titativ bestimmt. In gleicher Weise wird es auch von den Erden und Alkalien getrennt.

Von den Oxyden des Silbers, Quecksilbers, Kupfers, Blei's, Wismuths und Kadmiums lassen sich die Oxyde des Zinns dadurch scheiden, dass man die Lösung zuerst mit Ammoniak übersättigt und hierauf im Ueberschusse mit 3fach Schwefelammonium versetzt, wodurch das Zinnsulfid gelöst wird, während die andern Schwefelmetalle zurückbleiben. Wenn viel Zinnsulfür dabei ist, so muss man beim Digeriren mit Schwefelammonium noch etwas Schwefel hinzufügen, damit Zinnsulfid gebildet werde, da das erstere in Schwefelammonium sich nur erst nach seiner Ueberführung in Zinnsulfid auflöst. Aus der Lösung wird es sodann durch Salzsäure wieder abgeschieden und kann nun mit Salpetersäure in Zinnoxyd verwandelt und bestimmt werden.

Trennung des Zinnoxyds von Antimonoxyd.

Ein Gemenge von beiden wird schon vor dem Löthrohre erkannt, indem das Antimonoxyd einen weissen Beschlag auf Kohle bildet. Durch Digestion mit Weinsäure — oder mit Weinsteinlösung lässt sich das Antimonoxyd vollständig extrahiren, doch muss das Zinnoxyd durch Salpetersäure gebildet worden sein.

Trennung des Zinns von Arsen.

Man verwandelt beide in Chloride, oder hat man sie als Sulfide aus einer Schwefelammoniumlösung durch Salzsäure gefällt, so zersetzt man dieselben durch Königswasser und präcipitirt aus der dadurch gebildeten Chloridlösung durch essigsaures Natron das Zinn als Zinnoxydhydrat, während das Arsenchlorid gelöst bleibt. Das Zinnoxydhydrat wird sodann mit Salpetersäure in Zinnoxyd verwandelt, das Arsen aber kann durch Schwefelhydrogen aus der sauren Lösung als Schwefelarsen abgeschieden werden.

Bemerkung. Die noch übrigen Metalle, als Wolfram, Tellur, Molybdän, Tantal, Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium, Ruthenium, Titan, Uran, Vanadium, Cer, Lantan und Didym, sowie die Beryllerde, Yttererde, Zirconerde und Thorerde sind gewöhnlich nur Gegenstände rein wissenschaftlicher Untersuchungen, weshalb ich es nicht für passend gehalten habe, dieselben in der analytischen Chemie dieses Lehrbuchs mit abzuhandeln.

Sechste Gruppe.

Organische Säuren.

1. Oxalsäure.

Erkennung. Die Oxalsäure krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, verflüchtigt sich vollständig im Platinlöffelchen erhitzt, wobei

kleine dampfende Tröpfchen umhergeschleudert werden, und löst sich in Wasser und Weingeist.

1) Gypsauflösung giebt mit freier Oxalsäure, wie mit den löslichen oxalsauren Salzen, einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Kalke, der unlöslich in Essigsäure ist und sich dadurch vom phosphorsauren Kalke unterscheidet.
2) Kalkwasser erzeugt einen ähnlichen Niederschlag.
3) Chlorbarium fällt die neutralen oxalsauren Salze weiss. Alle diese Niederschläge lösen sich leicht in Salzsäure und Salpetersäure.
4) Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in den neutralen Lösungen ein weisses, in Salpetersäure und in Ammoniakflüssigkeit lösliches Präcipitat von oxalsaurem Silberoxyde.
5) Die in Wasser unlöslichen oxalsauren Salze werden aus ihren Lösungen in Säuren unverändert durch Ammoniak wieder abgeschieden und zeigen in dieser Beziehung ein den phosphorsauren Salzen gleiches Verhalten.
6) Mit Vitriolsäure schwach erwärmt, zerfällt die Oxalsäure und eben so ihre Verbindungen mit Basen in gleiche Volumtheile Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas.
7) Beim Glühen zeigen die oxalsauren Salze nach der Beschaffenheit ihrer Basen ein von einander abweichendes Verhalten hinsichtlich der Zersetzungsproducte.
   a) Die sauren und neutralen oxalsauren fixen Alkalien werden unter Entwickelung von Kohlenoxydgas in neutrale kohlensaure Salze verwandelt.
   b) Das oxalsaure Ammoniak zersetzt sich in Ammoniakgas, kohlensaures Ammoniak, Kohlensäuregas, Cyangas und Oxamid.
   c) Der oxalsaure Kalk hinterlässt beim schwachen Glühen kohlensauren Kalk; die oxalsaure Talkerde, Thonerde, Manganoxydul, Chromoxyd etc. hinterlassen kohlensäurefreie Basen. Die Verbindungen der Oxalsäure mit Kupferoxyd, Kobaltoxyd, Eisenoxyd und Eisenoxydul hinterlassen ein beinahe reines Metall.

