



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

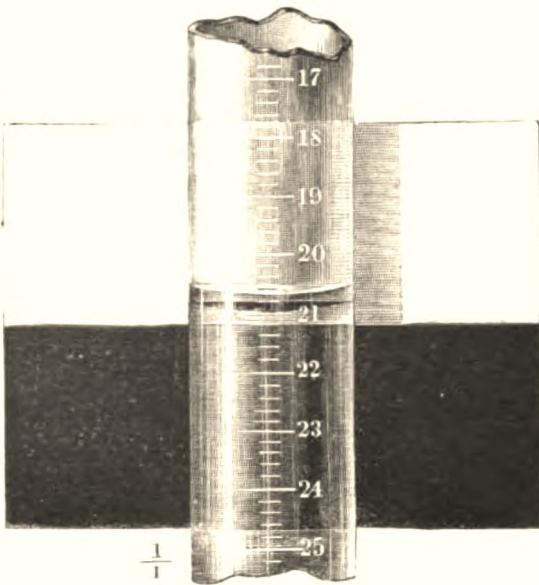
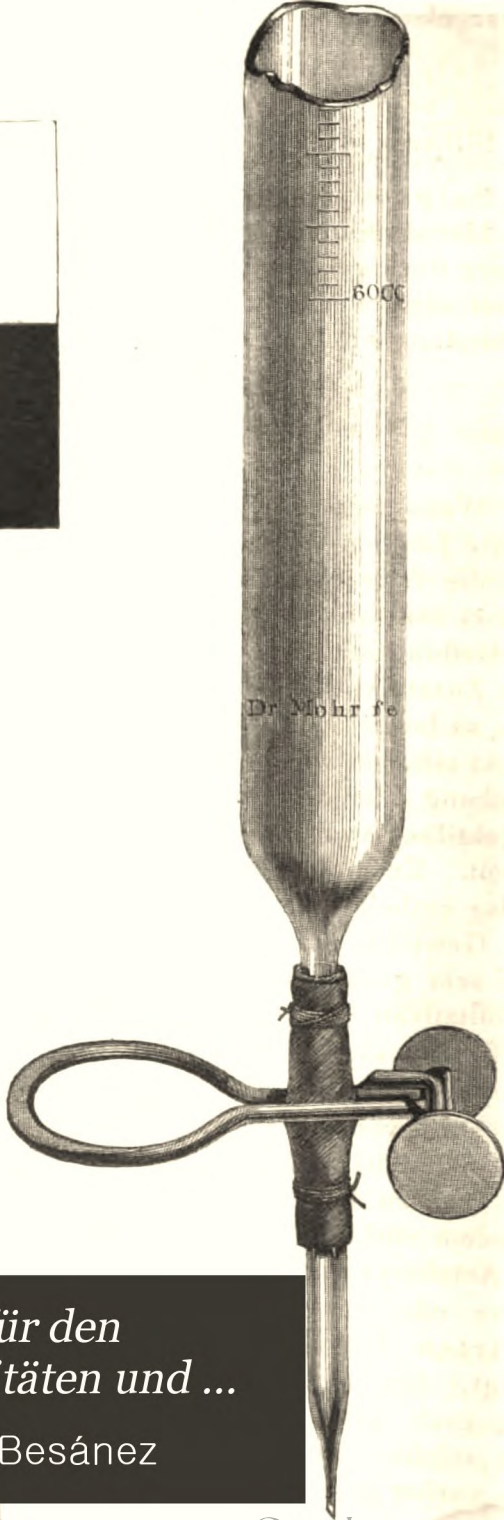
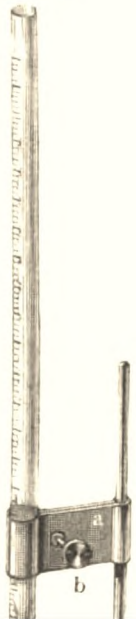


Fig. 10.



Lehrbuch der Chemie für den Unterricht auf Universitäten und ...

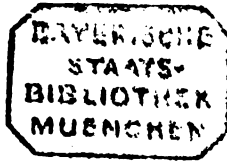
Eugen Franz Gorup von Besánez

Gorup-Besanez

Chem.

122 md (2)





Holzschnitte

aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier

aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

LEHRBUCH

DER

CHEMIE

FÜR

DEN UNTERRICHT AUF UNIVERSITÄTEN
UND MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DES STANDPUNKTES

STUDIRENDER

MEDICINER

BEARBEITET

VON

DR. E. F. V. GORUP-BESANEZ,

ordentlicher Professor der Chemie und Director des chemischen Laboratoriums an der
Universität zu Erlangen.

IN DREI BÄNDEN.

ZWEITER BAND.

ORGANISCHE CHEMIE.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1860.

Chem. 122 Md
LEHRBUCH *62*

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

FÜR

DEN UNTERRICHT AUF UNIVERSITÄTEN

UND MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DES STANDPUNKTES

STUDIRENDER

M E D I C I N E R

BEARBEITET

VON

DR. E. F. V. GORUP-BESANEZ,

ordentlicher Professor der Chemie und Director des chemischen Laboratoriums an der
Universität zu Erlangen.

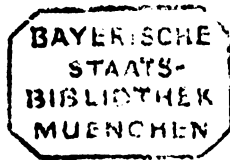
MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1 8 6 0.

Ln. 5176



Die Herausgabe einer Uebersetzung in englischer, französischer und anderen
modernen Sprachen wird vorbehalten.

V o r w o r t.

Indem ich den zweiten Band meines Lehrbuches der Chemie hiemit der Oeffentlichkeit übergebe, möge es mir vergönnt sein, die Grundsätze, welche mich bei der Ausarbeitung desselben leiteten, in Kürze darzulegen.

Es gibt wohl kaum einen Zweig der Naturwissenschaften, in welchem „das System“ zu grösserer Bedeutung gelangt wäre, wie in der organischen Chemie. Was die organische Chemie Heute ist, ist sie durch die zahlreichen epochemachenden Entdeckungen, die aus der Ausbildung des Systems hervorgewachsen sind. Die Radical- und Typentheorie, die Lehre von der Substitution, selbst aus der Interpretation von Thatsachen grossentheils hervorgegangen, haben den Boden befruchtet, dem gegenwärtig schon so vielverheissende Saaten entsprossen sind. Dieser Sachlage gegenüber die organischen Verbindungen in sogenannte Familien zusammenzufassen, deren Band kein in der chemischen Constitution und den genetischen Beziehungen wurzelndes, sondern ein mehr äusserliches, vielfach auf wenig wesentliche Analogien sich beziehendes ist, scheint mir nicht mehr an der Zeit zu sein. Müssen wir dieses Eintheilungsprincip als Nothbehelf auch heute noch bei jenen Verbindungen anwenden, über deren Constitution bestimmte Anhaltspunkte nicht gewonnen sind, so liegt darin geradezu eine Aufforderung, es da aufzugeben, wo es durch ein rationelleres ersetzt werden kann.

Ich habe demgemäss eine systematische Eintheilung überall da in Anwendung gebracht, wo sie möglich war, und alle organischen Verbindungen, über deren chemische Constitution bestimmte Ansichten vorliegen, in der Weise in das System eingereiht, dass als

Ausgangspunkt der Eintheilung die Radicale fungiren, die selbst wieder in homologe und genetische Reihen gebracht sind. An die Radicale, welche als Factoren der Eintheilung dieselbe Stellung einnehmen, wie die Elemente im ersten Bande dieses Werkes, schliessen sich alle ihre Verbindungen und Derivate in einer gewissen Reihenfolge unmittelbar an, so dass jedes Radical mit seinen Verbindungen eine Gruppe bildet.

Ebenso werden wohl die meisten Chemiker mit mir darin einverstanden sein, dass gegenwärtig eine eingehendere Betrachtung der Typentheorie in einem Lehrbuche der organischen Chemie nicht mehr fehlen darf. Dies zugegeben, kann der Zweck einer solchen aber kein anderer sein, als der, den Leser mit dieser Theorie und ihrer Anwendung vollkommen vertraut zu machen. Man mag über ihre Berechtigung zur Herrschaft denken wie man will, so wird man doch nicht läugnen können, dass sie sich für die Fortbildung der organischen Chemie fruchtbringend erwiesen hat. Es ist gar keine Frage mehr, wenn man den Fortschritten dieser Wissenschaft folgen will, muss man die Typentheorie kennen.

Dies wird aber durch eine bloss historische Betrachtung, oder indem man die Theorie nur im allgemeinen Theile, oder in einem Anhange entwickelt, kaum erreicht werden können, sie muss vielmehr an den Verbindungen selbst demonstrirt, sie muss angewendet werden. Ich habe daher nicht nur im allgemeinen Theile die Grundzüge der Typentheorie in ihrer gegenwärtigen Gestalt eingehender, als dies bisher in Lehrbüchern geschehen ist, entwickelt, wobei ich mich einer Methode bediente, die mir bei meinen Vorlesungen schon seit Jahren gute Dienste leistet, sondern auch im speciellen Theile neben jener der Radicaltheorie durchwegs die typischen Formeln, häufig auch bei Formelgleichungen, angewendet.

In Bezug auf die Bedeutung der sogenannten rationellen Formeln schliesse ich mich ganz den Ansichten an, die Kekulé darüber in der Einleitung seines Lehrbuches der organischen Chemie so trefflich entwickelt hat. Es kann nicht genug hervorgehoben werden, dass die typischen Formeln die factische Lagerung der Atome in den Verbindungen weder ausdrücken können noch sollen, dass sie wie rationelle Formeln überhaupt nur ein einfacher Ausdruck sind für die chemische Natur der Verbindungen, ihre Metamorphosen und Spaltungen, so dass man bei aller Uebereinstimmung über diese in Bezug auf den zweckmässigsten und einfachsten Ausdruck dafür recht wohl verschiedener Meinung sein kann. Ich habe daher der Typentheorie in diesem Lehrbuche so wenig ausschliess-

liche Geltung eingeräumt, dass ich neben den typischen Formeln überall jene der Radicaltheorie, wo solche vorliegen, aufnahm. Abgesehen davon, dass die Typentheorie auf dem Boden der Radicaltheorie wurzelt, hat letztere so wichtige Entdeckungen vermittelt, und ist sie so innig mit dem Aufschwunge der organischen Chemie verknüpft, dass man sie ebenso genau kennen muss, wie die Typentheorie, deren Mutter sie ist. Es unterliegt auch gar keinem Zweifel, dass sie viele Beziehungen der organischen Verbindungen ausserordentlich übersichtlich und klar auffasst.

Die Versinnlichung der Basicität oder „Atomigkeit“ der Radicale durch über die Formeln gesetzte Kommastriche halte ich für sehr zweckmässig und das Verständniss der typischen Formeln erleichternd; ich habe sie daher auch überall in Anwendung gebracht. Ebenso habe ich den von Odling und Kekulé entwickelten Ansichten über die gemischten Typen Rechnung getragen, da sie mir ein Fortschritt in der Entwicklung der Typentheorie zu sein scheinen, dagegen konnte ich mich nicht entschliessen, die sogenannten organischen Aequivalente: $G = 12$, $\Theta = 16$, $S = 32$ u. s. w. anzuwenden. Dass C, O, S, Se, Te u. s. w. in organischen Verbindungen stets nur in paaren Atomzahlen auftreten, kann man gelten lassen, ohne deshalb für diese Annahme jenen Ausdruck zu wählen. Wenn $C_2 = G$ ist, so kann ein Ausdruck für den anderen substituiert werden, und es wird in einem Elementar-Lehrbuche derjenige den Vorzug verdienen, der keine Veranlassung zu Missverständnissen gibt. Ich gebe gerne zu, dass, wenn man die Typen von der Natur der Elemente selbst ableitet, wie dies Kekulé versucht, die Anwendung der Doppeläquivalente als nothwendige Consequenz erscheint; allein wenn man berücksichtigt, dass dieser Versuch sich ausschliesslich auf dem Gebiete theoretischer Speculationen bewegt, über welche die Discussion noch kaum begonnen, viel weniger geschlossen ist, und dass erst dann, wenn die der Typentheorie zu Grunde liegenden Anschauungen sich auch für die anorganische Chemie Geltung werden errungen haben, das Verwirrende dieser Bezeichnungsweise wegfällt, — so wird man in einem Elementar-Lehrbuche billigerweise Bedenken tragen müssen, eine Schreibweise zu adoptiren, deren Vortheile für ein solches Werk mindestens sehr problematisch sind, während ihre Nachtheile offen zu Tage liegen. Denn es ist klar, dass sie den Anfänger an der Bedeutung der Aequivalente gar zu leicht irre macht. Dasselbe gilt von den zweifachen Aequivalenten des Eisens, Platins u. s. w. Ich habe sie überall strenge vermieden.

