Natriumsalz, das sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol löst, wird von der Firma Heyden unter dem Namen Crystallose in den Handel gebracht. Andere Handelsnamen: Pharm. Centr. H. **37**, 195.

[3]) Die Britische Pharmakopöe verlangt von dem Gluside benannten Saccharin den Schp. 218, 8—220°, die Oesterr. Pharmacop. verlangt 219—220.

Alkalien. Aus Wasser krystallisirt es in rhombischen Blättchen, aus Alkohol oder Essigsäure in dicken Prismen, aus Aceton in monoklinen Krystallen, aus Aether in hexagonalen Täfelchen. Es sublimirt in dreiseitigen Tafeln.

Dampft man Saccharin mit Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne ein, giebt dann in der Wärme einige Tropfen Wasser oder 50%-igen Alkohol und ein Stückchen Aetzkali zu, so fliessen beim Neigen der Schale blaue nnd rothe Streifen vom Kali herab.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: Beim Verbrennen darf kein grösserer Rückstand hinterbleiben. Reines Saccharin hat nur sehr geringe Mengen Asche. Langbein[1]) fand bei der Marke Heyden 0,098%, Fahlberg 0,06%, Bayer 1,63% und Monnet 0,04% Asche.

Fremde organische Stoffe: Saccharin darf beim Erhitzen nicht verkohlen und soll sich in der 20-fachen Menge Schwefelsäure höchstens mit weingelber Farbe lösen.

Chlorbenzoësäure: 0,5 g Saccharin mischt man unter Befeuchten mit Wasser mit 1 g chlorfreiem Calciumkarbonat, trocknet das Gemisch und glüht.

Den Glührückstand löst man in Wasser und Salpetersäure zu 20 ccm und versetzt mit Silbernitratlösung: es darf keine Trübung von Chlorsilber entstehen.

Parasulfaminbenzoësäure: 1 g Saccharin schüttelt man bei 15° mit 70—80 g Aether einige Minuten lang, sammelt den ungelösten Rückstand auf einem kleinen Filter und trocknet bei 100°. Der Rückstand darf nicht höher schmelzen als 224°. Parasäure schmilzt bei 280—283° und erhöht gegebenen Falls den Schmelzpunkt, da sie in Aether fast unlöslich ist und durch das Schütteln mit Aether, welcher fast alles Saccharin löst, im rückständigen Saccharin angereichert wird.

Benzoësäure und Salicylsäure: 1 g Saccharin kocht man mit 20 ccm Wasser, lässt erkalten und filtrirt. Das Filtrat darf durch Eisenchlorid weder getrübt noch violett gefärbt werden.

Mannit: 0,5 g Saccharin löst man in 10 ccm Wasser und 5 ccm Natriumkarbonatlösung (1 : 5), setzt 10 ccm Kupfersulfat (1 : 10) zu, schüttelt um und filtrirt nach einigen Minuten. Zum Filtrat, gleichviel ob darin eine nachträgliche Trübung entsteht oder nicht, giebt man 5 ccm Natronlauge und erhitzt zum Sieden. Es muss ein brauner Niederschlag entstehen und eine farblose Lösung. Eine blaue Lösung zeigt eventuell Mannit an.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 494.

Quantitative Bestimmung.

Da Saccharin von verschiedenem Sulfinidgehalte im Handel sich befindet[1]), so wäre es am richtigsten, den Gehalt desselben durch quantitative Bestimmung festzustellen. Man richtet sich im Handel aber immer noch nach der Süsskraft, einer Bestimmung von nur zweifelhaftem Werthe, da die Empfindung eines mehr oder weniger süssen Geschmackes individuell ist oder sein kann. Da aber die Süsskraft vom Gehalte an reinem Sulfinid abhängig ist und durch den Gehalt von Parasäure und anderen Bestandtheilen, welche nicht süss sondern unangenehm schmecken, beeinträchtigt wird, so wird man zuweilen in die Lage kommen, sich durch quantitative Bestimmung über die Reinheit des Präparates zu orientiren, wenn die oben angegebenen Prüfungen nicht genügend Aufschluss geben sollten. Nach Hefelmann[2]) verfährt man, wie folgt:

Man erhitzt 10 g Saccharin mit 100 ccm 73%-iger Schwefelsäure unter häufigem Umschwenken 4—5 Stunden lang im siedenden Wasserbade.[3]) Hierauf verdünnt man die Mischung mit einem gleichen Volum Wasser, lässt erkalten, giebt ein Kryställchen reine Parasäure zu und lässt 12 Stunden lang stehen. Die Parasäure scheidet sich hierbei quantitativ aus (bei sehr geringen Mengen erst nach 2—3 Tagen), wird in einem Gooch'schen Tiegel mit doppeltem Siebboden und Asbesteinlage gesammelt, mit kleinen Mengen kalten Wassers bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Gewicht der erhaltenen Parasäure fällt etwas niedriger aus als den Thatsachen entspricht, da sie in Wasser, wenn auch nur sehr wenig, löslich ist. Der Fehler ist aber so gering, dass man ihn für gewöhnlich vernachlässigen kann. Die so erhaltene Parasäure soll zwischen 270—280° schmelzen.

Das Filtrat der Parasäure verdünnt man mit Wasser im Maasskolben auf 500 ccm, nimmt davon 50 ccm und destillirt nach Ueber-

---

[1]) Nach Hefelmann, Pharm. Central H. **36**, 223, hat das reinste Handelsprodukt, das Sulfinid. absolut. Heyden 99,75% Sulfinid, 0,14% Feuchtigkeit und 0,06% Asche.