Quantitative Bestimmung. Man fällt die Oxalsäure aus ihrer Verbindung mit Kali, Natron oder Ammoniak durch eine neutrale Lösung von Chlorcalcium zu oxalsaurem Kalk, erhitzt denselben bis zum schwachen Rothglühen, wobei die Oxalsäure zerstört wird, feuchtet den Rückstand mit kohlensaurem Ammoniak an, glüht nochmals schwach, wiegt und berechnet nun aus dem gewonnenen kohlensauren Kalke die Quantität der Oxalsäure. Kömmt die Oxalsäure frei vor, oder als saures oxalsaures Alkali, so hat man die Lösung vor der Präcipitation mit Ammoniakflüssigkeit zu neutralisiren.

Die neutralen Verbindungon der Oxalsäure mit Kali, Natron, Baryt, Strontia und Kalk, hat man nur zu glühen, um sie in kohlensaure Basen zu verwandeln und aus dem Gewichte derselben die Quantität der Oxalsäure durch Rechnung zu finden. Man verfährt dabei dergestalt, dass man aus dem Gewichte z. B. des kohlensauren Kalks die Quantität des Kalks berechnet, und aus dem Gewichte des Kalks die zu seiner Neutralisation erforderliche Gewichtsmenge von Oxalsäure. Es

werden natürlich hiebei die Basen wie die Oxalsäure im wasserfreien Zustande angenommen. 50,54 kohlensaurer Kalk entsprechen 36,03 wasserfreier Oxalsäure. Einer gleichen Menge Oxalsäure entsprechen 98,69 kohlensaurer Baryt, oder 73,88 kohlensaure Strontia.

2. Weinsäure.

Erkennung. Die Weinsäure und ihre Salze werden beim Erhitzen im Platinlöffelchen unter Aufblähen, Schwärzung und Verbreitung nach verbranntem Zucker riechender Dämpfe zersetzt. Sie werden nur theilweis von Wasser gelöst; die darin unlöslichen sind jedoch löslich in Salzsäure und Salpetersäure.

1) Mit Kali und Ammoniak bildet die Weinsäure und ihre in Wasser löslichen Salze, wenn freie Weinsäure oder Essigsäure vorhanden ist, weisse, körnige, schwerlösliche Niederschläge von saurem weinsaurem Kali oder Ammoniak.
2) Salpetersaures Silberoxyd wird von freier Weinsäure nicht gefällt, wohl aber nach der Neutralisation der Weinsäure mit Ammoniak.
3) Essigsaures Bleioxyd wird sogleich von Weinsäure gefällt; der in Wasser unlösliche Niederschlag ist aber in überschüssigem Ammoniak löslich.
4) Kalkwasser bewirkt, wenn es im Ueberschuss zugesetzt wird, einen weissen Niederschlag, der sich in Salmiak, nicht aber in Ammoniakflüssigkeit vollständig löst.
5) Gypsauflösung erzeugt auch nach langem Stehen mit Weinsäure keinen Niederschlag; mit neutralen weinsauren Salzen jedoch einen geringen.
6) Lösungen von schwefelsaurem und salpetersaurem Kali, sowie von Chlorkalium eignen sich zur Entdeckung kleiner Quantitäten Weinsäure am besten, nur muss die Flüssigkeit freie Essigsäure oder Schwefelsäure enthalten. Es wird sogleich saures weinsaures Kali abgeschieden.
7) Wenn die Lösung eines weinsauren Salzes Eisenoxyd, Manganoxydul oder Thonerde enthält, so erfolgt auf Zusatz von Kali- oder Ammoniaklösung keine Fällung der genannten Oxyde und der Thonerde, weil die vorhandenen Doppelsalze durch Alkalien nicht zersetzt werden.
8) Fügt man zu einer Weinsäurelösung etwas von einer conzentrirten Chlorcalciumlösung, so scheidet sich auf Zusatz von Kalilösung weinsaurer Kalk ab, der sich aber auch bei gewöhnlicher Temperatur in einem Ueberschusse von Kaliflüssigkeit wieder auflöst Beim Erhitzen erstarrt die Flüssigkeit zu einer Gallerte, beim Erkalten aber klärt sie sich vollkommen wieder auf, so dass diese Erscheinung sich wiederholen lässt und ein charakteristisches Kennzeichen für die Weinsäure abgiebt.
9) Conzentrirte Schwefelsäure färbt in der Kälte weder die Weinsäure noch ihre Salze, wohl aber beim Erhitzen.