In der Art der Behandlung bin ich dem Grundsätze gefolgt, zwar einen möglichst vollständigen Ueberblick über das bebaute Feld der Doctrin zu geben, dagegen aber nur jene Verbindungen bei der Einzelbeschreibung eingehender zu berücksichtigen, die theoretisches oder praktisches Interesse darbieten. Deshalb habe ich die zahlreichen Substitutionsderivate gewöhnlich nur in schematischen Uebersichten gegeben, und nur einzelne derselben besonders hervorgehoben. Ich war ferner bestrebt, diejenigen Beziehungen der organischen Verbindungen hervorzuheben, die für die Physiologie und Pharmacie von Bedeutung sind. Allein ich muss, so wie ich es bereits im Vorworte zum ersten Bande gethan, mit aller Entschiedenheit betonen, dass ich ein Elementar-Lehrbuch der Chemie schreiben wollte, welches nur in der Art der Behandlung dem Standpunkte studirender Mediciner möglichst angepasst erschiene. Mein Buch soll daher weder eine pharmaceutische noch eine physiologische Chemie ersetzen, es soll weder eine Pharmacopoe, noch einen Commentar dazu entbehrlich machen, es enthält von Allem dem, was der Studirende in den Vorlesungen über Pharmacie, Pharmacologie, Pathologie oder Physiologie noch zur Genüge zu hören bekommt, wenig oder nichts. Büchern, welche für das medicinisch- und pharmaceutisch-praktische Bedürfniss berechnet sind, will und kann mein Buch keine Concurrnz machen.

Ebensowenig können analytische Methoden in einem Elementar-Lehrbuche eingehendere Berücksichtigung finden. Wenn ich trotzdem am Schlusse des Bandes die Elementaranalyse abhandelte, so möge man dies mehr als eine dem herrschenden Usus dargebrachte Concession, wie als Ausdruck meiner Ueberzeugung ansehen.

Erlangen, im October 1859.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
Zusammensetzung der organischen Verbindungen	3
Bestandtheile organischer Verbindungen und Gruppierung derselben	8
Constitution der organischen Verbindungen	—
Theorie der organischen Radicale	14
Lehre von der Substitution	19
Lehre von den gepaarten Radicalen	21
Theorie der Typen von Gerhardt	24
Laurent's Kerntheorie	49
Homologe und heterologe Reihen	50
Physikalische Verhältnisse organischer Verbindungen	53
a. Siedepunktregelmässigkeiten homologer Verbindungen	—
b. Volumenverhältnisse organischer Verbindungen	—
c. Verhalten der organischen Verbindungen gegen den polarisirten Lichtstrahl	57
Allgemeine Eigenschaften organischer Verbindungen	—
Gesetzmässigkeiten in der Einwirkung chemisch wirksamer Stoffe auf organi- sche Verbindungen	58
Einwirkung des Sauerstoffs	—
„ des Chlors, Broms und Jods	59
„ der Salpetersäure	60
„ der salpetrigen Säure	61
„ der Schwefelsäure	—
„ der Phosphorsäure	63
„ des Phosphorchlorids	—
„ des Schwefelwasserstoffs	—
„ der caustischen Alkalien	64
„ des Ammoniaks	—
„ der Wärme	65
„ des Lichtes	66
„ der Electricität	67
Freiwillige Zersetzung organischer Stoffe.	—
Verwesung, Faulniss, Gährung	—
Nomenclatur und Classification der organischen Verbindungen	71
Radicale	—
Organische Säuren	—
Anhydride	78
Organische Basen	74
Alkohole	76
Aether, Ester, Haloidäther	77

	Seite
Sulfäther	80
Mercaptane	81
Hydrüre	—
Aldehyde	82
Ketone	—
Amide	83
Imide	—
Anilide	—
Nitrile	84
Aminsäuren	—
Aetheraminsäuren	—
Amidosäuren	85
Tabelle I. die wichtigeren organischen Radicale enthaltend	89
" II. Typus Wasserstoff	90
" III. " Chlorwasserstoff	91
" IV. " Wasser, primäre Form	92
" V. " " secundäre Form	93
" VI. " " tertiäre Form	94
" VII. " Schwefelwasserstoff	95
" VIII. " Ammoniak, primäre Form	96
" IX. " " secundäre Form	97
" X. " " tertiäre Form	98
" XI. " Ammoniak-Wasser	99
" XII. " Phosphorwasserstoff	100
" XIII. " Phosphorwasserstoff-Wasser	101

Specieller Theil.

Erster Abschnitt.

Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicalc.

Erste Reihe: $C_n H_{n+1}$ und $C_n H_{n-1} O_2$	102
A. Alkoholradicalc	—
Methyl	105
Methylalkohol	106
Methyläther	108
Schwefelsäure - Methyläther	109
Salpetersäure - Methyläther	110
Salpetrigsäure - Methyläther	—
Borsäure - Methyläther	—
Methyl - Kohlensäure	111
Methyl - Schwefelsäure	—
Methyldithionsäure	—
Monomethylphosphorsäure	112
Bimethylphosphorsäure	—
Methylphosphorige Säure	—
Chlormethyl	113
Brommethyl	—
Jodmethyl	114
Fluormethyl	—
Methylsulfür	—
Methylmercaptan	115
Methylwasserstoff	—
Methylamin	116
Dimethylamin	117
Trimethylamin	—
Tetramethylumoxyhydrat	118

	Seite
Trimethylphosphin	119
Phosphormethylumoxyhydrat	120
Arsenbimethyl	121
Arsenmonomethyl	123
Arsenmethylumoxyhydrat	124
Trimethylstibin	—
Stibmethylumoxyhydrat	125
Stannmethyl	126
Hydrargyromethyl	—
Zinkmethyl	127
Gechlorte Derivate der Methylverbindungen	—
Zweifach gechlortes Chlormethyl (Chloroform)	128
Zweifach gejedetes Jodmethyl (Jodoform)	129
Bromoform	130
Aethyl	—
Aethylalkohol	131
Geistige Getränke	139
Aethyläther	141
Schwefelsäure - Aethyläther	145
Salpetersäure - Aethyläther	—
Salpetrigsäure - Aethyläther	146
Kohlensäure - Aethyläther	—
Borsäure - Aethyläther	147
Kieselsäure - Aethyläther	—
Phosphorsäure - Aethyläther	148
Pyrophosphorsäure - Aethyläther	—
Aethylschwefelsäure	—
Aethyldithionsäure	149
Aethylkohlenensäure	150
Aethylsulfokohlenensäure	—
Aethylphosphorsäure	151
Biäthylphosphorsäure	—
Chloräthyl	—
Jodäthyl	152
Bromäthyl	153
Aethylmethyläther	—
Kaliumäthylat	—
Aethylsulfür	154
Aethylmercaptan	—
Aethylwasserstoff	155
Aethylamin	—
Diäthylamin	156
Methyläthylamin	—
Triäthylamin	—
Teträthylumoxyhydrat	157
Triäthylphosphin	158
Phosphäthylumoxyhydrat	—
Arsenbiäthyl	159
Arsentriäthyl	160
Arsenäthylumoxyhydrat	—
Triäthylstibin	161
Stibäthylumoxyhydrat	—
Telluräthyl	162
Hydrargyräthyl	—
Zinkäthyl	163
Gechlorte Derivate der Aethylverbindungen	—
Einwirkung der Schwefelsäure auf Aethylverbindungen	165
Aethionsäure	166
Isäthionsäure	—
Taurin	167
Propyl	169

	Seite
Propylalkohol	169
Propylschwefelsäure	170
Chlorpropyl	—
Propylamin	—
Butyl	171
Butylalkohol	—
Butyläther	173
Butyläthyläther	—
Kohlensäure-Butyläther	—
Salpetersäure-Butyläther	174
Butylschwefelsäure	—
Chlorbutyl	—
Brombutyl	—
Jodbutyl	175
Butylmercaptan	—
Butylamin	—
Butylwasserstoff	176
Amyl	—
Aethylamyl	—
Butylamyl	177
Aethylbutyl	—
Amylalkohol	—
Amyläther	178
Amylmethyläther	—
Amyläthyläther	—
Salpetersäure - Amyläther	179
Salpetrigsäure - Amyläther	—
Borsäure - Amyläther	—
Kieselsäure - Amyläther	180
Kohlensäure - Amyläther	—
Carbaminsäure - Amyläther	—
Amylschwefelsäure	181
Amyldithionsäure	—
Amylsulfokohlensäure	182
Amylphosphorsäure	—
Chloramyl	183
Jodamyl	—
Bromamyl	—
Schwefelamyl	—
Amylmercaptan	184
Amylwasserstoff	—
Ammoniakbasen des Amyls	185
Amylamin	—
Verbindungen des Amyls mit Phosphor und Metallen	186
Caproyl	187
Butylcaproyl	—
Methylcaproyl	—
Caproylalkohol	—
Tricaproylamin	188
Capryl	189
Caprylalkohol	—
Caprylmethyläther	—
Capryläthyläther	190
Caprylamyläther	—
Zusammengesetzte Aether des Capryls	—
Caprylamin	191
Aethylcaprylamin	—
Cetyl	—
Cetylalkohol	—
Cetyläther	192
Aethylcetyläther	—

	Seite
Amylcetyläther	192
Zusammengesetzte Aether des Cetyls	—
Cetylschwefelsäure	198
Cetylsulfokohlensaures Kali	—
Cetylchlorür	—
Cetylbromür	—
Cetyljodür	—
Schwefelcetyl	—
Cetylmercaptan	194
Tricetylamin	—
Ceryl	—
Cerylalkohol	195
Myrcyl	—
Myrcylalkohol	—
B. Säureradicale $C_nH_n-1O_2$	
	196
Allgemeines über die Säuren der Radicale $C_nH_n-1O_2$	198
Formyl	208
Formylsäure	—
Ameisensaure Salze	205
Ester des Formyls	—
Acetyl	207
Acetylsäure	—
Essig	—
Essigsäure Salze	211
Ester des Acetyls	214
Essigsäure-Anhydrid	216
Acetylwasserstoff-Aldehyd	217
Aldehyd-Ammoniak	218
Thialdin	—
Aceton	219
Acetylchlorür	220
Thiacetsäure	221
Sulfaldehyd	—
Acetamid	—
Acetamidosäure, Glycin	222
Gechlorte und gebromte Derivate der Acetylverbindungen	224
Derivate der Acetylverbindungen durch Schwefelsäure	226
Propionyl	228
Propionylsäure	—
Propionsaure Salze	229
Ester des Propionyls	—
Propionsäure-Anhydrid	230
Propylaldehyd	—
Propionon	231
Propionylchlorür	—
Propionylamid	—
Propionylamidosäure	—
Butyryl	232
Buttersäure, Butyrylsäure	—
Buttersaure Salze	234
Ester des Butyryls	—
Buttersäure-Anhydrid	235
Butyraldehyd	236
Butyron	—
Butyrylchlorür	237
Thiobutyrylsäure	—
Butyramid	—
Valeryl	238
Valerylsäure, Valeriansäure	—

	Seite
Valeriansaure Salze	239
Ester des Valeryls	240
Valeriansäure-Anhydrid	241
Valerylwasserstoff	—
Valeron	242
Valerylchlorür	—
Valeramid	—
Valerylamidosäure	—
Substitutionsderivate der Valerylreihe	243
Capronyl	244
Capronylsäure	—
Capronsäure Salze	245
Ester des Capronyls	—
Capronsäure-Anhydrid	—
Capron	246
Capronylamidosäure (Leucin)	—
Oenanthyl	247
Oenanthylsäure	—
Oenanthylsäure-Anhydrid	248
Oenanthylwasserstoff	—
Oenanthylamid	249
Capricyl	—
Capricylsäure	—
Capricylsäure-Anhydrid	250
Caprylon	—
Pelargyl	—
Pelargylsäure	—
Pelargylsäure-Anhydrid	251
Pelargon	—
Pelargylchlorür	—
Caprinyl	252
Caprinylsäure	—
Caprinylwasserstoff	—
Caprinamid	253
Lauryl	—
Laurylsäure	—
Lauron	254
Myristyl	—
Myristylsäure	—
Myriston	255
Palmityl	—
Palmitylsäure	—
Palmitylwasserstoff	256
Palmiton	257
Stearyl	—
Stearylsäure	—
Stearinsäure Salze	—
Cerotyl	259
Cerotylsäure	—
Melissyl	—
Melissylsäure	—
Schema der Hauptverbindungen der Radicale $C_n H_n + 1$ und $C_n H_n - 1 O_2$	262
Anhang: Wacharten	264

Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Zweite Reihe: $C_n H_n - 1$ und $C_n H_n - 3 O_2$	266
Allyl	268
Allylalkohol	269
Allyläther	—
Zusammengesetzte Aether des Allyls	270

	Seite
Allyljodür	270
Allylsulfür	271
Allylmercaptan	—
Allylamin	272
Hydrargyrallyl	—
Säureradiale $C_n H_n - 3 O_2$	—
Acryl	—
Acrylwasserstoff	273
Acrylsäure	—
Angelicyl	274
Angelicylsäure	—
Angelicasäure-Anhydrid	275
Damalyl	276
Damalursäure	—
Hypogäyl	—
Hypogäasäure	—
Oleyl	277
Oelsäure	—
Oelsaure Salze	278
Balányl	—
Döglingsäure	—
Erucyl	279
Erucasäure	—

Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

Dritte Reihe: $C_n H_n - 7$ und $C_n H_n - 9 O_2$ 280

a. Alkoholradiale.