[2]) Pharm. Centr.-H. **35**, 105. Dazu Grünhut, Z. f. analyt. Chem. **36**, 534.

[3]) Saccharin wird hierbei vollständig in o.Sulfobenzoësaures Ammon übergeführt, während die Parasäure so gut wie nicht verändert wird. Die Umsetzung geht in 2 Phasen vor sich:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}{>}NH + H_2O = C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\,O\,H\\SO_2\,NH_2\end{matrix}$$ o.Sulfaminbenzoësäure

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\,O\,H\\SO_2\,NH_2\end{matrix} + H_2O = C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\,O\,H\\SO_3\,NH_4\end{matrix}$$ o.Sulfobenzoësaures Ammon.

sättigen mit gebrannter Magnesia das Ammoniak in $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure über. Durch Zurücktitriren mit $^1/_2$-Normal-Kalilauge erhält man die vom Ammoniak verbrauchte Menge Säure und kann daraus den Saccharinstickstoff berechnen. 1% Ammoniakstickstoff entspricht 13,04% Saccharin. Den Gesammtstickstoff bestimmt man, indem man 1 g Saccharin mit 25 ccm concentr. Schwefelsäure und 0,5 g Quecksilber im Kjeldahl'schen Kolben 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt, die Mischung in einem Literkolben auf 250 ccm verdünnt und nach Zugabe von überschüssiger (N.-freier) Natron- oder Kalilauge und etwa 3 g (N.-freiem) Zinkstaub das Ammoniak durch einstündiges Kochen überdestillirt und in 20 ccm $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure auffängt. Aus der Differenz, welche die beiden angegebenen Stickstoffbestimmungen ergeben, lässt sich der Gehalt an Parasäure feststellen[1]). Grünhut macht darauf aufmerksam, dass manche Saccharinsorten geringe Mengen Ammoniumverbindungen (er fand bis zu 0,046% Ammoniakstickstoff) enthalten und dass in solchen Fällen dieser Umstand in Rechnung zu bringen ist, indem man die Ammonverbindungen im nicht aufgeschlossenen Saccharin quantitativ bestimmt.

H. Langbein[2]) hat gefunden und durch Versuche bestätigt, dass sich der Gehalt von Parasäure im Saccharin leicht durch die Verbrennungswärme bestimmen lässt. Die Resultate dieser Methode sind sehr gute. Hierauf soll an dieser Stelle nur verwiesen werden.

Salicylsäure.

$C_6H_4\overset{1}{.}OH\overset{2}{.}COOH$. Molek.-Gew. 138,06.

Salicylsäure kommt in weissen, geruchlosen Nadeln oder als Pulver in den Handel. Sie schmilzt bei 156,5—157°, löst sich in etwa 445 Theilen Wasser von 15°, in 15 Theilen siedendem Wasser, in 2 Theilen Alkohol oder Aether, leicht in Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Auch in verschiedenen Salzlösungen ist sie löslich wie z. B. in Ammoniumacetat, Ammoniumcitrat, Natriumphosphat, Borax etc. ferner in ätzenden und kohlensauren Alkalien und in Ammoniakflüssigkeit.

Die wässerige Lösung der Salicylsäure wird durch Eisenchlorid dauernd violett gefärbt, durch Kupfersulfat grün gefärbt. Freie Mineralsäuren oder Alkalien verhindern oder beeinträchtigen diese Farbenreaktion[3]).

[1]) Hefelmann, Pharm. Ztg. **41**, 379.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 494.

[3]) Identitätsreaktionen: Millon, Pharm. Centr. H. **37**, 448. Schultz, Pharm. Centr. H. **37**, 455. Unterscheidungsreaktion von Phenol und Resorcin: Zeitschr. f. anal. Chem. **28**. 712.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: Beim Erhitzen muss Salicylsäure bis auf einen sehr geringen Rückstand flüchtig sein; der Glührückstand darf nicht mehr als 0,6% betragen.

Salzsäure: Die alkoholische Lösung 1 : 10 darf nach Zusatz von Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert werden.

Fremde organische Stoffe: Salicylsäure darf beim Erhitzen nicht verkohlen. 1 g Salicylsäure muss sich in 5 ccm Schwefelsäure ohne Färbung auflösen. Löst man 0,5 g in absolutem Alkohol, so muss nach dem Verdunsten des Letzteren eine vollkommen farblose Krystallmasse hinterbleiben. Die gebildeten Krystalle dürfen an den Spitzen nicht gelb gefärbt sein.

Phenol und Salol: 5 g Salicylsäure löst man in 100 ccm Natriumkarbonatlösung (1 : 5), wobei in Abwesenheit von Salol eine völlig klare Lösung entstehen muss. Diese Lösung schüttelt man mit 30 ccm Aether aus. Die abgehobene Aetherschicht wird nochmals mit 30 ccm Wasser ausgeschüttelt und dann auf einem Uhrglase ohne Anwendung von Wärme verdunstet. Der eventuell verbleibende Rückstand darf nicht nach Phenol riechen. Er wird in einigen Tropfen Alkohol gelöst und zum langsamen Verdunsten bei Seite gestellt, wobei Salol auskrystallisirt, das an seinem Schmelzpunkt 42—43° erkannt werden kann.