Quantitative Bestimmung. Man versetzt die Lösung der Weinsäure mit essigsaurem Kali, fügt noch freie Essigsäure hinzu, concentrirt die Flüssigkeit, sammelt, trocknet und wiegt den erhaltenen Niederschlag von saurem weinsauren Kali und berechnet daraus das Gewicht der Weinsäure.

3. Traubensäure.

Erkennung. 1) Ihr Verhalten im Feuer, wie zu Kali und Ammoniak, ist gleich dem der Weinsäure.

2) Mit Kalkwasser im Ueberschuss versetzt, erfolgt in einer Lösung der Traubensäure sogleich ein weisser Niederschlag, der in Salmiaklösung beinahe unlöslich ist.

3) Mit Gypsauflösung erfolgt nach 15 — 20 Minuten ein Präcipitat von traubensaurem Kalk. Wird die Säure zuvor neutralisirt, so stellt sich der Niederschlag sogleich ein.

4) Die Traubensäure enthält im krystallisirten Zustande zwei Aequivalente Wasser und verwittert an der Luft. Die Weinsäure enthält nur ein Aeq. Wasser und ihre Krystalle sind luftbeständig.

4. Citronsäure.

Erkennung. 1) Sie bildet mit Kali und Ammoniak leichtlösliche saure Salze und unterscheidet sich dadurch wesentlich von der Weinsäure und Traubensäure.

2) Sie fällt die Chlorcalciumlösung nicht, wohl aber nach ihrer Neutralisation beim Kochen.

3) Gypsauflösung bewirkt keine Fällung derselben.

4) Chlorcalciumlösung wird unter Zusatz von Kalilösung gefällt, beim Kochen jedoch nicht so verändert, wie die ähnlich behandelte Weinsäure.

5) Ihr Verhalten zum Kalkwasser, mit welchem sie weder in der Kälte noch in der Wärme einen Niederschlag giebt, wenn der Ueberschuss des Kalkwassers nicht zu bedeutend ist, unterscheidet sie von der Wein- und Traubensäure. Ihre Krystalle verwittern an der Luft.

5. Aepfelsäure.

Erkennung. 1) Sie krystallisirt sehr schwierig und bildet fast nur eine körnig krystallinische Masse, die an der Luft zerfliesst. — Mit den meisten Basen liefert sie leichtlösliche Salze.

2) Ihre Salze geben mit Kalisalzen keine schwerlöslichen Verbindungen.

3) Chlorcalciumlösung wird nicht getrübt, auch nicht nach der Sättigung mit Ammoniak. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich jedoch äpfelsaurer Kalk ab.

4) Kalkwasser und Gypsauflösung erzeugen keine Niederschläge.

5) Aepfelsaures Bleioxyd ist krystallisirbar, und in heissem Wasser

auflöslich. Beim Kochen mit Wasser bäckt es gummiähnlich zusammen.

6. Milchsäure.

Erkennung. 1) Sie ist nur in Gestalt einer syrupähnlichen Flüssigkeit, nicht krystallisirt erhalten worden. Ihre Salze sind grösstentheils in Wasser und Alkohol auflöslich; die mit Alkalien schwer krystallisirbar.

2) Chlorcalciumlösung und Kalkwasser bringen weder mit der Säure noch mit ihren Salzen, auch nicht beim Kochen, Niederschläge hervor.