Phenyl	283
Phenylalkohol	—
Phenyläther	284
Zusammengesetzte Aether des Phenyls	285
Phenylschwefelsäure	—
Phenylchlorür	—
Phenylwasserstoff	—
Phenylamin	286
Gechlorte, gebromte und nitirte Derivate der Phenylverbindungen	289
Trinitrophenylsäure	290
Nitrobenzol	292
Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenylverbindungen	293
Sulfophenylsäure	—
Benzyl	294
Benzylalkohol	—
Benzyläther	295
Benzylwasserstoff	—
Benzylamin	296
Xyllyl	297
Xyllylwasserstoff	—
Xyllylamin	—
Cumyl	298
Cumylwasserstoff	—
Cumylamin	299
Cymyl	—
Cymylalkohol	—
Cymylwasserstoff	300

b. Säureradiale.

Benzoyl	301
Benzoylsäure	—
Benzoësaure Salze	303

	Seite
Aether der Benzoësäure	304
Benzoësäure-Anhydrid	—
Benzoylwasserstoff	305
Benzaceton	309
Benzoylchlorür	—
Sulfobenzoylwasserstoff	310
Thiobenzaldin	—
Benzoylamid	—
Hydrobenzamid	311
Benzoylamidosäure	—
Hippursäure	312
Gehlornte, gebromte und nitrierte Derivate der Benzoylverbindungen	314
Einwirkung der Schwefelsäure auf Benzoylverbindungen	315
Toluyll	316
Toluylsäure	—
Cuminyll	317
Cuminylsäure	—
Cuminsäure-Anhydrid	318
Cuminylwasserstoff	—
Cuminylchlorür	319
Cuminylamid	—
Cuminylamidosäure	320
Cuminursäure	—

Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

Vierte Reihe	321
------------------------	-----

a. Alkoholradiale.

Styryll	322
Styrylalkohol	—
Zimmtsäure-Styryläther	323

b. Säureradiale.

Cinnamyl	—
Cinnamylsäure	—
Zimmtsäure-Anhydrid	324
Cinnamylwasserstoff	325
Cinnamylchlorür	—
Cinnamylamid	326
Cinnamol	—
Anisyl	327
Anisylsäure	—
Anisylsäure-Anhydrid	328
Anisylwasserstoff	—
Anisylchlorür	329
Anisylamid	—
Anisylamidosäure	330
Cumaryl	—
Cumarylensäure	—

Zweiter Abschnitt.

Mehratomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

Erste Reihe.

Zweiatomige Radiale von der allgemeinen Formel:

$C^a H_b - C_n H_n - 2O_2 - C_n H_n - 4O_4$	332
---	-----

a. Alkoholradicale.

	Seite
Methylen	336
Methylenchlorür	337
Methylenjodür	—
Disulfometholsäure	—
Aethylen	338
Aethylenalkohol	—
Aethylenäther	339
Essigsäure-Aethylenäther	—
Aethylenchlorür	340
Aethylenbromür	341
Aethylenjodür	—
Gemischte Glycoläther	342
Substitutionsderivate der Aethylenverbindungen	343
Propylen	345
Propylenalkohol	—
Propylenäther	346
Essigsäure-Propylenäther	—
Propylenchlorür	347
Propylenbromür	—
Propylenjodür	—
Substitutionsderivate des Propylens	348
Butylen	349
Butylenalkohol	—
Essigsäure-Butylenäther	—
Butylenchlorür	350
Butylenbromür	—
Amylen	—
Amylenalkohol	351
Essigsäure-Amylenäther	—
Amylenchlorür	352
Amylenbromür	—
Caproylen	—
Oenanthylen	—
Oenanthylenchlorür	353
Caprylen	—
Pelargylen	—

b. Säureradicale.

1. Intermediäre Reihe: $C_n H_{2n} - 2 O_2$	—
Carbonyl	—
Carbonylsäure	354
Carbonylsäure-Anhydrid	—
Carbonylchlorür	—
Sulfocarbonylsulfosäure	355
Sulfocarbonylsulfid	—
Carbonylamid (Harnstoff)	—
Secundäre Amide des Carbonyls	361
Carbonylaminsäure	363
Sulfocarbaminsäure	364
Biuret	365
Allophansäure	—
Glycolyl	366
Glycolsäure	—
Glycolsäure-Anhydrid	367
Glycolaminsäure	368
Lactyl	—
Lactylsäure	—
Milchsäure Salze	370
Milchsäure-Anhydrid	371

	Seite
Lactylchlorür	372
Lactaminsäure	—
Butylactyl	374
Butylactinsäure	—
Leucyl	375
Leucinsäure	—
Säureradicalc.	
Zweite Reihe. $C_n H_{2n-4} O_4$	377
Oxalyl	—
Oxalsäure	378
Oxalsäure Salze	380
Aether und Aethersäuren der Oxalsäure	382
Glyoxylsäure	383
Oxalylwasserstoff	384
Oxalylamid	385
Oxalylaminsäure	386
Oxalursäure	387
Parabansäure	—
Malonyl	388
Malonsäure	—
Succinyl	—
Succinylsäure (Bernsteinsäure)	—
Bernsteinsäure Salze	390
Bernsteinsäure-Anhydrid	391
Succinylchlorür	—
Succinylamid	—
Succinylimid	392
Succinaminsäure	—
Pyrotartryl	393
Pyrotartrylsäure	—
Pyrotartrylsäure-Anhydrid	394
Pyrotartrimid	—
Adipyl	—
Adipinsäure	—
Pimelyl	395
Pimelinsäure	—
Suberyl	—
Suberinsäure	—
Suberamid	396
Lepargyl	—
Lepargylsäure	—
Sebacyl	—
Sebacylsäure	—
Sebamid	397
Sebaminsäure	—

Mehratomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicalc.

Zweite Reihe.

Dreiatomige Alkoholradicalc	398
Glyceryl	400
Glycerin	401
Glyceride	403
Natürlich vorkommende Fette	409
A. Pflanzenfette	411
1. Feste vegetabilische Fette	—
2. Flüchtige vegetabilische Fette	412
B. Thierfette	414
1. Feste thierische Fette	—
2. Flüssige thierische Fette	415

	Seite
Seifen und Pflaster	415
Glycerin und Wasserstoffsäuren	419
Derivate des Glycerins	420
Nitroglycerin	—
Glyceramin	—
Glycerinschwefelsäure	—
Glycerinphosphorsäure	421
Glycerinsäure	—

Dritter Abschnitt.

Mehratomige Säureradiale ohne nachgewiesene correspondirende Alkoholradiale.

A. Zweiatomige Radicale	423
Mesoxalyl	424
Mesoxalsäure	—
Mellithyl	—
Mellithsäure	425
Mellithimid	—
Malyl	426
Malylsäure	—
Aepfelsäure Salze	427
Malylamid (Asparagin)	429
Malylaminsäure (Asparaginsäure)	430
Malylphenylamid	—
Malylphenylimid	431
Malanilsäure	—
Fumaryl	—
Fumarsäure	—
Fumarsäure-Anhydrid	432
Fumaramid	—
Fumarimid	—
Tartryl	—
Tartrylsäure (Weinsäure)	433
Weinsäure Salze	434
Aether und Aethersäuren des Tartryls	439
Weinsäure-Anhydrid	440
Tartramid	—
Tartraminsäure	—
Tartranil	441
Nitroweinsäure	—
Traubensäure	—
Krokonyl	443
Krokonsäure	—
Mucyl	—
Schleimsäure	—
Salicyl	444
Salicylsäure	—
Salicylsäure Salze	445
Aether und Aethersäuren des Salicyls	446
Salicylsäure-Anhydrid	447
Salicylige Säure	—
Salicylaminsäure	449
Salicylimid	—
Salicylursäure	450
Substitutionsderivate der Salicylverbindungen	—
Theoretische Betrachtungen	452
Chinyl	454
Chinasäure	455
Zersetzungsproducte der Chinasäure	—

Mehratomige Säureradiale ohne nachgewiesene Alkoholradiale.

	Seite
B. Dreiatomige Radiale	457
Citryl	—
Citronensäure	—
Citronensaure Salze	458
Aether und Aethersäuren des Citryls	459
Citramid	460
Citraconsäure	—
Itaconsäure	461
Mesaconsäure	—
Aconityl	—
Aconitsäure	—
Meconyl	462
Meconsäure	—
Meconsaure Salze	463
Chelidonyl	464
Chelidonsäure	—

Vierter Abschnitt.

Haloidradiale	465
Cyan	466
Verbindungen des Cyans	467
Cyanwasserstoff	468
Cyanmetalle	470
Doppelcyanmetalle	473
Haloidäther des Cyans	475
Cyansäure	478
Cyansaure Salze	479
Aether der Cyansäure	481
Cyan und Salzbildner	—
Cyan und Schwefel	482
Ammoniakderivate des Cyans	487
Bicyan	488
Bicyanchlorür	—
Persulfocyansäure	490
Knallsäure	—
Tricyan	—
Cyanursäure	491
Cyanursäure Salze und Aether	—
Tricyanchlorür	492
Anhang zu den Cyanverbindungen. Fulminursäure	—
Mellan	493
Mellanwasserstoff	—
Mellanmetalle	—
Cyanelursäure	494
Ammelid	495
Melam	—
Melamin	496
Ammelin	—
Hydrothiomellon	—
Metallhaltige Haloidradiale	497
Ferrocyan	—
Ferrocyanwasserstoff	498
Ferrocyanmetalle	—
Ferridcyan	501

	Seite
Ferridcyanwasserstoff	501
Ferridcyanmetalle	—
Cobaltidcyan	502
Cobaltidcyanwasserstoff	503
Cobaltidcyanmetalle	—
Platinocyan	—
Platinocyanwasserstoff	504
Platinocyanmetalle	—
Nitroferriidcyan	505
Nitroferriidcyanwasserstoff	—
Nitroferriidcyanmetalle	—

Fünfter Abschnitt.

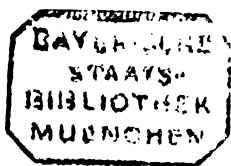
Organische Verbindungen ohne nachgewiesene Radicale. 506

I. Gruppe. Kohlehydrate	—
Cellulose	507
Amylum	510
Inulin	513
Lichenin	514
Paramylon	—
Glycogen	—
Gummi	515
Arabisches Gummi	—
Dextrin	516
Bassorin	517
Pflanzenschleim	—
Zuckerarten	518
A. Gährungsfähige Zuckerarten	—
Traubenzucker	—
Rohrzucker	525
Trehalose	527
Mycose	528
Melezitose	—
Melitose	—
Milchzucker	—
B. Nichtgährungsfähige Zuckerarten	530
Inosit	—
Sorbit	531
Scyllit	—
Anhang zu den Kohlehydraten. Pectinstoffe	532
II. Gruppe. Mannit und mannitähnliche Körper	533
Mannit	—
Dulcit	536
Quercit	—
Pinit	—
III. Gruppe. Glucoside	537
Salicin	—
Populin	540
Phloridzin	541
Cyclamin	542
Quercitrin	543
Aesculin	—
Phillyrin	544
Convolvulin	—
Jalappin	—
Amygdalin	545
Arbutin	546
Solanin	547