Anmerkung: Bei folgenden eventuell vorkommenden Verunreinigungen der Salicylsäure wird wegen der Ausführlichkeit der Untersuchungsmethoden auf die Originalabhandlungen verwiesen:

Kresotinsäuren, p-Oxybenzoësäure, Oxyphtalsäure: Zeitschr. f. anal. Chem. **29**, 476 oder Pharm. Ztg. **34**, 327.

Homologe der Salicylsäure: Pharm. Centr. H **29**, 635.

Verunreinigungen der für physiologische Zwecke verwendeten Salicylsäure: Pharm. Centr. H. **32**, 92.

Quantitative Bestimmung.

Man löst 1 g bei 50—60° getrockneter Salicylsäure mit 90%-igem Alkohol zu 100 ccm. Davon titrirt man 10 ccm unter Zugabe von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge bis zur Rosafärbung. 1 ccm $^1/_{10}$ Kalilauge entspricht 0,013806 g Salicylsäure, oder 1 g Salicylsäure verbraucht 72,4 ccm $^1/_{10}$ Kalilauge. Kleine Differenzen bei der Titration sind, wenn die qualitative Untersuchung auf Anwesenheit von unorganischen Stoffen, von Phenol und Salol negativ ausgefallen ist, auf einen Gehalt von homologen Säuren oder Kresotinsäuren zurückzuführen, auf welche in diesem Falle eigens zu prüfen ist.

Nach Messinger und Vortmann lässt sich die Salicylsäure auch jodometrisch bestimmen und zwar auch in Anwesenheit von Benzoësäure. Berl. Ber. **23**, 2755.

Salol.

$C_6H_4 . OH . COOC_6H_5$. Molek.-Gew. 214,1.

Salol besteht aus farblosen rhombischen Tafeln, die einen schwach aromatischen Geruch besitzen. Es schmilzt bei 42—43°, löst sich in 10 Theilen Alkohol und 0,3 Theilen Aether, ist aber in Wasser fast unlöslich.

Die alkoholische Lösung des Salols wird durch verdünnte Eisenchloridlösung violett gefärbt. Löst man etwa 0,5 g Salol in heisser Natronlauge und übersättigt mit Salzsäure, so scheidet sich Salicylsäure aus und es tritt ein Geruch nach Phenol auf.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Freie Säure: Streut man gepulvertes Salol auf mit Wasser befeuchtetes blaues Lackmuspapier, so darf letzteres nicht geröthet werden.

Salicylsäure: In ein Reagensglas giebt man etwas 10 %-ige Ferrosulfatlösung und schichtet darüber eine Lösung von 0,1 g Salol in 5 ccm Aether. Bei Anwesenheit von Spuren Salicylsäure entsteht an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten in kurzer Zeit ein violetter Ring.

Fremde organische und anorganische Stoffe, wie Salicylsäure, Phenolnatrium, Natriumsalicylat, Chlornatrium und Natriumsulfat oder -phosphat: 0,5 g Salol dürfen bei Erhitzen keinen Rückstand hinterlassen.

2 g Salol schüttelt man mit 100 ccm Wasser und filtrirt. Das Filtrat darf weder durch verdünnte Eisenchloridlösung noch durch Silbernitrat- oder Baryumchloridlösung verändert werden.

Santonin.

$C_{15}H_{18}O_3$. Molek.-Gew. 246,18.

Santonin besteht aus farblosen, geruchlosen, bitter schmeckenden, glänzenden rhombischen Täfelchen, die bei 170° schmelzen. Es löst sich in etwa 5000 Theilen Wasser von 15°, in 250 Theilen siedendem Wasser, in 44 Theilen Alkohol von 15°, in 3 Theilen siedendem Alkohol und in 4 Theilen Chloroform; ferner in 125 Theilen Aether, in concentrirten Säuren, in fetten und ätherischen Oelen, in ätzenden und kohlensauren Alkalien, fast gar nicht in Petroläther.

Schüttelt man 0,1 g Santonin mit einer kalten Mischung von 10 ccm Schwefelsäure und 10 ccm Wasser, so darf keine Färbung eintreten, erhitzt man diese Mischung bis nahe zum Sieden und setzt einige Tropfen Eisenchlorid zu, so entsteht eine violette Färbung.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Santonin darf beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Organische Verunreinigungen: Mit Schwefelsäure oder Salpetersäure durchfeuchtet, darf sich Santonin nicht sofort färben.

Freie Säuren: Eine heisse Lösung von 1 g Santonin in 10 ccm Alkohol muss neutral reagiren.

Schwefelkohlenstoff.

CS_2. Molek.-Gew. 86,12.

Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, klare, neutrale, leicht entzündbare Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,272 und dem Siedepunkt 46 bis 47°[1]).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Reiner Schwefelkohlenstoff ist meist nur durch Schwefel verunreinigt, der aber in geringen Spuren auch in den reinsten Handelssorten fast immer zu finden ist. Verdunstet man 50 ccm Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade, so darf nur eine Spur Schwefel zurückbleiben. Schüttelt man Schwefelkohlenstoff mit Bleikarbonat, so darf letzteres nicht gebräunt werden.

Quantitative Bestimmung.