3) Essigsaures Bleioxyd wird nicht gefällt.

4) Concentrirte Schwefelsäure erhitzt sich stark mit Milchsäure und schwärzt dieselbe. Von der Aepfelsäure, mit der sie die meiste Aehnlichkeit hat, unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten zum essigsauren Bleioxyde.

Quantitative Bestimmung der vorgenannten Säuren.

Mit Ausnahme der Oxalsäure lassen sich diese Säuren nur mit vollkommener Genauigkeit in ihrem freien Zustande quantitativ bestimmen, wenn man abgewogene Quantitäten ihrer Lösungen im pneumatischen Quecksilberapparate mit neutralem kohlensaurem Natron zusammen bringt und das Volum der Kohlensäure misst, oder auch dazu einen von Fresenius und Will angegebenen Apparat anwendet. Das Verfahren ist angegeben im vierten Abschnitte dieses Lehrbuchs unter der Rubrik B. „Ermittelung der Mächtigkeit der Säuren, oder ihres Gehaltes an wasserfreier Säure."

7. Essigsäure.

Erkennung. Die Essigsäure wird aus ihren Verbindungen als eine flüchtige Säure, durch Schwefelsäure abgeschieden. Ihre Salze sind leichtlöslich in Wasser und Alkohol mit Ausnahme des essigsauren Silberoxyds und Quecksilberoxyduls. Beim Glühen werden die essigsauren Salze zersetzt, dabei wird Kohlensäure und Kohlenoxyd vorzüglich gebildet und Kohle abgeschieden. Die, welche ein Alkali oder eine Erde zur Basis haben, werden dadurch in kohlensaure Salze verwandelt, die übrigen hinterlassen ein mehr oder weniger kohlensäurefreies Metalloxyd mit Kohle und vollkommen reducirtem Metall gemengt.

1) Salpetersaures Quecksilberoxydul wird von freier Essigsäure krystallinisch gefällt; beim Erwärmen löst sich der Niederschlag, nach dem Erkalten scheidet er sich aber wieder ab. Beim Kochen wird er grau gefärbt, indem ein Theil davon zersetzt und metallisches Quecksilber abgeschieden wird. Die essigsauren Alkalien werden durch das genannte Quecksilbersalz vollständig zersetzt.

2) Salpetersaures Silberoxyd wird von freier Essigsäure nicht

getrübt, mit essigsauren Alkalien aber erfolgt sogleich ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der in heissem Wasser und in Ammoniakflüssigkeit löslich ist.

3) Die neutralen essigsauren Alkalien geben mit Eisenchlorid bluthrothe Färbungen. Freie Säuren vernichten jedoch die Farbe. Durch überschüssiges Ammoniak wird das gebildete essigsaure Eisenoxyd zersetzt und Eisenoxydhydrat abgeschieden.

Durch diese Färbung und durch ihre Flüchtigkeit unterscheidet sich die Essigsäure wesentlich von der Milchsäure.

4) Werden essigsaure Salze unter Zusatz von etwas Alkohol mit Schwefelsäure übergossen und erhitzt, so wird Essigäther gebildet, der sich durch seinen charakteristischen Geruch zu erkennen giebt.

Quantitative Bestimmung. Man sättigt die Essigsäure mit kohlensaurem Bleioxyd, befördert zur Krystallisation, wiegt und berechnet aus der erhaltenen Gewichtsmenge des krystallisirten essigsauren Bleioxyds die Menge der Essigsäure. Essigsaure Salze werden mit Schwefelsäure einer Destillation unterworfen und das Destillat hierauf wie beschrieben behandelt, wenn sich nicht schon aus dem essigsauren Salze die Quantität der Essigsäure durch Rechnung bestimmen lässt.

189, 79 krystallisirtes esssigsaures Bleioxyd enthalten **51, 03** wasserfreie Essigsäure.

8. Ameisensäure.

Erkennung. 1) Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Ameisensäure ähnlich der Essigsäure aus ihren Salzen abgeschieden und hat man etwas Alkohol zugesetzt, so zeigt sich der Arrakähnliche Geruch des Ameisenäthers, der dabei gebildet wird. Durch conzentrirte Schwefelsäure werden die ameisensauren Salze dergestalt zersetzt, dass die Ameisensäure in Kohlenoxydgas und Wasser zerfällt, wobei man das erstere über Wasser oder Quecksilber aufsammeln und an seiner Brennbarkeit erkennen kann. Beim Glühen der ameisensauren Salze in einer pyrochemischen Glasröhre hinterbleibt in den meisten Fällen regulinisches Metall bei den Salzen mit metallischer Basis, bei den mit alkalischer oder erdiger Basis aber ein kohlensaures Salz.