	Seite
Ononin	547
Saponin	—
Datiscin	—
Glycyrrhizin	548
Caincasäure	—
Rubierthrinssäure	—
Chitin	549
Gerbstoffe	550
Galläpfelgerbsäure	—
Moringerberbsäure	554
Catechugerbsäure	—
Kinogerbsäure	555
Chinagerbsäure	—
Kaffeegerbsäure	—
Krystallisirbare Bitterstoffe	556
Alöin	—
Anthiarin	557
Apiin	558
Athamanthin	—
Columbin	—
Olivil	559
Peucedanin	—
Pikrotoxin	—
Quassin	560
Santonin	—
IV. Gruppe. Amidartige stickstoffhaltige Verbindungen	561
Kreatin	—
Kreatinin	562
Sarkosin	563
Methyluramin	564
Sarkin	—
Guanin	565
Xanthin	566
Alloxan	567
Alloxantin	—
Allantoin	568
Tyrosin	569
Cystin	570
Cerebrin	—
V. Gruppe. Stickstoffhaltige organische Säuren	571
Harnsäure	—
Kynurensäure	576
Inosinsäure	—
Säuren der Galle	577
VI. Gruppe. Alkaloide und sonstige organische Basen unbekannter Constitution	588
a. Eigentliche Alkaloide	584
I. Flüchtige Alkaloide	—
II. Nichtflüchtige Alkaloide	587
Alkaloide des Opiums	—
Alkaloide der Cinchoneen	591
Alkaloide der Strychneen	595
Alkaloide der Solaneen	597
Alkaloide der Ranunculaceen und Colchiceen	598
Einzelstehende Alkaloide	600
b. Durch chemische Umsetzungen entstehende organische Basen unbekannter Constitution	604
Pyridinbasen	—
Chinolinbasen	606
Piperidin	—
Furfurin	—
VII. Gruppe. Albuminate	607

	Seite
Albumin	611
Fibrin	613
Syntonin	614
Pflanzenfibrin	615
Casein	—
Pflanzencasein	617
Gobulin	618
VIII. Gruppe. Derivate der Albuminate	619
Knochenleim	—
Knorpelleim	621
Hornstoff	—
Fibroin	622
Schleimstoff	623
Pyin	—
Peptone	—
Emulsin	624
Diastas	—
Hefe	625
Ptyolin und Pepsin	626
IX. Gruppe. Chromogene und Farbstoffe	—
a. Pflanzliche Farbstoffe	629
Farbstoffe des Krapp	—
" " Campechenholzes	631
" " Sandelholzes	632
" " Safflors	—
Weitere rothe Farbstoffe	633
Purée	—
Farbstoffe des Gelbholzes	634
" der Curcuma	—
Weitere gelbe Farbstoffe	—
Indigo	635
Wichtigere Zersetzungen des Indigos	639
Farbstoffe und Chromogene der Flechten	642
" der Orseille	645
" des Lackmus	646
Chlorophyll	647
b. Thierische Farbstoffe	—
Farbstoff der Cochenille	—
Kermes	648
Lack-Lack und Lack-Dye	—
Hämatin	649
Hämatoidin	650
Gallenfarbstoff	651
Harnfarbstoff	652
Schwarzes Pigment	—
X. Gruppe. Aetherische Oele	653
I. Sauerstofffreie ätherische Oele	656
1. Camphene, Terbene	—
2. Oele von der Formel $C_n H_n$	659
II. Sauerstoffhaltige ätherische Oele	660
1. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Oele	—
2. Camphorarten	663
III. Schwefelhaltige ätherische Oele	668
IV. Aetherische Oele durch Gährungsvorgänge oder chemische Einwirkungen erzeugt	—
XI. Gruppe. Harze	670
1. Balsame und Weichharze	672
2. Hartharze	674
3. Schleimharze	677
Kautschuk	678
4. Fossile Harze	679

	Seite
Den Harzen sich zunächst anschliessende organische Verbindungen . . .	681
XII. Gruppe. Wichtigere Producte der trockenen Destillation des Holzes und der Steinkohlen und der freiwilligen Zersetzung der allgemeinen Pflanzenstoffe	685
Analyse organischer Verbindungen	696
Qualitative Elementaranalyse	—
Prüfung auf Kohlenstoff	—
" " Wasserstoff	697
" " Stickstoff	—
" " Schwefel	—
" " Phosphor	698
" " Sauerstoff	—
" " Chlor, Brom und Jod	—
Quantitative Elementaranalyse	699
1. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs	—
2. " " Stickstoffs	704
3. " " Chlors, Broms und Jods	708
4. " " Sauerstoffs	—
Berechnung der Analyse und Ableitung der Formeln	—



Einleitung.

Die chemischen Verbindungen, die wir im ersten Bande dieses Werkes abgehandelt haben, werden anorganische genannt, weil sie sich vorzugsweise in der anorganischen Natur als Bestandtheile der Gesteinsarten, Mineralien, der Luft, des Wassers u. s. w. finden, oder weil sie aus anorganischen Materialien dargestellt werden. Diese Verbindungen sind übrigens keineswegs auf die anorganische Natur ausschliesslich beschränkt, denn mehrere davon sind auch Bestandtheile der Pflanzen und Thiere. Werden pflanzliche oder thierische Stoffe, wie z. B. Holz, Blut u. dgl., verbrannt, so bleiben ihre anorganischen Bestandtheile, weil sie unverbrennlich sind, als Asche zurück. Diese Asche beträgt aber bei den meisten derartigen Stoffen nur wenige Procente, und der bei Weitem grössere Antheil derselben ist verbrennlich: er besteht aus organischen

Organische
Materien

Welcher Art sind nun diese organischen Materien?

Wenn wir pflanzliche oder thierische Stoffe in den Kreis der chemischen Untersuchung ziehen, so finden wir, dass sich daraus durch Operationen, nicht unähnlich denjenigen, deren wir uns zur Isolirung anorganischer chemischer Verbindungen aus Gemengen bedienen, zahlreiche Körper darstellen lassen, die alle Merkmale chemischer Verbindungen an sich tragen, obgleich sie sich von den anorganischen Verbindungen in mehrfacher Beziehung nicht unwesentlich unterscheiden.

Mit den anorganischen Verbindungen stimmen sie darin überein, dass sie ihre Bestandtheile, den allgemeinen stöchiometrischen Gesetzen folgend, nach Aequivalenten enthalten, dass sie ferner durch ihre gegenseitige Einwirkung auf einander ebensowohl als auch durch die Einwirkung anorganischer Reagentien Veränderungen und Umsetzungen erleiden, die sich auf die Affinitätsgesetze zurückführen lassen. So wie die anorganischen Verbindungen sind sie endlich theils krystallisirt, theils amorph, zum Theil gasförmig, zum Theil flüssig, — viele sind wohlcharakterisirte Säuren, andere dagegen Salzbasen, wieder andere indifferent. In

wiefern sie sich von den anorganischen Verbindungen unterscheiden, wird weiter unten erörtert werden.

Organi-
sche Verbin-
dungen.

Derartige Verbindungen hat man organische Verbindungen genannt.

Indem man früher glaubte, dass solche Verbindungen nur durch den Lebensprocess erzeugt werden könnten, nahm man an, dass zu ihrer Bildung Kräfte *sui generis* erfordert würden, die nur im lebenden Organismus thätig seien.

Dieselben lassen sich vielfach auch künstlich ausserhalb des Organismus in unseren Laboratorien darstellen.

Diese Ansicht hat sich als irrig erwiesen. Zahlreiche organische Verbindungen, die wir als Bestandtheile pflanzlicher oder thierischer Organismen kennen, lassen sich auch künstlich, ausserhalb des Organismus und ohne Mitwirkung desselben, durch rein chemische Umsetzung darstellen. So ist z. B. der Traubenzucker: eine derartige organische Verbindung, ein Bestandtheil des Traubensaftes, vieler süss schmeckender Früchte und gewisser thierischer Secrete. Hier wird er unzweifelhaft durch den Lebensprocess erzeugt. Allein dieser Traubenzucker lässt sich mit allen seinen Eigenschaften auf mehrfache Weise künstlich in unseren Laboratorien darstellen, so z. B. aus Stärkemehl, Holz, Papier, Lumpen und zahlreichen Bitterstoffen.

Organi-
sche Verbin-
dungen im weite-
ren und
engeren
Sinne.

Indem wir solche dem pflanzlichen oder thierischen Organismus entstammende sogenannte organische Verbindungen mit anderen organischen oder anorganischen Verbindungen unter Umständen zusammenbringen, die die Thätigkeitsäusserungen der chemischen Affinität begünstigen, entstehen daraus durch reciproke Affinität, durch Oxydation, Austausch der Bestandtheile, überhaupt durch chemische Reaction unzählige neue Verbindungen, die in dem Modus ihrer Zusammensetzung ebensowohl wie in ihrem allgemeinen Verhalten mit denjenigen Substanzen, aus denen sie entstanden sind, vollkommene Uebereinstimmung zeigen, obgleich sie durch den Lebensprocess nicht erzeugt sind, und auch häufig noch nie als Bestandtheile der Organismen nachgewiesen wurden. So können wir aus dem oben bereits erwähnten Traubenzucker durch eine gewisse Behandlung desselben Weingeist oder Alkohol darstellen, eine Verbindung, die sich in der Art ihrer Zusammensetzung und ihrem allgemeinen Verhalten ebenso nahe an den Traubenzucker anschliesst, als sie sich von den anorganischen Verbindungen entfernt.

Diese Thatsachen haben die Chemiker genöthigt, den Begriff der organischen Verbindungen weiter auszudehnen, und in der That versteht man gegenwärtig darunter:

- 1) Chemische Verbindungen von gewisser Zusammensetzung, die zunächst durch den Lebensprocess pflanzlicher oder thierischer Organismen erzeugt werden, aber häufig auch auf künstlichem Wege dargestellt werden können.
- 2) Solche chemische Verbindungen, die aus den unter 1 bezeichneten auf sehr mannigfache Weise entstehen, aber in der Art ihrer Zusammensetzung und ihrem allgemeinen Verhalten mit den organischen Verbindungen im engeren Sinne noch übereinstimmen.

Worin besteht nun die Eigenthümlichkeit organischer Verbindungen, und in welchen Punkten unterscheiden sie sich von den unorganischen? — Dieses zu erörtern, ist nun unsere Aufgabe.

Zusammensetzung der organischen Verbindungen.

Die Grundstoffe, aus welchen die organischen Verbindungen bestehen, sind keineswegs der organischen Natur eigenthümliche, denn sie treten auch als Bestandtheile der anorganischen Körper auf.

Fassen wir den Begriff der organischen Verbindungen in dem oben angedeuteten weiteren Sinne, so giebt es von den 61 bis nun bekannten Grundstoffen kaum einen, den man sich nicht als Bestandtheil einer derartigen organischen Verbindung denken könnte. In der That sind viele Grundstoffe auch factisch als fähig erkannt, als Bestandtheile in organische Verbindungen einzutreten.

Bestandtheile organischer Verbindungen im weiteren Sinne können alle Elemente sein.

Andererseits dagegen bestehen die organischen Verbindungen im engeren Sinne, jene nämlich, welche Bestandtheile des pflanzlichen oder thierischen Organismus sind, trotz ihrer grossen Mannigfaltigkeit aus nur sehr wenigen Grundstoffen, es sind nämlich nur fünf, aus welchen sie zusammengesetzt sind.

Bestandtheile der organischen Verbindungen im engeren Sinne sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

Diese fünf Grundstoffe sind: Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

Wenn wir dagegen diese organischen Verbindungen im engeren Sinne unter geeigneten Bedingungen der Einwirkung anderer Grundstoffe, oder auch wohl anorganischer Verbindungen derselben aussetzen, so erhalten wir dadurch eben organische Verbindungen im weiteren Sinne, welche Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen, Tellur, Arsen, ja selbst Metalle enthalten können.

Alle organischen Verbindungen ohne Ausnahme, die im engeren wie die im weiteren Sinne enthalten Kohlenstoff. Da die wenigen Kohlenstoffverbindungen, welche bei den anorganischen Verbindungen abgehandelt zu werden pflegen: Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas, ölbildendes Gas, Kohlenulfid, ohne dass dadurch irgend einer Thatsache Gewalt angethan würde, ebenso gut bei den organischen Verbindungen beschrieben werden könnten, so kann man den Kohlenstoff das organische Element nennen, und die organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen definiren.

Alle organischen Verbindungen ohne Ausnahme enthalten Kohlenstoff.

Organische Verbindungen wären dieser Anschauung zu Folge die Verbindungen des Kohlenstoffs, und es würden dadurch alle Unterscheidungen zwischen natürlich vorkommenden und künstlich erzeugten organischen Verbindungen, zwischen solchen im engeren und solchen im weiteren Sinne überflüssig, es würde ferner dadurch die Frage, ob ausser ihrem Kohlenstoffgehalte die organischen Verbindungen auch sonst noch wesentliche Eigenthümlichkeiten darbieten, zu einer solchen von nur secundärer Bedeutung.

Es unterliegt auch gar keinem Zweifel, dass der Kohlenstoffgehalt und die daraus folgende Verbrennlichkeit der organischen Verbindungen als das durchgreifendste und stichhaltigste Unterscheidungsmoment anzusehen ist, namentlich wenn wir Kohlensäure, Kohlenoxyd u. s. w. als in ihrer Zusammensetzung von den organischen Verbindungen nicht wesentlich verschieden betrachten, und es ist sicher, dass es in vielen Fällen schwer hält, abgesehen von dem Kohlenstoffgehalte, aus anderen Charakteren eine allgemein gültige Begriffsbestimmung organischer Verbindungen zu construiren. So wie es zuweilen schwierig ist zu entscheiden, ob Thier ob Pflanze, so hält es auch oft schwer, zu sagen, ob eine Verbindung zu den organischen oder zu den anorganischen zu zählen ist. Die Natur duldet auch hier, wie überall, keine scharfen Grenzen, und bildet Uebergänge, zwieschlächtige Formen, während von diesen Uebergangspunkten sich entfernend die Individualität der Stoffe immer schärfer sich ausprägt.