Eine quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs ist für gewöhnlich nicht nöthig, wenn er den oben angegebenen Anforderungen entspricht. Wenn aber eine Analyse für nöthig erachtet wird, so verfährt man nach den Angaben von Luck[2]), A.W. Hofmann[3]), E.A. Grete[4]) und J. Macagno[5]), indem man eine gewogene Menge Schwefelkohlenstoff in alkoholische Kalilauge giebt, nach kurzer Einwirkung mit Essigsäure ansäuert und mit Kupfersulfat das fast unlösliche xanthogensaure Kupferoxydul (gelber krystallinischer Niederschlag) ausfällt. Das Kupfer

[1]) Das Deutsche Arzneibuch verlangt den Siedep. 46°.
[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. **11**, 410.
[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. **20**, 125.
[4]) Zeitschr. f. anal. Chem. **21**, 133 oder Liebig's Annalen **190**, 211.
[5]) Zeitschr. f. anal. Chem. **21**, 133 oder Gaz. chimic. ital. **10**, 485.

lässt sich titrimetrisch nach Grete und Macagno bestimmen, oder als Kupferoxyd zur Wägung bringen. Aus den erhaltenen Werthen lässt sich der Schwefelkohlenstoff berechnen, da einem Aequivalent Kupfer zwei Aequivalente Schwefelkohlenstoff entsprechen. Eine titrimetrische Bestimmung ist auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, Heft 4 beschrieben.

Strychnin.

$C_{21} H_{22} N_2 O_2$. Molek.-Gew. 334,30.

Strychnin kommt als weisses, krystallinisches Pulver oder in farblosen, rhombischen Krystallen in den Handel, die bei 266° schmelzen. Es löst sich in 6600 Theilen Wasser und in 2500 siedendem Wasser, in 160 Theilen kaltem und 12 Theilen siedendem 90%-igen Alkohol, in 6 Theilen Chloroform, schwer in Aether, Benzol, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff; fast unlöslich ist es in absolutem Aether und absolutem Alkohol. Es verbrennt unter Verkohlung.

Prüfung: wie bei Strychninnitrat.

Strychninnitrat. $C_{21} H_{22} N_2 O_2 . HNO_3$. Molek.-Gew. 397,35. Strychninnitrat bildet farb- und geruchlose Nadeln von sehr bitterem Geschmack. Es löst sich in 90 Theilen Wasser und 70 Theilen 90%-igem Alkohol, fast unlöslich ist es in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Giebt man zur wässerigen Lösung des Strychninnitrats Kaliumdichromatlösung, so scheiden sich rothgelbe Krystalle ab, die in Schwefelsäure gegeben, vorübergehend blauviolett gefärbt werden.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Strychninnitrat darf beim Verbrennen keinenen Rückstand hinterlassen.

Chlorid und Sulfat: Die wässerige Lösung (1 : 100) darf weder durch Silbernitratlösung noch durch Baryumchloridlösung verändert werden.

Brucin: Mit Salpetersäure verrieben darf sich Strychninnitrat nur gelb aber nicht röthlich färben.

Organische Verunreinigungen: In Schwefelsäure muss sich Strychninnitrat ohne Färbung und ohne Verkohlung auflösen.

Sulfanilsäure.

$C_6 H_4 . \overset{1}{N}H_2 . \overset{4}{S}O_3 H + 2 H_2 O$. Molek.-Gew. 209,15.

Die Sulfanilsäure besteht aus farblosen, nadelförmigen Krystallen, die keinen bestimmten Schmelzpunkt besitzen, sondern beim Erhitzen

auf 280—300° verkohlen. Die Sulfanilsäure löst sich schwer in kaltem Wasser (etwa in 150 Theilen), leichter in heissem Wasser; in Alkohol, Aether und Benzol ist sie unlöslich.

Löst man einige Kryställchen Sulfanilsäure in 50 ccm Wasser, giebt ebensoviel Naphtylaminsulfat zu, so entsteht auf Zusatz von einem Tropfen wässeriger Natriumnitritlösung eine kirschrothe Färbung, die sehr bald in gelbroth übergeht, unter Ausscheidung eines braunrothen Niederschlages.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 0,5 g Sulfanilsäure darf beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Schwefelsäure (Anilinsulfat): Eine Lösung von 1 g Sulfanilsäure in 25 ccm siedendem Wasser darf durch einige Tropfen Chlorbaryumlösung nicht verändert werden.

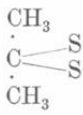
Salzsäure (Anilinchlorid): Schüttelt man 1 g Sulfanilsäure mit 20 ccm Wasser und filtrirt, so darf das Filtrat durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisirend getrübt werden.

Anilinsalze: Erwärmt man 1 g Sulfanilsäure mit 10 ccm Natronlauge und giebt etwas Chloroform zu, so darf kein Geruch nach Isonitril auftreten. Man löst 3 g Sulfanilsäure in 10 ccm Wasser und 20 ccm Natronlauge unter gelindem Erwärmen auf, lässt erkalten und schüttelt mit 25 ccm Aether aus. Hierauf lässt man $^1/_4$ Stunde zum Absetzen in einem Scheidetrichter stehen, lässt die wässerige Lösung abfliessen und filtrirt den Aether durch ein trockenes Filter. Ferner giebt man in eine 200 ccm fassende Glasstöpselflasche 75 ccm Wasser, 25 ccm Aether, einige Tropfen Jodeosinlösung und soviel $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure (etwa 1—3 Tropfen), bis nach kräftigem Umschütteln die wässerige Schicht gerade farblos geworden ist. Jetzt giebt man den zur Ausschüttelung der alkalischen Sulfanilsäurelösung verwendeten Aether zu und schüttelt kräftig durch. Die wässerige Schichte darf dabei nur eine sehr geringe Rosafärbung annehmen, die nach Zugabe von 1 Tropfen $^1/_{10}$-Salzsäure und erneutem Schütteln vollkommen farblos wird.