2) Die Salze der edlen Metalle werden beim Kochen mit ameisensaurem Natron dergestallt zersetzt, dass das Metall vollständig regulinisch abgeschieden wird. So verhalten sich die Gold-, Platin-, Silber-, und Quecksilbersalze und deren reine Oxyde. Quecksilberchlorid wird jedoch dabei nur in Quecksilberchlorür verwandelt.

3) Freie Ameisensäure wird sogleich durch ihr Verhalten zum Quecksilberoxyde erkannt. Beim Erwärmen erfolgt zunächst die Lösung des Oxyds, indem sich ameisensaures Quecksilberoxyd bildet; dies geht jedoch rasch in ameisensaures Quecksilberoxydul über, das sich in weissen perlmutterähnlich glänzenden Krystallblättern abscheidet; endlich erfolgt unter Aufblühen bei fortgesetztem Erhitzen

die Entbindung von Kohlensäure, Schwärzung der Masse, Zusammensinken derselben und Abscheidung von metallischem Quecksilber.

4) Zum Eisenchloride verhält sich die Ameisensäure wie die Essigsäure.

Quantitative Bestimmung. Man neutralisirt die Ameisensäure mit Natron, verdampft die Lösung zur Trockene und wiegt den trockenen Rückstand. Nun zersetzt man eine abgewogene Menge davon, etwa 5 — 10 Gran in einem Kölbchen, das mit einer Gasentbindungsröhre versehen ist, durch Vitriolsäure, sammelt das dabei sich entbindende Kohlenoxydgas über Quecksilber in einer graduirten Röhre, misst es mit Berücksichtigung des Thermometer- und Barometerstandes und der Tension der Dämpfe, berechnet es auf sein Gewicht, und aus dem Gewichte des erhaltenen Kohlenoxyds endlich das Gewicht der Ameisensäure.

28, 02 Kohlenoxyd entspechen 37, 03 wasserfreier Ameisensäure.

9. Gerbsäuren.

Erkennung. 1) Sie zeichnen sich durch einen zusammenziehenden Geschmack aus und sind unkrystallisirbar. Ihre Salze, mit Ausnahme der Alkalisalze, sind meistens sehr schwerlöslich. Die Säure ist leichtlöslich in Wasser und gewässertem Weingeiste, aber schwerlöslich in wasserfreiem Alkohol und Aether.

2) Hausenblasenlösung bewirkt, selbst noch mit sehr verdünnten Lösungen der Gerbsäure, einen weissen, flockigen Niederschlag (gerbsauren Leim, künstliches Leder).

3) Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt mit freier Gerbsäure einen ziegelrothen Niederschlag.

4) Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen rothbraunen Niederschlag mit der Lösung von gerbsauren Alkalien.

5) Eisenchlorid giebt, je nach der Abstammung der Gerbsäure, entweder blauschwarze, oder grünliche Färbungen. Die Gerbsäure der Eichen bewirkt eine tief blauschwarze Färbung und einen ähnlich gefärbten Niederschlag, die Gerbsäure der Chinarinden, des Catechu, Kino, der Fichten und Tannen aber giebt eine dunkelgrüne Färbung.

6) Eine Lösung von saurem kohlensaurem Kalke erzeugt mit einer Gerbsäurelösung nach einiger Zeit an der Luft einen weissen, flockigen Niederschlag. Waltet die Gerbsäure in der Flüssigkeit vor, so erscheint die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit weingelb; ist jedoch die Kalklösung im Ueberschusse vorhanden, so erscheint die Flüssigkeit farblos, oder schwach grünlichgrau. Beim Kochen färbt sich der Niederschlag gelblich und die Flüssigkeit entfärbt sich.

7) Essigsaures Bleioxyd giebt einen weissen, flockigen Niederschlag; Zinnchlorür einen ähnlichen und schwefelsaures Kupferoxyd einen braunen Niederschlag.