Es ist deshalb zu weit gegangen, wenn man, weil sich ganz allgemein gültige und durchgreifende Unterschiede zwischen organischen und anorganischen Verbindungen nicht überall geben lassen, jeden Unterschied überhaupt läugnet.

Sonstige
Charaktere
organischer
Verbindungen.

Die Charaktere, welche man als den organischen Verbindungen eigenthümliche anzuführen pflegt, sind es allerdings nicht in dem Sinne, dass aus dem Fehlen des einen oder anderen die Frage: ob organisch, ob anorganisch immer zu entscheiden wäre, allein ihre Gesammtheit giebt ein Bild von der Wesenheit der ausgeprägteren Formen, sie lässt den Unterschied in dem Typus und Verhalten in den allgemeinsten Umrisen hervortreten.

Das was sich nun im Allgemeinen zur Charakteristik in dem soeben angedeuteten Sinne anführen liesse, wäre etwa Folgendes:

Sie enthalten
ihre
Elemente
fast immer
in mehreren,
oft
vielen Aequivalenten.

Die organischen Verbindungen enthalten ihre Bestandtheile fast immer zu mehreren Aequivalenten, in multiplen Verhältnissen. So ist keine organische Verbindung bekannt, welche weniger wie 2 Aeq. Kohlenstoff enthielte, dagegen kennt man solche, welche 54, 60 und mehr Kohlenstoff-Aequivalente enthalten. Auch die übrigen Elemente treten in organischen Verbindungen meist zu mehreren Aequivalenten auf. So ist z. B. die Formel des Traubenzuckers $C_{12} H_{12} O_{12}$, d. h. ein Aequivalent desselben enthält je zwölf Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalente. Die Formel der Melissinsäure, eines Bestandtheiles des Wachses, ist $C_{60} H_{60} O_4$, ein Aequivalent derselben enthält sonach sechzig Kohlenstoff-, sechzig Wasserstoff- und vier Sauerstoffäquivalente.

Man hat bestreiten wollen, dass diese Zusammensetzungsweise der organischen Verbindungen für selbe charakteristisch sei, und hat hervorgehoben, dass die einfachsten Körper organischer Natur gerade so viel oder sogar weniger Elemente enthalten, wie die complicirteren anorganischen Verbindungen. Das ist richtig, so ist die Formel der Ameisensäure $C_2 H_2 O_4$, jene des Ammoniakalauns, einer anorganischen Verbindung,

dagegen $\text{Al}_2\text{S}_4\text{H}_{28}\text{O}_{40}\text{N} = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3, \text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3 \cdot 24\text{HO}$, allein ebenso richtig ist es, dass alle höheren organischen Verbindungen durchweg durch ihre complexe Zusammensetzung ausgezeichnet sind, während Einfachheit der Zusammensetzung bei den anorganischen Verbindungen die Regel ist.

Keine organische Verbindung enthält, wie bereits erwähnt, weniger wie zwei Aequivalente Kohlenstoff, keine, deren Formel genau ermittelt ist, eine ungerade Zahl von Kohlenstoffäquivalenten, dieselbe beträgt also stets $x2$, sie ist ein Multiplum von zwei.

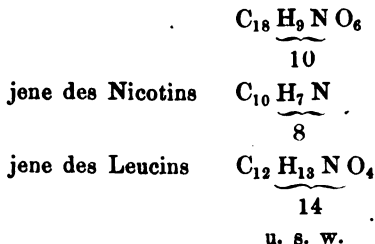
Keine organische Verbindung enthält weniger wie 2 Aeq. Kohlenstoff, $\text{C}_2 = 6 = 12$ kann daher als das organische Aequivalent des Kohlenstoffs angesehen werden.

Das Aequivalent des Kohlenstoffs wird bekanntlich = 6 angenommen; da aber der Kohlenstoff in organischen Verbindungen immer zu je 2 Aequivalenten auftritt, so kann man auch wohl sagen, das Aequivalent des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen sei = 12, oder das organische Aequivalent desselben sei ein Doppeläquivalent. Dem entsprechend geben mehrere Chemiker dem Kohlenstoff in organischen Verbindungen das Symbol C_2 , in welchem der horizontale Strich ein Doppeläquivalent andeuten soll. C_2 ist demnach = 12 Gewichtstheilen ($\text{H} = 1$) oder zwei gewöhnlichen Aequivalenten. So ist die Formel des Alkohols $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Einige Chemiker schreiben aber dieselbe $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, in welcher C_2 natürlich = C_4 ist.

Diejenigen Chemiker, welche von einem Gegensatze von organischen und anorganischen Verbindungen nichts wissen wollen, und die organischen Verbindungen einfach als Verbindungen des Kohlenstoffs definiren, müssen consequenter Weise die wenigen gewöhnlich in der anorganischen Chemie abgehandelten Kohlenstoffverbindungen ebenfalls in der organischen Chemie abhandeln. Dem steht auch in der That ein erhebliches Bedenken nicht im Wege. Wir werden später sehen, dass Sumpfgas und ölbildendes Gas ganz entschieden zu den organischen Verbindungen gehören, und es ist sehr bemerkenswerth, dass durch die neueren Untersuchungen es sehr wahrscheinlich geworden ist, dass die Formel derjenigen Kohlenstoffverbindungen, welche nach der bisherigen Ansicht nur 1 Aeq. Kohlenstoff enthalten sollten, verdoppelt werden müsse, dass daher die Kohlensäure C_2O_4 , das Kohlenoxyd C_2O_2 , das Kohlensulfid C_2S_4 und das Chlorkohlenoxyd $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ sei. Gewinnt diese Ansicht allgemein Geltung, dann giebt es nur ein Kohlenstoffäquivalent, welches doppelt so gross wie das bisherige, nämlich = 12 ist, und alle Kohlenstoffverbindungen enthalten im Sinne der älteren Anschauung mindestens 2 Aeq. Kohlenstoff. Doch ist über diesen Punkt unter den Chemikern noch keine volle Uebereinstimmung erzielt.

Auch der Sauerstoff und der Schwefel scheinen in organischen Verbindungen nur in paaren Aequivalentenzahlen aufzutreten, und es erscheint ferner bemerkenswerth, dass wenn dieses Gesetz auch für die übrigen in organischen Verbindungen vorkommenden Elemente nicht gilt, doch die

Summe ihrer Aequivalente meist eine gerade Zahl darstellt. So ist die Formel der Hippursäure



Keine organische Verbindung ist unmittelbar aus ihren im freien Zustande zusammengebrachten Elementen darstellbar.

Bereits weiter oben wurde auseinandergesetzt, dass wir unzählige organische Verbindungen künstlich darstellen können, und wir vermögen in der That auch natürlich vorkommende, zunächst durch den Lebensprocess erzeugte oft auf mehrfache Weise in unseren Laboratorien künstlich zu erzeugen, ja wir können selbst aus rein anorganischen Stoffen organische darstellen. Allein es ist kein Beispiel bekannt, dass man eine organische Verbindung unmittelbar aus ihren im freien Zustande zusammengebrachten Grundstoffen dargestellt hätte. Wir können z. B. Schwefelverbindungen der Metalle, Chlorverbindungen der Metalle, Verbindungen der Salzbildner mit gewissen Metalloiden, endlich viele Oxyde unmittelbar aus ihren Bestandtheilen willkürlich erzeugen, indem wir die betreffenden Elemente ohne weitere Vermittelung bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur auf einander einwirken lassen, allein organische Verbindungen sind auf diese Weise noch nicht dargestellt. Die Formel des Traubenzuckers ist $\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{O}_{12}$. Wenn wir 72 Gewichtstheile Kohle, 12 Gewichtstheile Wasserstoff und 96 Gewichtstheile Sauerstoff unter allen erdenklichen Bedingungen im freien Zustande zusammenbringen, so erhalten wir keinen Zucker, und ebenso wenig eine andere organische Verbindung auf ähnliche Weise. Es ist gewiss, dass wir auch viele anorganische Verbindungen nicht auf directe Weise darstellen können, und es zu ihrer Bildung oft nöthig ist, die Elemente *in statu nascenti* auf einander wirken zu lassen, allein das entkräftet nicht die Thatsache, dass bei organischen Verbindungen kein einziges Beispiel einer künstlichen Darstellung auf directe Weise durch einfache chemische Einwirkung der freien Grundstoffe auf einander bekannt ist.

Sie zeigen wenig Beständigkeit in Form und Mischung.

Als eine weitere Eigenthümlichkeit organischer Verbindungen hat man ihre geringe Beständigkeit, ihre leichte Zersetzbarkeit angeführt, was man auch wohl einen labilen Schwerpunkt ihrer Bestandtheile nannte. In der That zersetzen sich viele organische Verbindungen sehr leicht, ja manche schon ohne alle äussere Einwirkung in Folge von in ihnen selbst liegenden Bedingungen; Gährung, Fäulniss, Schimmelbildung, Verwesung sind Beispiele scheinbar ohne äussere Einwirkung vor sich gehender Zersetzungen organischer Stoffe. Ebenso werden organische Verbindungen in der Regel auch viel leichter durch die Einwirkung der Wärme zer-

setzt, als dieses bei anorganischen Verbindungen der Fall zu sein pflegt. Sehr viele, organische Verbindungen zersetzen sich schon bei einer Temperatur von 120 — 130°. Die leichte Zersetzbarkeit vieler organischer Verbindungen ist am Ende auch Ursache, dass wir durch Behandlung der natürlich vorkommenden organischen Stoffe mit den verschiedensten Reagentien eine so grosse Zahl neuer organischer Verbindungen darstellen können.

Andererseits aber darf nicht verschwiegen werden, dass auch viele anorganische Verbindungen mehr oder weniger leicht zersetzbar sind, wir erinnern nur an den Chlorstickstoff, Jodstickstoff, die Oxyde des Chlors, Stickstoffs und der edlen Metalle, die Stickstoffmetalle u. a. m.

Die leichte Zersetzbarkeit ist daher wohl eine Eigenschaft vieler organischer Verbindungen, keineswegs aber eine ausschliessliche charakteristische Eigenthümlichkeit derselben.

Nach dem Angeführten kann es nicht geläugnet werden, dass der Kohlenstoffgehalt und die aus dem Kohlenstoffgehalte als Consequenz folgende Verbrennlichkeit der organischen Verbindungen das einzige allgemein gültige und durchgreifende Unterscheidungsmoment darstellen, und dass man also die organischen Verbindungen mit gutem Rechte als Kohlenstoffverbindungen definiren kann. Allein es wäre ungerecht, in Abrede stellen zu wollen, dass diesen Kohlenstoffverbindungen ein Typus aufgedrückt sei, der um so deutlicher hervortritt, je complexer ihre Zusammensetzung ist, und um so mehr verblasst, je einfacher sie wird.

Den organischen Verbindungen im engeren Sinne, welche unmittelbare Bestandtheile der thierischen Gewebe sind, fehlt kein einziges der Merkmale, die man als für organische Verbindungen charakteristisch anzuführen pflegt. Sie enthalten ihre Bestandtheile zu mehreren, ja vielen Aequivalenten, sie lassen sich unmittelbar aus ihren Elementen nicht künstlich darstellen, und sie sind endlich sehr leicht zersetzbar. Bei vielen anderen einfacher constituirten Verbindungen fehlen allerdings einzelne dieser Merkmale, und dieselben können daher wohl zur Erläuterung der Eigenschaften ausgeprägter Formen, nicht aber zur Durchführung von Fundamentalunterscheidungen dienen.

Die organische Chemie wäre sonach die Chemie der Verbindungen des Kohlenstoffs. Wollte man streng systematisch verfahren, so müsste man alle organischen Verbindungen beim Kohlenstoff abhandeln, und es gäbe dann nur eine Chemie. Es geschieht, wie bereits im ersten Bande dieses Werkes angeführt wurde, nur aus Zweckmässigkeitsgründen, wenn man die Chemie in zwei Hauptabschnitte theilt: in eine unorganische und eine organische Chemie.