Quantitative Bestimmung.

Man löst 1 g Sulfanilsäure in 10 ccm Normal-Natronlauge und etwas Wasser und titrirt mit Normal-Salzsäure. 1 ccm der zur Neutralisation verbrauchten Normal-Natronlauge entspricht 0,20915 g Sulfanilsäure. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Sulfanilsäure leicht verwittert und dass man infolge dessen entsprechend zu hohe Resultate finden kann.

Sulfonal.



$CH_3 \cdot C(SO_2 C_2 H_5)_2 \cdot CH_3$. Molek.-Gew. 228,28.

Sulfonal bildet farblose, geschmack- und geruchlose prismatische Krystalle, die bei 125—126° schmelzen und gegen 300° unter geringer Zersetzung sieden. Es löst sich in 15 Theilen siedendem Wasser und in 500 Theilen Wasser von 15°, in 2 Theilen siedendem und in 65 Theilen Alkohol von 15° und in etwa 135 Theilen Aether. Die Lösungen von Sulfonal sind neutral. Erhitzt man Sulfonal mit Holzkohlepulver oder Cyankali, so tritt ein Geruch nach Merkaptan auf.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 0,5 g Sulfonal dürfen beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Freie Säuren: Gepulvertes Sulfonal auf mit Wasser befeuchtetes blaues Lackmuspapier gebracht, darf letzteres nicht röthen.

Schwefelsäure und Salzsäure: Man löst 1 g Sulfonal in 50 ccm siedendem Wasser, lässt erkalten und filtrirt. Die eine Hälfte des Filtrates versetzt man mit Chlorbaryumlösung, die andere mit Silbernitratlösung. In beiden Fällen darf die Lösung keine Trübung oder Veränderung zeigen.

Fremde organische Stoffe: 1 g Sulfonal mit 10 ccm Schwefelsäure übergossen darf sich nicht färben.

Mercaptol und oxydirbare Stoffe: Kocht man 1 g Sulfonal mit 50 ccm Wasser, so darf kein knoblauchartiger Geruch auftreten. Nach dem Erkalten und Filtriren dieser Lösung dürfen 10 ccm derselben nach Zugabe von einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) nicht sofort farblos werden.

Tannin.

Acidum tannicum, $C_{14} H_{10} O_9$. Molek.-Gew. 322,1.

Tannin kommt als ein gelbliches Pulver oder als krystallähnliche Schuppen in den Handel. Es soll nur einen schwachen Geruch besitzen und sich in Wasser und Alkohol vollkommen klar auflösen. Es löst sich in 1 Theil Wasser, 2 Theilen Alkohol, 8 Theilen Glycerin und in Essigäther, fast gar nicht in Aether, Chloroform, Benzin, Benzol und Schwefelkohlenstoff[1]).

[1]) Nach Procter, Pharm. Journ. Transact. 1889, 351 lösen sich:

Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blauschwarz gefällt; auf Zusatz von Schwefelsäure verschwindet der Niederschlag wieder. Verdünnte Lösungen werden nur blauschwarz gefärbt. Lösungen von Brechweinstein, Alkaloiden, Eiweiss und Leim werden durch Tannin gefällt[1]).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: Beim Verbrennen darf Tannin nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassen, der nicht über 0,2 % betragen darf. Auch die reinsten Sorten des Handels haben einen durchschnittlichen Aschengehalt von 0,15 %, der hauptsächlich aus Eisenoxyd besteht. Das Verlangen des Deutschen Arzneibuches, dass kein wägbarer Rückstand bleiben soll, erfüllt kein Handelsprodukt.

Zucker, Dextrin, Extraktivstoffe: Mischt man 10 ccm einer Tanninlösung (10 + 50) mit 10 ccm Alkohol (90 %-ig), so muss dieselbe klar bleiben; auch auf weiteren Zusatz von 5 ccm Aether darf keine Trübung entstehen.

Gallussäure: Auch das reinste Tannin enthält Spuren von Gallussäure, die an der Rothfärbung der Tanninlösung mit Cyankalilösung erkannt werden kann. Grössere Mengen von Gallussäure lassen sich nach dem bei Gallussäure angegebenen Verfahren quantitativ bestimmen.

Wassergehalt: Trocknet man 5 g Tannin bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, so soll der Trockenrückstand nicht weniger als 4,4 g betragen, einem Maximalgehalt von 12 % Feuchtigkeit entsprechend.

Quantitative Bestimmung.

Die quantitative Bestimmung des Tannins kann nach der unter Gallussäure S. 686 angegebenen Methode ausgeführt werden oder nach dem Verfahren von Löwenthal-Schröder oder aus dem spec. Gewicht der Lösung nach Hammer. Siehe unter Gerbstoffe, S. 560 ff.

Traubenzucker.

$C_6H_{12}O_6$. Molek.-Gew. 180,12. $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Molek.-Gew. 198,14.

Der wasserfreie Traubenzucker besteht aus weissen, geruchlosen, kleinen, zu Warzen vereinigten Prismen oder einem weissem Krystall-

in 100 Theilen	kaltem	Wasser	253	Theile	trockenes Tannin
- 100 -	heissem	-	300	-	- -
- 100 -	absolut.	Alkohol	120	-	- -
- 100 -	Chloroform		0,007	-	- -
- 100 -	Benzol	noch weniger			

in Salzlösungen nur Spuren.