8) Kalkwasser und Chlorcalcium bewirken weisse Präcipitate, die sich beim Stehen an der Luft blau, grün, roth und endlich bräunlich gelb färben.

10. Gallussäure.

Erkennung.

1) Die Gallussäure ist leichtlöslich in Wasser, absolutem Alkohol u. Aether.
2) Salpetersaures Silberoxyd wird durch Gallussäure und gallussaure Alkalien reducirt.
3) Essigsaures Kupferoxyd erzeugt einen rothbraunen, flockigen Niederschlag, auch noch in stark verdünnten Lösungen.
4) Zinnchlorür, das die Gerbsäure vollständig präcipitirt, bewirkt mit Gallussäure nur unbedeutende weisse Niederschläge.
5) Eisenchlorid giebt mit Gallussäure und mit gallussauren Alkalien blauschwarze Niederschläge, die sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels mit grünlicher Färbung wieder auflösen und das Eisenchlorid in Eisenchlorür verwandeln.
6) Aetzende und kohlensaure Alkalien verwandeln die Gallussäure in Ulmin- und Huminsäure unter Braunfärbung.
7) Gerbsäurelösung absorbirt an der Luft Sauerstoff und verwandelt sich unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure u. Wasser in Gallussäure. S. II. Bd. S. 183.
8) Hausenblasenlösung wird von Gallussäure nicht getrübt.

11. Bernsteinsäure.

Erkennung. 1) Die Bernsteinsäure ist krystallisirbar, leichtlöslich in Wasser und Weingeist, und lässt sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigen.

2) Sie giebt weder in ihrem freien noch in ihrem mit Ammoniak gesättigten Zustande mit Kalkwasser oder Chlorcalciumlösung eine Trübung.

3) Eisenchlorid fällt die mit Ammoniak vollkommen neutralisirte Lösung der Säure vollständig mit fleischrother Farbe, als bernsteinsaures Eisenoxyd. Die Anwesenheit von Salzsäure, Salpetersäure verhindert die Fällung. Durch Digestion mit Ammoniakflüssigkeit wird der Niederschlag zersetzt, bernsteinsaures Ammoniak gebildet und Eisenoxydhydrat abgeschieden.

4) Essigsaures Bleioxyd giebt mit Bernsteinsäure einen weissen Niederschlag, der sich in einem Uebermaase des Fällungsmittels, wie in Bernsteinsäure und in Essigsäure wieder auflöst und sich dadurch wesentlich vom weinsauren Bleioxyde unterscheidet.

12. Benzoesäure.

Erkennung. 1) Die Benzoesäure ist flüchtig und ihre Dämpfe reizen durch die Krystallnadeln, zu welchen sie wieder erstarren, zum Husten. Sie ist in Wasser ziemlich schwer löslich, in 25 Theilen heissem und 200 Theile kaltem Wasser, in Weingeist aber leichtlöslich. Aus ihren Verbindungen mit Basen wird sie durch Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure wieder abgeschieden.

2) Durch Eisenchlorid wird sie fleischfarben gefällt sowohl im freien Zustande als in ihrer Verbindung mit Alkalien. Beim Ueber-

iessen des Niederschlags mit Salzsäure wird derselbe zersetzt, das Eisenoxyd löst sich auf, die Benzoesäure hinterbleibt aber in Gestalt eines weissen Pulvers. Wird der Niederschlag von benzoesaurem Eisenoxyde mit Ammoniakflüssigkeit digerirt, so scheidet sich Eisenoxydhydrat ab, während das entstandene benzoesaure Ammoniak aufgelöst bleibt.

3) Essigsaures Silberoxyd und Bleioxyd geben mit benzoesaurem Ammoniak weisse Niederschläge.

4) Von der Zimmtsäure, mit der die Benzoesäure grosse Aehnlichkeit hat und damit lange Zeit verwechselt worden ist, unterscheidet sie sich vorzüglich dadurch, dass die Zimmtsäure bei der Destillation mit Salpetersäure Bittermandelöl liefert, und auch aus ihrer Lösung in rauchender Salpetersäure, die nach Bittermandelöl riecht, durch Wasser nicht vollständig wieder abgeschieden wird.