Letztere ist wieder allgemeine theoretische organische Chemie, und angewandte. Da viele organische Verbindungen Bestandtheile der Pflanzen und Thiere sind, hier durch den Lebensprocess erzeugt werden, und im Organismus vielfach ineinander übergehen, da eine der wichtigsten vitalen Functionen: der Stoffwechsel, sich vielfach

Einteilung
der organischen
Chemie.

auf chemische Umsetzungen organischer Verbindungen zurückführen lässt: Umsetzungen, die häufig identisch sind, oder ähnlich mit denjenigen, die wir in diesen organischen Verbindungen in unseren Laboratorien hervorgerufen können, so hat das Studium der im pflanzlichen und thierischen Organismus vorkommenden organischen Verbindungen und ihrer Metamorphosen ein bestimmtes physiologisches Interesse. Hieraus ergibt sich eine Eintheilung der angewandten organischen Chemie in Phytochemie oder Pflanzenchemie und Zoochemie oder Thierchemie. Sie beide: die Phytochemie und Zoochemie, sind nothwendige Prämissen der physiologischen Chemie, deren Aufgabe es ist, die chemischen Metamorphosen des Stoffes in den lebenden Organismen zu verfolgen und nachzuweisen.

Bestandtheile der organischen Verbindungen und Gruppierung derselben.

Bestandtheile organischer Verbindungen im weiteren Sinne können alle Elemente sein. Bestandtheile organischer Verbindungen im engeren Sinne dagegen sind, wie bereits oben erwähnt wurde, nur fünf Grundstoffe: Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

Einige organische Verbindungen bestehen nur aus zweien dieser Grundstoffe, andere aus dreien, wieder andere aus viieren, und einige endlich aus allen fünf.

Die Anordnung der Elemente in organischen Verbindungen macht nachstehendes Schema anschaulich.

Die organischen Verbindungen bestehen aus:



Die organischen Verbindungen sind daher binär, ternär, quaternär oder quintär zusammengesetzt.

Constitution der organischen Verbindungen.

Bevor wir die Theorien, welche über die Constitution der organischen Verbindungen aufgestellt und zur Geltung gelangt sind, näher ins Auge fassen, erscheint es zweckmässig, den Begriff der Constitution chemischer Verbindungen überhaupt zu erörtern.

Die Chemiker sind übereingekommen, die durch die Analyse chemi-

scher Verbindungen erhaltenen Resultate, insofern die Analyse das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile feststellte, sohin eine quantitative war, nicht in procentischen Gewichtszahlen, sondern in sogenannten Formeln darzustellen, einem einfacheren Ausdrucke der quantitativen Zusammensetzung, basirt auf die Theorie der Mischungsgewichte oder Aequivalente, und in Symbolen die relative Zahl der Mischungsgewichte der Bestandtheile, das relative Gewichtsverhältniss derselben ausdrückend.

Was versteht man unter chemischer Constitution?

Wenn wir z. B. das schwefelsaure Kali analysiren, so finden wir, dass in 100 Theilen desselben 44,9 Gewichtsthle. Kalium, 18,4 Gewichtsthle. Schwefel, und 36,7 Gewichtsthle. Sauerstoff enthalten sind. Hieraus berechnet sich die empirische Formel



Empirische Formeln.

ein Ausdruck, der sagt, dass auf 39,2 Gewichtsthle. oder 1 Aeq. Kalium 32 Gewichtsthle. oder 4 Aeq. Sauerstoff, und 16 Gewichtsthle. oder 1 Aeq. Schwefel im schwefelsauren Kali enthalten sind.

Dies ist einfach das Resultat der Analyse, es ist Thatsache. Durch die Analyse aber und die daraus abgeleiteten empirischen Formeln erhalten wir keinen Aufschluss darüber, in welcher Weise die Elemente im schwefelsauren Kali gruppirt oder gelagert sind, ob in einem Moleküle oder Atom schwefelsauren Kalis 1 Atom Kalium, 1 Atom Schwefel und 4 Atome Sauerstoff einfach nebeneinander oder übereinander gelagert sind, oder ob darin eine bestimmte Lagerung der einzelnen Atome in der Weise gegeben ist, dass zwei nähere Atomgruppen mit einander vereinigt sind. Dies wird in der That durch die Bildungsweise und das Verhalten des schwefelsauren Kalis sehr wahrscheinlich. Wir erhalten das schwefelsaure Kali, indem wir die Atomgruppe SO_3 , d. h. Schwefelsäure, auf die Atomgruppe $KO =$ Kaliumoxyd einwirken lassen, und zwar auf directe, oder indirecte Weise durch reciproke Affinität; wir können ferner das schwefelsaure Kali in Schwefelsäure und in Kali wieder zerlegen, es zerfällt in diese beiden Atomgruppen durch Einwirkungen der verschiedensten Art. Dies veranlasst uns anzunehmen, dass im schwefelsauren Kali zwei nähere Atomgruppen mit einander durch Affinität verbunden sind: die Schwefelsäure, SO_3 , und das Kaliumoxyd, KO , und wir drücken dies aus durch die rationelle Formel:

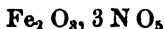


Rationelle Formeln.

In derselben Weise verwandeln wir die aus der Analyse des salpetersauren Eisenoxyds abgeleitete empirische Formel



in die rationelle



welche ausdrückt, dass wir uns im salpetersauren Eisenoxyd die Atomgruppe $Fe_2 O_3$ mit der Atomgruppe oder resp. drei Atomgruppen: $3 NO_5$ vereinigt denken, welche sonach eine Anschauung giebt von der wahrscheinlichen Lagerung oder Gruppierung der Atome im salpetersauren Eisenoxyd.

Eine rationelle chemische Formel ist demnach der Ausdruck für die Anschauung, die wir uns über die Lagerung der Atome, über die Gruppierung derselben in einem zusammengesetzten Molekül einer chemischen Verbindung zunächst aus ihrer Bildungsweise, ihrem Verhalten und ihren Umsetzungen gebildet haben: mit anderen Worten über ihre chemische Constitution.

Es sind über die chemische Constitution einer organischen Verbindung verschiedene Anschauungen möglich.

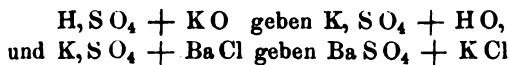
Es muss dabei hervorgehoben werden, dass bei allen Untersuchungen über die Constitution chemischer Verbindungen das Gebiet der reinen Thatsache bereits überschritten, und das der Hypothesen betreten ist. Denn die Lagerung der Atome in einer Verbindung kann man weder sehen, noch in irgend einer anderen Weise mit mathematischer Bestimmtheit ermitteln. Thatsache ist es, dass wir schwefelsaures Kali erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kali, dass Schwefelsäure und Kali zu jener Verbindung, die wir schwefelsaures Kali nennen, zusammentreten; Thatsache ist es ferner, dass wir aus ihr Schwefelsäure und Kali wieder erhalten können, allein ob diese beiden Atomgruppen darin wirklich noch so gelagert sind, lässt sich mit Bestimmtheit nicht entscheiden, lässt sich so wenig entscheiden, dass selbst über die Constitution dieser verhältnissmässig so einfachen Verbindung zwei verschiedene Anschauungen bestehen. Während die Einen die rationelle Formel des schwefelsauren Kalis



schreiben, schreiben sie die Anhänger der Wasserstoffsäurentheorie



und nehmen demnach eine ganz andere Gruppierung der Atome an. Bildung und Verhalten der Verbindung stimmt ebenso gut mit dieser Formel wie mit der ersten:



u. s. w.

Obgleich eine rationelle Formel immer schon eine gewisse Hypothese in sich schliesst, so kann man doch sagen, dass eine Verbindung, für die eine rationelle Formel nicht aufgestellt wurde und nicht gegeben werden kann, noch nicht studirt ist. Denn eine solche, wenn sie Werth hat, ist nicht aus rein willkürlicher Speculation, sondern stets aus der Kenntniss der Umsetzungen, Spaltungen und der Bildungsweise der betreffenden Verbindung abgeleitet, und giebt sonach, ganz abgesehen von ihrer absoluten Wahrheit, einen einfachen Ausdruck für das chemische Verhalten derselben.

Was nun die Constitution organischer Verbindungen in der soeben erläuterten Bedeutung anbelangt, so ist bei der complexen Zusammensetzung derselben und bei der Mannigfaltigkeit ihrer Umsetzungen und Spaltungen der Verschiedenheit der Anschauung über ihre rationelle Formel ein noch weit grösserer Spielraum gegeben, wie bei den anorganischen Verbindungen, andererseits aber kann man hier wo möglich noch

weniger wie in der anorganischen Chemie die Frage über die chemische Constitution oder die Lagerung der Atome bei Seite schieben, denn die Zusammensetzung gewisser organischer Verbindungen nöthigt uns, eine verschiedene Lagerung ihrer Atome anzunehmen und einen Ausdruck dafür zu suchen.

Es giebt nämlich viele organische Verbindungen, welche dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, dieselben Grundstoffe in gleichem Gewichtsverhältnisse enthalten, und für welche daher die gleiche empirische Formel abgeleitet werden kann, und die demungeachtet in ihren Eigenschaften vollkommen von einander abweichen, die mit einem Worte total verschiedene Körper sind.

Solche Verbindungen nennt man im Allgemeinen isomere (von *ισομερής*, aus gleichen Theilen zusammengesetzt). Hat man Gründe, anzunehmen, dass derartige Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung insofern verschiedene empirische Formeln besitzen, als sie Multipla von einander sind, oder sich durch Multiplication mit einer ganzen Zahl von einer einfacheren Formel ableiten lassen, so nennt man sie polymer. Isomerie

So besitzen z. B. Aldehyd und Essigäther die gleiche procentische Zusammensetzung, beide enthalten in 100 Theilen 54,6 Gewichtsthle. Kohlenstoff, 9,1 Gewichtsthle. Wasserstoff und 36,3 Gewichtsthle. Sauerstoff, für beide liesse sich daher die empirische Formel $C_4H_4O_2$ ableiten. Allein aus dem Studium der beiden Körper ergibt sich, dass das Aequivalent des einen doppelt so gross ist, wie das des andern, dass also in einem Aequivalent des einen noch einmal so viel Aequivalente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten sind, wie in dem des andern. In der That geben wir dem Aldehyd die empirische Formel $C_4H_4O_2$, dem Essigäther $C_8H_8O_4$. Diese beiden Körper sind polymer. Polymerie.

Ebenso sind:

Oelbildendes Gas	C_4H_4 ,
Propylen	. . . C_6H_6 ,
Butylen	. . . C_8H_8 ,
Amylen	. . . $C_{10}H_{10}$

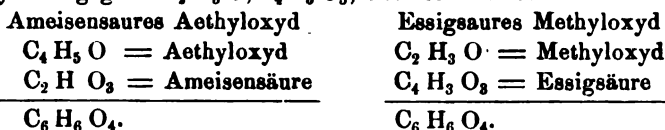
polymere Körper. Ihre Formeln sind Multipla von der einfacheren Formel C_2H_2 .

In allen Fällen aber, wo Anhaltspunkte für das Vorhandensein der Polymerie bei gleich zusammengesetzten Körpern fehlen, wo auch ihr Aequivalent gleich gross ist, bleibt uns, wenn wir der Zusammensetzung einen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Verbindung zugestehen wollen, was als ein unabweisbares Postulat erscheint, nichts übrig, als anzunehmen, dass die Lagerung der Atome in den beiden Verbindungen eine verschiedene sei, dass sie von einander abweichende rationale Formeln besitzen. In vielen Fällen lässt sich dies in der That nachweisen.

So sind das ameisensaure Aethyloxyd und das essigsäure Methyloxyd zwei Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung und glei-

cher empirischer Formel. Das Verhalten derselben lehrt aber, dass sie beide eine verschiedene Gruppierung ihrer Atome haben, dass sie, wie man sich auch ausdrücken kann, verschiedene nähere Bestandtheile besitzen.

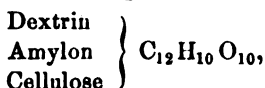
Die Formel für beide Verbindungen ist empirisch: $C_6 H_6 O_4$. Die rationelle Formel aber des ameisensauren Aethyloxyds kann folgendermassen ausgedrückt werden: $C_4 H_5 O, C_2 H O_3$, jene des essigsauren Methyloxyds dagegen: $C_2 H_3 O, C_4 H_3 O_3$, oder schematisch:



Das ameisensaure Aethyloxyd enthält die näheren Atomgruppen $C_4 H_5 O$ und $C_2 H O_3$, das essigsaure Methyloxyd davon verschiedene, nämlich $C_2 H_3 O$ und $C_4 H_3 O_3$.

Diese Art isomerer Körper, bei welcher eine verschiedene Lagerung der Atome gegeben ist, nennt man auch wohl metamere.