[1]) Unterscheidungsreaktionen von Gallus- und Gerbsäure siehe unter: Gallussäure.

mehl von süssem Geschmack. Die Süsskraft ist nicht ganz halb so gross als bei Rohrzucker. Der mit Wasser krystallisirende Traubenzucker bildet weisse, körnig krystallinische Massen. Der wasserfreie Traubenzucker schmilzt bei 146°, der wasserhaltige bei etwa 85°. Der sogen. wasserfreie Traubenzucker des Handels enthält gewöhnlich noch geringe Mengen Wasser, die den Schmelzpunkt herabdrücken. Traubenzucker löst sich leicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in siedendem Alkohol.

Alkalische Kupfer- und Wismuthlösungen, auch Kupferacetatlösung werden von Traubenzucker beim Erwärmen reducirt[1]).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 5 g Traubenzucker dürfen beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen.

Schwefelsäure: Die wässerige Lösung von Traubenzucker (1:10) darf durch Baryumchloridlösung nicht verändert werden.

Salzsäure: Dieselbe Lösung darf nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert werden, oder doch nur eine sehr geringe Opalescenz aufweisen.

Rohrzucker: 1 g Traubenzucker löst sich bei 15° in 10 ccm Schwefelsäure ohne Färbung auf; im Laufe einer Viertelstunde darf nur eine weingelbe Färbung entstehen.

Dextrin: 1 g Traubenzucker löse sich ohne Rückstand in 20 ccm siedendem 90 %-igen Alkohol. Die wässerige Lösung des Traubenzuckers (1 : 10) darf auf Zusatz von stark verdünnter Jodlösung nicht röthlich gefärbt werden.

Quantitative Bestimmung.

Den Wassergehalt des Traubenzuckers bestimmt man durch Trocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz.

Den Dextringehalt in nicht reinem Traubenzucker bestimmt man indirekt, indem man den Gehalt an Traubenzucker, Wasser und Asche feststellt und den Rest als Dextrin berechnet, oder indem man den Traubenzucker vor und nach der Inversion bestimmt und aus der Differenz das Dextrin berechnet. Quantitative Bestimmung nach Harvey W. Wiley: Zeitschr. f. anal. Chem. **22**, 592.

Der Gehalt an Traubenzucker lässt sich auf verschiedene Weise ermitteln:

1. durch Polarisation seiner wässerigen Lösung[2]),

---

[1]) Neue Reaktionen des Traubenzuckers: Pharm. Centr. H. **35**, 50.

[2]) Landolt, Berl. Ber. **21**, 191 oder Zeitschr. f. anal. Chem. **28**, 203.

2. aus dem spec. Gew. der wässerigen Lösung[1]),

3. nach dem Reduktionsverfahren mit Fehling'scher Lösung[2]), indem man in bekannter Weise titrimetrisch verfährt oder gewichtsanalytisch durch Wiegen des Kupferoxyduls[3]). In letzterem Falle kann man sich vortheilhaft der Tabelle von Allihn bedienen[4]). Einfacher und sicherer arbeitet man nach dem titrimetrischen Verfahren von E. Riegler[5]):

Dieses Verfahren beruht auf der Bestimmung des Kupfers in einem bestimmten Volum Fehling'scher Lösung vor und der Bestimmung des Kupfers in einem gleichen Volum Fehling'scher Lösung nach der Reduktion vermittelst Traubenzucker und zwar auf jodometrischem Wege im Sinne der Gleichung:

$$2\ CuSO_4 + 4\ KJ = 2\ K_2SO_4 + Cu_2J_2 + J_2.$$

Man stellt sich eine Kupferlösung (69,28 g krystallisirtes Kupfersulfat im Liter enthaltend) und eine Seignettesalzlösung (346 g Seignettesalz und 100 g Aetznatron im Liter enthaltend) her und macht folgenden Kontrollversuch: In einen 200 ccm fassenden Kolben bringt man 10 ccm Kupferlösung, 10 ccm Seignettesalzlösung, 100 ccm Wasser und 2 ccm reine koncentrirte Schwefelsäure, schüttelt gut um, fügt 10 ccm 10%-ige wässerige Jodkalilösung zu und mischt gut. Nach etwa 10 Minuten fügt man etwas Stärkelösung zu und titrirt das freie Jod mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat bis die Blaufärbung verschwindet und die Lösung etwa 5 Minuten lang sich nicht mehr blau färbt. Tritt nach Verlauf von 5 Minuten noch eine Blaufärbung ein, so lässt man sie unberücksichtigt. Für 1 ccm Thiosulfatlösung sind 0,00635 g Kupfer in Rechnung zu bringen. Sind die Lösungen richtig hergestellt, so werden 10 ccm Kupferlösung 27,8 ccm Thiosulfatlösung verbrauchen; demnach ist die Kupfermenge $= 27{,}8 \times 0{,}00635 = 0{,}1765$ g. Wenn mehr oder weniger als 27,8 ccm verbraucht wurden, so ist das entsprechende Volum an Stelle von 27,8 als Faktor zu setzen.

Zur Ausführung der Zuckerbestimmung bringt man in ein etwa 200 ccm fassendes Becherglas 10 ccm Kupferlösung, 10 ccm Seignettesalzlösung, 30 ccm Wasser, erhitzt die Mischung zum Sieden und lässt 10 ccm einer höchstens 1%-igen Traubenzuckerlösung zufliessen. Man

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. **22**, 454.