13. Meconsäure.

Erkennung. 1) Die Meconsäure und ihre löslichen Salze werden durch Eisenchlorid blutroth gefärbt, indem sich leichtlösliches meconsaures Eisenoxyd bildet. Diese Färbung ist so intensiv, dass man sie noch erkennt, wenn man 3 Tropfen officinelle Opiumtinctur in ein Glas Wasser bringt und dazu einen Tropfen der Eisenchloridlösung giebt. Die Färbung verschwindet beim Vermischen mit schwefliger Säure, durch Zinnchlorür, durch Einwirken des Sonnenlichts und überhaupt durch desoxydirende Körper, kommt aber wieder zum Vorschein, so wie die Desoxydation beseitigt wird. Goldchlorid bewirkt keine Entfärbung und dadurch unterscheidet sich das meconsaure Eisenoxyd von dem Schwefeleisencyanid, mit welchem es in der Farbe übereinstimmt.

2) Die meisten sauren Salze der Meconsäure, der meconsaure Kalk, Baryt, das Bleioxyd und Silberoxyd etc. sind in Wasser schwerlöslich.

Die oben angezeigte rothe Farbe giebt mit Eisenchlorid auch die Pyro-Meconsäure und die Metameconsäure.

14. Harnsäure.

Erkennung. Die Harnsäure ist im Wasser schwerlöslich und ebenso ihre meisten Verbindungen mit Erden und Metalloxyden; die harnsauren Alkalien sind leichtlöslich.

Sie wird leicht erkannt durch die rothe Farbe des purpursauren Ammoniaks, das gebildet wird, wenn man diese Säure mit Salpetersäure übergiesst, in einem Schälchen bis zum Aufhören des Aufbrausens erwärmt, hierauf Ammoniakflüssigkeit hinzufügt und bis zur Trockne verdampft. Auf 1 Theil Harnsäure wendet man 3—4 Theile Salpetersäure an. Spuren geben sich durch dieses Verfahren noch zu erkennen, auch wenn sie mit Basen verbunden ist, wie dies in den thierischen Concretionen und den Harnsteinen stattfindet. Versetzt man frisch gelassenen Harn mit einigen Tropfen Salpetersäure, rührt hierauf tüchtig um und

überlässt das Ganze einer 24stündigen Ruhe, so lagern sich kleine röthliche Krystalle von Harnsäure am Boden und an den Seitenwänden des Gefässes ab.

Trennung der vorbeschriebenen Säuren von einander.

A. Trennung der Oxalsäure, Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure und Aepfelsäure.

Man vermischt die Lösung dieser Säuren möglichst concentrirt im Ueberschuss mit Kalkwasser, wodurch oxalsaurer, weinsaurer und traubensaurer Kalk sich abscheiden, während die Verbindungen der beiden andern Säuren mit Kalk gelöst bleiben. Nachdem der Niederschlag gesondert worden ist, setzt man ihn mit einer Salmiaklösung in Berührung, durch welche nur der weinsaure Kalk aufgenommen wird. Derselbe scheidet sich nach mehreren Stunden an den Wänden des Gefässes wieder in Gestalt kleiner prismatischer Krystalle aus. Der traubensaure Kalk wird sodann durch Essigsäure, in der er leichtlöslich ist und durch Ammoniak wieder daraus abgeschieden werden kann, von dem in dieser Säure unlöslichen oxalsauren Kalke getrennt und jedes dieser so getrennten Kalksalze für sich auf seine Säure geprüft.

Kocht man hierauf die Flüssigkeit, welche die Citronsäure u. Aepfelsäure enthält, so fällt der citronsaure Kalk heraus, worauf nach dessen Absonderung aus der filtrirten Flüssigkeit endlich auch der aepfelsaure Kalk durch Alkohol präcipitirt wird.

Die Scheidung der vorgenannten Säuren beruht also darauf, dass Oxalsäure, Weinsäure, und Traubensäure schon bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Ueberschuss von Kalkwasser als Kalksalze abgeschieden werden, dass der citronsaure Kalk sich erst in der Siedhitze präcipitirt, der äpfelsaure Kalk aber gar nicht dadurch gefällt wird. Ferner, dass der weinsaure Kalk sich in Salmiaklösung, und der traubensaure Kalk in Essigsäure auflöst.