In dem obigen Beispiele kann ein Zweifel darüber, dass die rationalen Formeln verschiedene sind, nicht bestehen, welche Verschiedenheit der Anschauung auch über den richtigen Ausdruck derselben bestehen mag, in anderen Fällen fehlen aber alle und jede Anhaltspunkte für die Aufstellung rationaler Formeln, und es bleibt nun hier die Isomerie so lange unerklärt, bis solche Anhaltspunkte gewonnen sind. So ist die empirische Formel nachstehender organischer Verbindungen die gleiche:



während ihre Eigenschaften wesentlich verschiedene sind. Wir ahnen, dass die Lagerung der Atome bei den einzelnen eine verschiedene sei, allein wir haben dafür keine Beweise. Solche Körper nennt man isomere im engeren Sinne, allein überall wohl wird sich mit der Zeit eine derartige Isomerie in Polymerie oder Metamerie auflösen, und gerade diese Fälle machen es am klarsten, dass wir einen Körper erst dann kennen, wenn wir eine rationelle Formel für ihn aufzustellen vermögen, wenn wir seine chemische Constitution erforscht haben.

Der Ausdruck, welchen wir unseren Anschauungen über die Constitution chemischer Verbindungen geben, ist stets Ausfluss einer bestimmten Theorie: eines Systems. So liegt allen bisher üblichen Formeln der anorganischen Chemie das dualistische System zu Grunde. Wir denken uns nämlich die Entstehung der chemischen Verbindungen immer als eine Art Paarung oder Copulation entweder einfacher chemischer Individuen, der Grundstoffe, oder je zweier vereinigter Gruppen solcher Individuen, und auf gleiche Weise deuten wir uns auch alle Umsetzungen.

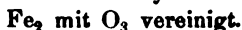
So ist im Kaliumoxyd K mit O verbunden,
im Wasser H mit O,

Den rationalen Formeln der anorganischen Chemie liegt das dualistische System zu Grunde.

dagegen in der Schwefelsäure vereinigen sich



es verbindet sich also hier eine Atomgruppe des einen Elements mit einem Atom des anderen. Im Eisenoxyd sind



In den Salzen und Hydraten paart sich Atomgruppe mit Atomgruppe:



in den sauren Salzen und Doppelsalzen findet ein ähnliches Verhältniss statt, so ist das saure schwefelsaure Kali eine Verbindung von



der Alaun eine Verbindung von



u. s. w.

Immer nehmen wir also in den anorganischen Verbindungen nach der herrschenden Anschauungsweise zwei nähere Bestandtheile an, welche entweder einfach, oder selbst Verbindungen sind. Wir unterscheiden in diesem Sinne Verbindungen erster, zweiter und dritter Ordnung.

Das dualistische System hat sich in der anorganischen Chemie durchgreifende Geltung verschafft, und es unterliegt keinem Zweifel, dass es, nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft consequent durchgeführt, beinahe alle Erscheinungen in befriedigender Weise erklärt. Auch sind die Angriffe, welche in jüngster Zeit gegen dieses System von einzelnen Seiten gerichtet wurden, im Ganzen ziemlich schüchtern gewesen und haben nicht vermocht, die Herrschaft desselben ernstlich zu gefährden.

Wesentlich verschieden gestalten sich aber die Verhältnisse in der organischen Chemie. Hier ist über die Constitution organischer Verbindungen noch nie eine solche Uebereinstimmung der Ansichten erzielt, wie sie in dem dualistischen System in der anorganischen Chemie ihren Ausdruck findet. Der Grund ist unschwer einzusehen. Er liegt in der verhältnissmässig geringeren Ausbildung der organischen Chemie, die, eine junge Wissenschaft, erst in den letzten zwei bis drei Decennien des laufenden Jahrhunderts eine gewisse Höhe ihrer Entwicklung erreicht hat, er liegt aber auch in der schwierigen Deutung der hier ungleich mannigfaltigeren und verwickelteren Erscheinungen, die nicht selten eine mehrfache Auslegung auf gleich befriedigende Weise gestatten.

Die wichtigsten Theorien, welche über die Constitution organischer Verbindungen aufgestellt wurden, sind die Radicaltheorie und die Typentheorie. Schliesst sich erstere an das dualistische System der anorganischen Chemie an, und ist sie gleich diesem wesentlich eine dualistische, so ist letztere eine unitäre. Radicaltheorie und Typentheorie stehen insofern im innigsten Zusammenhange, als die Typentheorie aus der Radicaltheorie herausgewachsen ist, sie differiren aber in der Grundanschauung über chemische Constitution.

Wichtigere Theorien über die Constitution organischer Verbindungen.

Die Radicaltheorie versucht, die Constitution organischer Verbindungen mit jener der anorganischen in Einklang zu bringen, sie deutet sie auf dualistische Weise in dem oben erläuterten Sinne, die Typentheorie wirft das ganze dualistische System über den Haufen, sie stellt für die chemische Constitution organischer Verbindungen ganz andere Normen auf, die, als allgemein gültig anerkannt, zum Sturze des dualistischen Systems auch in der anorganischen Chemie führen müssten. Bringt sonach die Radicaltheorie die Constitution organischer Verbindungen auf einen Ausdruck, der Jedem, dem das dualistische System geläufig ist, ohne Weiteres verständlich erscheint, so verfährt die Typentheorie entschieden revolutionär und radical, sie stellt neue Principien auf, die auf das zum Abschluss gebrachte System der anorganischen Chemie zersetzend wirken, und nichts Geringeres wie den Sturz desselben bezwecken. Dem aufmerksamen Beobachter kann es nicht entgehen, dass die Typentheorie im raschen Vordringen begriffen ist, dass, je ungestümer und kühner ihre Angriffe werden, desto weniger entschieden die Vertheidigung zu Werke geht, und dass, obgleich der Kampf noch nicht ausgekämpft ist, der Sieg der Typentheorie zunächst auf dem Gebiete der organischen Chemie für die nächste Zukunft so gut wie entschieden scheint.

Neben der Radicaltheorie und Typentheorie ist noch die Kerntheorie zu erwähnen, die, obgleich sie es nicht zu allgemeinerer Geltung zu bringen vermochte, doch eine gewisse Entwicklungsstufe der organischen Chemie bezeichnet, und daher nicht ganz mit Stillschweigen übergaugen werden darf.

Theorie der organischen Radicale.

Begriff or-
ganischer
Radicale.

Unter organischen oder zusammengesetzten Radicalen versteht man Verbindungen des Kohlenstoffs, die sich wie Elemente verhalten, sich mit letzteren nach Art von solchen vereinigen, in chemischen Verbindungen durch Elemente ersetzt oder vertreten werden können, die aber auch unter sich Verbindungen eingehen und sich gegenseitig vertreten können. Die organischen Radicale sind zusammengesetzte Körper, die sich wie einfache verhalten.

Hinweis
auf das
Ammonium.

Wir haben bereits in der anorganischen Chemie ein zusammengesetztes Radical kennen gelernt: das Ammonium. Obgleich aus NH_4 bestehend, verhält es sich doch ganz so wie ein Metall, wie ein Element. So wie das Kalium giebt es mit Quecksilber ein Amalgam, in seinen Verbindungen zeigt es die vollkommenste Analogie mit den Verbindungen der Alkalimetalle, und seine Salze sind sogar mit denen des Kaliums isomorph; es verbindet sich mit Schwefel, Chlor, Brom, Jod, ganz so wie Kalium oder Natrium, und es kann andere Metalle in Verbindungen vertreten. Wenn wir das Ammonium kein organisches Radical nennen, so geschieht es nur deshalb, weil es keinen Kohlenstoff enthält.

Ein eingehenderes Studium der organischen Verbindungen ergab, dass in vielen derselben eine zusammengesetzte Atomgruppe, ein zusammengesetzter Körper als näherer Bestandtheil angenommen werden könne, der in seinen Verhältnissen sich ganz wie die Elemente verhält und wie diese von einer Verbindung in eine andere übertragen werden kann, dass sie als Verbindungen von organischen Radicalen mit Sauerstoff, Schwefel, Wasserstoff, anderen Elementen oder anderen organischen Radicalen betrachtet werden können.

So wie demnach in den anorganischen Verbindungen zunächst Elemente mit Elementen verbunden wären, so wären in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale mit zusammengesetzten Radicalen oder mit Elementen vereinigt.

Von dem Standpunkte der Radicaltheorie wäre sonach die organische Chemie zu definiren als Chemie der zusammengesetzten organischen Radicale.

Die Radicaltheorie denkt sich die Constitution organischer Verbindungen von jener der anorganischen nur darin verschieden, dass dort zusammengesetzte Körper sich wie die Elemente in letzteren verhalten. Die Art der Gruppierung der Atome oder Atomgruppen ist aber nach dieser Theorie eine vollkommen analoge dualistische. Nachstehende Beispiele werden dies versinnlichen. In einer Reihe organischer Verbindungen ist ein zusammengesetztes Radical enthalten, dessen Zusammensetzung durch die Formel C_4H_5 ausgedrückt wird. Dieses Radical hat den Namen Aethyl erhalten. In seinen Verbindungen zeigt es die grösste Analogie mit denen des Kaliums; es ist ein metallähnliches Radical. Nachstehendes Schema, in welchem wir der Kürze halber dem Aethyl das Symbol Ae geben, macht dies anschaulich.

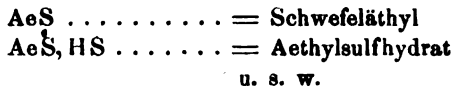
Die Radicaltheorie fasst die organischen Verbindungen analog den anorganischen in dualistischer Weise auf.

Kalium = K

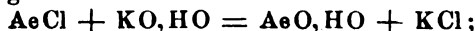
- KO = Kaliumoxyd
 - KO, HO = Kalihydrat
 - KO, SO₃ = Schwefelsaures Kali
 - KO, SO₃.HO, SO₃ = Saures schwefelsaures Kali
 - KCl = Chlorkalium
 - KBr = Bromkalium
 - KS = Schwefelkalium
 - KS, HS = Kaliumsulfhydrat
- u. s. w.

Aethyl = Ae = C_4H_5

- AeO = Aethyloxyd
- AeO, HO = Aethyloxyhydrat
- AeO, SO₃ = Schwefelsaures Aethyloxyd
- AeO, SO₃.HO, SO₃ = Saures schwefelsaures Aethyloxyd
- AeCl = Chloräthyl
- AeBr = Bromäthyl



Ae, d. h. C_4H_5 , spielt demnach dieselbe Rolle wie Kalium, und nach der Radicaltheorie sind die Verbindungen des einen wie die des anderen in ihrem Typus vollkommen analog, die Bestandtheile sind hier wie dort gleich gruppirt. Auch in der Darstellung der Umsetzungen zeigt sich die vollständige Uebereinstimmung. Wenn wir Chloräthyl unter geeigneten Bedingungen mit Kalihydrat zusammenbringen, so erhalten wir Chlorkalium und Aethyloxydhydrat, was wir durch folgende Formelgleichung ausdrücken:



es kann also das Aethyl und das Kalium in Verbindungen sich gegenseitig ersetzen.

Wie man sieht, ist die Analogie vollkommen.

Wo möglich noch prägnanter lässt sich der Begriff der organischen Radicale, und die Uebereinstimmung der der dualistischen anorganischen und der der Radicaltheorie zu Grunde liegenden Anschauungen durch die Verbindungen des Cyans erläutern.

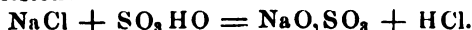
Das Aethyl ist ein metallähnliches Radical, das Cyan aber verhält sich vollkommen wie die Salzbildner: Chlor, Brom, Jod und Fluor; es ist factisch ein Salzbildner. Es bildet mit Wasserstoff eine Wasserstoffsäure, mit Metallen Haloidsalze und kann in seinen Verbindungen durch andere Salzbildner vertreten werden. Der wesentlichste Unterschied des Cyans von den anderen Salzbildnern besteht eben darin, dass es ein zusammengesetzter, aus C_2N bestehender Körper ist, während Chlor, Brom und Jod für einfach gehalten werden. Die Analogie der Verbindungen macht nachstehendes Schema anschaulich:

Chlor = Cl	Cyan = C_2N = Cy
HCl . . = Chlorwasserstoff	HCy . . = Cyanwasserstoff
KCl . . = Chlorkalium	KCy . . = Cyankalium
NaCl . . = Chlornatrium	NaCy . . = Cyannatrium
NH_4Cl = Chlorammonium	NH_4Cy = Cyanammonium
NiCl . . = Chlornickel	NiCy . . = Cyannickel
HgCl . . = Quecksilberchlorid	HgCy . . = Quecksilbercyanid
AuCl_3 = Chlorgold	AuCy_3 = Cyangold

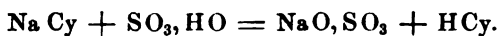
u. s. w.

Die Verbindungen des Cyans erleiden Umsetzungen, welche denen der Verbindungen der Salzbildner vollkommen analog sind.