[2]) B. Haas hat vergleichende Bestimmungen nach der Fehling'schen, Sachsse'schen und polarimetrischen Methode ausgeführt: Zeitschr. f. anal. Chem. **22**, 215.

[3]) H. Ost: Zeitschr. f. anal. Chem. **29**, 645.

[4]) Zeitschr f. anal. Chem. **22**, 449.

[5]) Zeitschr. f. anal. **37**, 22.

erhält die Mischung noch einige Zeit im Sieden, lässt alsdann den Niederschlag absetzen, filtrirt (mit Hülfe der Saugpumpe) durch ein Asbestfilter und wäscht mit etwa 80 ccm Wasser nach. Das Filtrat giebt man in einen 200 ccm fassenden Kolben, giebt 2 ccm Schwefelsäure zu, alsdann 10 ccm Jodkalilösung und nach 10 Minuten etwas Stärkelösung, worauf man wie oben mit Thiosulfatlösung titrirt. Ist V die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Thiosulfatlösung, so ist die Kupfermenge, welche durch den angewendeten Zucker reducirt wurde, = (27,8 — V) . 0,00635. Aus der Tabelle von Allihn S. 429 ff. entnimmt man die Zuckermenge, welche der gefundenen Kupfermenge entspricht.

Thymol.

$C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{C_3}H_7 . \overset{3}{O}H$. Molek.-Gew. 150,14.

Thymol bildet farblose hexagonale Krystalle von Thymian ähnlichem Geruche und aromatischem Geschmacke. Es schmilzt bei 50 bis 51° und siedet bei etwa 230°. In Wasser sinkt es unter, da es in festem Zustande das spec. Gew. 1,028 hat, in geschmolzenem Zustande dagegen ist es leichter als Wasser, so dass es auf letzterem schwimmt. Thymol löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther, sowie in Natronlauge, dagegen schwer in Wasser (1 : 1000). Löst man ein Kryställchen Thymol in heisser Kalilauge und giebt einige Tropfen Chloroform zu, so färbt sich die Mischung beim Schütteln violett. Löst man 1 g Thymol in 4 g Schwefelsäure und giesst diese Lösung, nachdem man sie 5 Minuten gelinde erwärmt hat, in 50 ccm Wasser, giebt alsdann Bleikarbonat im Ueberschuss zu und lässt bei etwa 40° eine halbe Stunde unter öfterem Umschütteln stehen, so erhält man nach dem Filtriren im Filtrat auf Zusatz von Eisenchlorid eine violette Färbung[1]). Löst man ein Kryställchen Thymol in 1 ccm Eisessig und giebt 6 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure zu, so färbt sich die Lösung blaugrün[2]).

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Thymol darf beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Freie Säuren: Die wässerige und alkoholische Lösung des Thymols darf blaues Lackmuspapier nicht röthen.

---

[1]) Thymol wird beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf etwa 60° rosenroth gefärbt und geht dabei in Thymolsulfosäure über.

[2]) Identitätsreaktionen: Zeitschr. f. anal. Chem. **21**, 576; **22**, 574; **29**, 205, 572.

Phenol: Die wässerige Lösung (1 : 1000) darf auf Zusatz von Bromwasser nur milchig getrübt werden, aber keinen krystallinischen Niederschlag geben. Dieselbe Lösung darf durch Eisenchlorid nicht violett gefärbt werden.

Quantitative Bestimmung.

Nach Messinger und Vortmann[1]) kann man Thymol in folgender Weise schnell und bequem titrimetrisch bestimmen:

Man löst 2,5 g Thymol in 25 ccm Natronlauge (spec. Gew. 1,17) und verdünnt im Maasskolben mit Wasser zu 250 ccm. 25 ccm dieser Lösung giebt man in einen 250 ccm fassenden Maasskolben und lässt unter Umschwenken 100 ccm $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung zufliessen, wobei ein braunrother Niederschlag entsteht. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure füllt man bis zur Marke auf, filtrirt und titrirt das überschüssige Jod mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat. Aus der verbrauchten Anzahl Kubikcentimeter Jodlösung berechnet man die für 1 g Thymol nöthige Menge Jod und multiplicirt diese Zahl mit 29,59, um den Procentgehalt des untersuchten Präparates an Thymol zu erfahren.

Vanillin.

Methylprotokatechualdehyd. $C_6H_3.\overset{1}{C}OH.\overset{3}{O}CH_3.\overset{4}{O}H$. Molek.-Gew. 152,08.

Das künstlich dargestellte Vanillin ist dem aus Vanille gewonnenen in allen Eigenschaften vollkommen gleich. Es kommt in farblosen bis schwach gelblich gefärbten Nadeln in den Handel, welche vanilleartig riechen. Es schmilzt bei 81—82°[2]) und siedet bei 285°. Vanillin löst sich in 100 Theilen Wasser von 15° und in 20 Theilen siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die kaltgesättigte Lösung in Wasser wird durrh Eisenchlorid violett gefärbt. Beim Erwärmen dieser Mischung tritt eine bräunliche Färbung ein und es scheiden sich feine Nadeln (Dehydrodivanillin) aus. Löst man 0,1 g Vanillin und 0,2 g Pyrogallol in 5 ccm Alkohol und giebt 10—15 ccm koncentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1,19) zu, so färbt sich die Mischung intensiv roth[3]).