B. Scheidung der Ameisensäure, Essigsäure und Milchsäure.

Man neutralisirt die Mischung der drei Säuren mit frisch gefälltem kohlensaurem Zinkoxydhydrat und befördert die Lösung zur Krystallisation, wodurch das milchsaure Zinkoxyd in prismatischen Krystallen sich abscheidet, während die beiden andern Zinksalze gelöst bleiben. Die Lösung wird hierauf bis zur sauren Reaction mit Salpetersäure versetzt, um durch Destillation die Essigsäure und Ameisensäure wieder zu gewinnen, worauf man das Destillat mit rothem Quecksilberoxyde erhitzt und so die Ameisensäure zersetzt (siehe Ameisensäure S. 108). Die noch übrige Essigsäure kann nun in ihrer Verbindung mit Quecksilberoxyd leicht erkannt werden. Man kann auch die Lösung der drei Säuren mit Kalkwasser neutralisiren, die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne abdampfen und den Rückstand mit Alkohol behandeln, wodurch der milchsaure Kalk gelöst wird, während der ameisensaure und essigsaure Kalk ungelöst zurückbleiben.

Neutralisirt man die concentrirte Lösung der drei Säuren mit Ammoniak und setzt eine salpetersaure Silberauflösung zu, so wird die Essigsäure und Ameisensäure in Verbindung mit Silberoxyd gefällt, die Milchsäure aber bleibt gelöst. Durch Schwefelhydrogen entfernt man hierauf aus der Lösung das Silberoxyd, durchs Erhitzen der Flüssigkeit das freie Schwefelhydrogen, worauf man mit kohlensaurem Zinkoxydhydrat neutralisirt und durch Krystallisation das milchsaure Zinkoxyd gewinnt.

C. Scheidung der Bernsteinsäure von der Benzoesäure.

Die Säuren werden mit Ammoniak neutralisirt und hierauf durch Eisenchlorid gefällt. Uebergiesst man hierauf das Gemeng von bernsteinsaurem und benzoesaurem Eisenoxyd mit Salzsäure, so wird es zersetzt, das Eisenoxyd und die Bernsteinsäure werden gelöst, die Benzoesäure aber scheidet sich als weisses Pulver aus. Uebersättigt man die Lösung mit Ammoniak, so wird das Eisenoxyd gefällt, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit kann endlich die Bernsteinsäure nochmals nach der Neutralisation mit Salzsäure, durch Eisenchlorid nachgewiesen werden.

Siebente Gruppe.

Organische Basen.

1. Morphium.

Erkennung. Es erscheint in weissen, glasglänzenden, prismatischen Krystallen, die 405 Theile siedendes Wasser, oder 20 Theile Weingeist von 0,83 sp. G. zur Auflösung erfordern, in Aether aber unlöslich sind. Im Platinlöffel erhitzt, schmilzt es zu einer dunklen Masse, verbrennt und verkohlt unter Verbreitung urinöser Dämpfe, bis endlich durch fortgesetztes Glühen die letzte Spur von Kohle verschwindet. Wird es mit Kalkhydrat gemengt in einer pyrochemischen Glasröhre geglüht und das dabei auftretende Gas in eine verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydul-Auflösung geleitet, so entsteht darin ein schwarzer Niederschlag, indem sich der Stickstoff des Morphiums mit Wasserstoff zu Ammoniak vereinigt, wodurch Quecksilberoxydul gefällt wird. Dieses Verhalten beim Glühen im Platinlöffel, wie mit Kalkhydrat, zeigen übrigens auch die andern stickstoffhaltigen Alkaloide. Der Stickstoffgehalt der Alkaloide kann ausserdem auch noch dadurch erkannt werden, dass man dieselben mit etwas kohlensäuerlichem Kali gemengt in einer pyrochemischen Glasröhre glüht, die geglühte Masse in Wasser auflöst, mit Salzsäure neutralisirt und hierauf eine Eisenchloridlösung hinzufügt, wodurch ein blauer Niederschlag eintritt, von dem beim Glühen gebildeten Cyankalium herrührend.

Es ist löslich in wässriger Aetzkalilösung.

Salpetersäure bewirkt mit Morphium eine anfangs schön orangegelbe, später aber ins Hyacinthrothe übergehende Färbung.

Wird Eisenchloridlösung auf Morphium getröpfelt, so tritt