---

[1]) Berl. Ber. **23**, 2753. Journ. f. prakt. Chem. 1900, 237.

[2]) Vollkommen reines Vanillin schmilzt bei 83°; Welmans, Pharm. Ztg. **43**, 634.

[3]) Nach Schmidt, Pharm. Chem.: blauviolett. — Farbenreaktionen: Zeitschr. f. anal. Chem. **28**, 247, 251; **33**, 469, **36**, 775.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: Verbrennt man 0,3 g Vanillin, so darf kein wägbarer Rückstand bleiben.

Fremde organische Stoffe, Zucker, theerartige Substanzen: 0,1 g Vanillin löst sich in 20 ccm Schwefelsäure mit weingelber Farbe auf; eine Bräunung oder Verkohlung darf nicht stattfinden.

Cumarin lässt sich in Vanillin durch Schmelzen mit Kali nachweisen, wobei Salicylsäure und Essigsäure entstehen, die sich leicht identificiren lassen. Aus Vanillin entsteht bei gleicher Behandlung Protokatechusäure.

Einfacher verfährt man nach Hess und Prescott[1]): Durch eine ätherische Vanillinlösung leitet man trockenes Ammoniakgas, wobei die Aldehydammoniakverbindung des Vanillins ausfällt. Durch Schütteln mit Ammoniakflüssigkeit wird dann alles Vanillin der ätherischen Lösung entzogen, während Cumarin im Aether gelöst bleibt und nach dem Verdunsten desselben daran erkannt werden kann, dass der verbleibende Rückstand nach dem Trocknen einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigt. Cumarin schmilzt bei 67°.

Acetanilid und Benzoësäure, welche im Handelsvanillin event. als Verfälschung vorkommen können, lassen sich durch ihre Identitätsreaktionen nachweisen.

Quantitative Bestimmung.

Durch die quantitative Bestimmung lässt sich die Reinheit des Vanillins mitkontroliren. Nach Welmans verbraucht 1 g Vanillin 0,36842 g Aetzkali oder 6,58 Normal-Kalilauge, so dass sich Vanillin leicht titrimetrisch bestimmen lässt:

1 g Vanillin löst man in 25 ccm Alkohol und 25 ccm alkoholischer $^1/_2$ Normal-Kalilauge und titrirt nach Zusatz von Phenolphtaleïn den Ueberschuss der Kalilauge mit $^1/_2$ Normal-Salzsäure zurück. Die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Kalilauge multiplicirt man mit 0,07604, um die Menge des im untersuchten Material enthaltenen Vanillins zu erhalten.

Die kolorimetrische Methode von Frank X. Moerk[2]) liefert nur annähernde Werthe; sie beruht auf der blaugrünen Färbung, die in mit Brom versetzter Vanillinlösung durch Eisenvitriol erhalten wird.

---

[1]) Pharm. Review **17**, 7.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. **32**, 242.

Zimmtsäure.

$C_6H_5 . CH : CH . COOH$. Molek.-Gew. 148,08.

Die Zimmtsäure besteht aus farblosen, fast geruchlosen Nadeln oder rhombischen Prismen, die bei 133° schmelzen und bei 300° unter theilweiser Zersetzung sieden. Sie löst sich in etwa 3500 Theilen kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser, in 4,5 Theilen Alkohol, 17 Theilen Chloroform und 110 Theilen Schwefelkohlenstoff. Erwärmt man 0,1 g Zimmtsäure im Wasserbade mit 20 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so tritt ein Geruch nach Benzaldehyd auf.

Prüfung auf Verunreinigungen.

Anorganische Stoffe: 1 g Zimmtsäure muss beim Erhitzen und gelinden Glühen ohne Rückstand verbrennen.

Schwefelsäure und Salzsäure: Eine Lösung von 1 g Zimmtsäure in 25 ccm siedendem Wasser darf weder durch Baryumnitratlösung noch durch Silbernitratlösung verändert werden.

Fremde organische oder harzige Stoffe: 1 g Zimmtsäure löst sich in heisser Schwefelsäure höchstens mit weingelber nicht aber mit brauner Farbe auf.

Benzoësäure: Schüttelt man 1 g Zimmtsäure mit 100 ccm Wasser während einer Stunde bei 20° öfter gut durch und filtrirt, so dürfen 50 ccm des Filtrates nicht mehr als 1,4 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge zur Neutralisation[1]) erfordern. Zimmtsäure löst sich bei 20° im Verhältniss 1 : 2400, Benzoësäure 1 : 360. Bei gleicher Behandlung wie oben liefert Benzoësäure ein Filtrat, von dem 50 ccm 11,2 ccm $^1/_{10}$-Natronlauge erfordern. Spuren von Benzoësäure lassen sich auf diese Art in der Zimmtsäure nicht nachweisen, wohl aber ein Gehalt von über 1 %. Eine Zimmtsäure, die 1 % Benzoësäure enthält, verbraucht nach obiger Angabe 1,6 ccm $^1/_{10}$-Natronlauge.

Quantitative Bestimmung.

Man löst 1 g Zimmtsäure in 10 ccm Normal-Natronlauge und etwas Wasser und titrirt mit Normal-Salzsäure. 1 ccm verbrauchter Natronlauge entspricht 0,14808 g Zimmtsäure.

[1]) Als Indikator verwendet man Phenolphtaleïn.