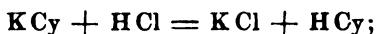
Chlornatrium und Schwefelsäurehydrat geben schwefelsaures Natron und Chlorwasserstoff:



Cyannatrium und Schwefelsäurehydrat geben schwefelsaures Natron und Cyanwasserstoff:



Cyankalium und Chlorwasserstoff geben Chlorkalium und Cyanwasserstoff:



es können sich demnach Chlor und Cyan in Verbindungen ersetzen oder vertreten.

Wie man aus diesen und den weiter oben gegebenen Beispielen leicht erkennt, ist es nicht die Zusammengesetztheit, welche das Charakteristische der organischen Radicale darstellt, sondern nur der Umstand, dass diese zusammengesetzten Körper sich wie einfache verhalten, dass sie in ihren Verbindungen eine den Elementen analoge Stellung einnehmen, und in der That sich auch nach Aequivalenten durch Elemente vertreten lassen.

Wenn die Radicaltheorie in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale als nähere Bestandtheile annimmt, so entsteht die Frage, inwiefern eine derartige Annahme berechtigt ist; es ist natürlich, dass man fragen wird, wie viele organische Radicale giebt es, oder wie viele sind bekannt, kennt man sie im isolirten Zustande, so wie man die Elemente kennt, oder beruht ihre Annahme nur auf Conjecturen?

Die Antwort auf diese Fragen ist folgende: Man hat in der That eine Anzahl organischer Radicale dargestellt, allein bevor noch ein einziges im isolirten Zustande bekannt war, war die Theorie der organischen Radicale bereits im Entstehen. Das im isolirten Zustande 1815 von Gay-Lussac dargestellte Cyan gab das erste Beispiel eines isolirbaren Radicals, und ist auch heute noch einer der schlagendsten Beweise für die Existenz organischer Radicale; allein viele organische Radicale, die man annimmt, kennt man nicht im isolirten Zustande, man hat sie nur daraus erschlossen, dass man bei Umsetzungen organischer Verbindungen eine bestimmte Atomgruppe, eben das Radical, ungeändert aus einer Verbindung in eine andere überführen, dass man mehrere Verbindungen dieser selben Atomgruppe mit verschiedenen Elementen darstellen konnte, oder dass man bei verschiedenen Zersetzungen organischer Körper immer gewisse gleich zusammengesetzte Reste unangegriffen bleiben sah.

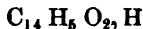
Nur wenige organische Radicale sind isolirt bekannt, viele aber aus ihren Verbindungen erschlossen.

So ist das Aethyl zwar jetzt im isolirten Zustande bekannt, allein lange bevor dies der Fall war, war es schon aus seinen Verbindungen erschlossen. Das Benzoyl, $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2$, ist ein Radical, welches bis auf den gegenwärtigen Augenblick noch nicht isolirt ist und von dem es sehr fraglich ist, ob es jemals isolirt werden wird; demungeachtet ist es gerade dieses Radical, welches, von Liebig und Wöhler bei sehr wichtigen folgenreichen Untersuchungen dieser Chemiker erschlossen, am meisten zur Ausbildung der Radicaltheorie beigetragen hat.

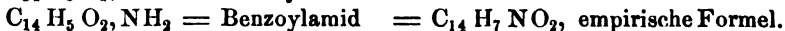
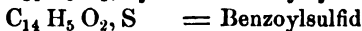
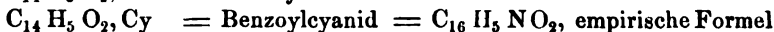
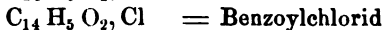
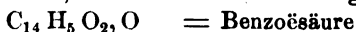
Erläuterung dieses Satzes durch die Betrachtung der Benzoylverbindungen.

Das Bittermandelöl, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2$, kann als die Wasserstoffverbin-

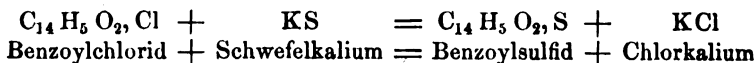
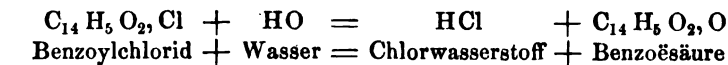
ung des Radicals Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, angesehen werden. Demnach wäre seine rationelle Formel



Indem im Bittermandelöl der Wasserstoff durch O, Cl, Cy, S, N H₂ ersetzt ist, entstehen die Verbindungen



In allen diesen Verbindungen sieht man demnach die Atomgruppe $C_{14}H_5O_2$ wiederkehren und gewissermassen ein Ganzes für sich bilden. Sie lässt sich aber auch als solches von einer Verbindung in eine andere übertragen:



u. s. w.

Diese Beispiele genügen, um den Begriff organischer Radicale zu erläutern, sie zeigen aber auch, dass die der Radicaltheorie zu Grunde liegende Anschauung von der Gruppierung der Atome oder Atomcomplexe in den organischen Verbindungen die dualistische ist, und die Anordnung der Bestandtheile in selben mit jener in den anorganischen Verbindungen in vollkommene Uebereinstimmung gebracht wird, mit dem einzigen Unterschiede, dass bei letzteren einfache, bei ersteren zusammengesetzte Radicale fungiren.

Die organischen Radicale bilden Oxyde, Chloride, Sulfüre, Sulfhydrate, die Oxyde verbinden sich mit Säuren zu salzähnlichen Verbindungen u. s. w., wie dies aus obigen Beispielen, namentlich beim Aethyl, zur Genüge ersichtlich ist.

Die Radicale, welche man gegenwärtig kennt, oder hypothetisch annimmt, sind binär oder ternär zusammengesetzt. Viele davon bestehen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, andere aus Kohlenstoff und Sauerstoff, wieder andere aus Kohlenstoff und Stickstoff, endlich nimmt man auch aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Radicale an.

Ihrem Charakter nach sind viele organische Radicale gewissermassen Wiederholungen des Wasserstoffs oder der Metalle, sie verhalten sich diesen Elementen ähnlich elektropositiv und nehmen in ihren Verbindungen eine ähnliche Stellung ein wie diese Elemente. Andere, wie z. B. das Cyan, sind vollkommene Analoga des Chlors; viele endlich zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Verbindungen vorzugsweise organische Säuren sind: Säureradicalc.

Zusammen-
setzung
der organischen
Radicale.

Eine wesentliche Erweiterung, zugleich aber auch mehrfache Modificationen erfuhren die Ansichten über die organischen Radicale durch die Entwicklung der Lehre von der Substitution.

Durch die dieser Lehre zu Grunde liegenden höchst wichtigen Thatsachen eröffneten sich für die weitere Entwicklung der organischen Chemie ganz neue Gesichtspunkte, und indem man sich von diesen leiten liess, kam man zu Principien, die zur Emancipation von der bis dahin befolgten Methode führten, die Verbindungsverhältnisse der anorganischen Chemie als Modell für diejenigen der organischen Chemie zu betrachten.

Lehre von der Substitution.

Indem man das Verhalten gewisser organischer Verbindungen gegen Chlor studirte, machte man die wichtige Beobachtung, dass dieselben bei der Einwirkung des Chlors Wasserstoff verlieren, der an Chlor gebunden als Salzsäure fortgeht, während für jedes auf diese Weise austretende Aequivalent H ein Aequivalent Cl in die organische Verbindung eintritt. Auf diese Weise entstehen chlorhaltige organische Verbindungen, die, obgleich chlorhaltig, im Allgemeinen noch den Charakter ihrer Muttersubstanz, aus der sie entstanden sind, besitzen. War die letztere eine Säure, so sind sie Säuren, war sie eine Base, so sind sie Basen. Der Typus der Verbindung ist nicht verändert, obgleich, so kann man sich es denken, an die Stelle von Wasserstoff Chlor getreten ist, und obgleich im Sinne der elektrochemischen Theorie an die Stelle des eminent elektropositiven Wasserstoffs das ebenso eminent elektronegative Chlor getreten ist. Nicht minder merkwürdig ist es, dass dieses einen Bestandtheil organischer Verbindungen bildende Chlor durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar ist, woraus hervorgeht, dass es in der organischen Verbindung eine andere Stellung einnimmt.

Entwickelung der Lehre von der Substitution.

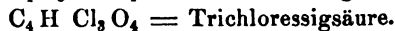
Ein weiteres Studium der organischen Verbindungen ergab ferner, dass ähnlich dem Chlor sich Brom und Jod verhalten, und dass auch diese Salzbildner den Wasserstoff in organischen Verbindungen Aequivalent für Aequivalent substituiren, ja dass zusammengesetzte Körper, wie Untersalpetersäure NO_3 , schweflige Säure SO_2 , Amid NH_2 , den Wasserstoff in organischen Verbindungen ersetzen können.

Durch diese sehr merkwürdigen Thatsachen war es ausser Zweifel gesetzt, dass der Wasserstoff in den organischen Verbindungen, und somit für die Anhänger der Radicaltheorie auch in den organischen Radicales, eine besondere Beweglichkeit besitzen müsse, zugleich aber wurde daraus gefolgert, dass die Stellung des Wasserstoffs darin eine eigenthümliche und für den Charakter der Verbindung maasgebende sein müsse.

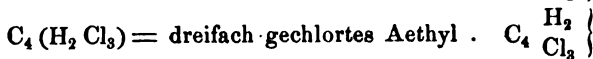
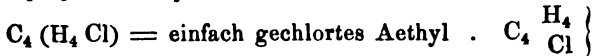
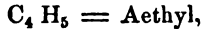
Indem nun in organischen Radicales der Wasserstoff zum Theil oder ganz durch Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure u. s. w. ersetzt wird, entstehen aus den primären Radicales secundäre.

Secundäre Radicales.

Indem wir auf Essigsäure, $C_4 H_4 O_4$, Chlor einwirken lassen, erhalten wir je nach der Dauer und Art der Einwirkung die Verbindungen:

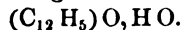


So können wir im Radical Aethyl den Wasserstoff durch Chlor Aequivalent für Aequivalent ersetzen, und erhalten so die Verbindungen:



u. s. w.

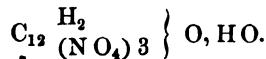
In dem in der Phenylsäure angenommenen Radical Phenyl: $C_{12} H_5$, kann der Wasserstoff durch Chlor, Brom und Untersalpetersäure vertreten werden. So ist die Trinitrophenylsäure Phenylsäure, in welcher 3 Aequivalente H durch ebenso viele Aequivalente Untersalpetersäure: NO_4 , vertreten sind. Die empirische Formel der Phenylsäure ist $C_{12} H_6 O_2$. Die Radicaltheorie fasst sie als das Oxyhydrat des Radicals Phenyl auf, und giebt ihr die rationelle Formel:



In der Trinitrophenylsäure sind 3 Aeq. H des Radicals durch $3 NO_4$ vertreten, die Formel dieser Verbindung ist demnach:



was man der Uebersichtlichkeit halber auch wohl schreibt:



Indem man später beobachtete, dass auch der Sauerstoff in organischen Verbindungen durch Schwefel, dieser durch Selen und Tellur vertreten werden könne, erhielt die Lehre von der Substitution einen weiteren Zusatz, und es lassen sich nun ihre Hauptsätze in folgender Weise zusammenfassen:

Haupt-
sätze der
Substitu-
tions-
theorie.

1. In den organischen Verbindungen stellen die organischen Radicale Atomgruppen dar, welche, durch starke Affinitäten zusammengehalten, dem Angriff chemischer Kräfte einen gewissen Widerstand entgegenzusetzen; enthalten sie Wasserstoff, so ist es vorzugsweise dieser, welcher loser gebunden erscheint, indem er durch Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure, schweflige Säure, Amid und andere Atomencomplexe vertreten werden kann. Auf diese Weise entstehen secundäre Radicale, deren Verbindungen im Allgemeinen noch denselben Charakter besitzen, wie die der primären Radicale.

2. Da der Charakter organischer Verbindungen keine wesentliche Aenderung erleidet, wenn der elektropositive Wasserstoff darin durch elektronegative Elemente oder Atomgruppen, wie Chlor und Untersal-

petersäure, substituirt wird, so kann die elektrochemische Theorie auf die Verbindungsverhältnisse der organischen Chemie keine Anwendung finden. Zugleich kann aber daraus gefolgert werden, dass der Charakter der organischen Verbindungen bis zu einem gewissen Grade weniger von der Natur ihrer Bestandtheile, als vielmehr von der Stellung, welche letztere einnehmen, abhängig ist.

3. So wie der Wasserstoff in organischen Verbindungen durch Cl, Br, J u. s. w. ersetzt werden kann, so können umgekehrt Cl, Br, J u. s. w. wieder durch Wasserstoff substituirt werden.

4. Ausser dem Wasserstoff kann auch der Sauerstoff in organischen Verbindungen substituirt werden, und zwar durch S, Se und Te, und letztere Stoffe können sich darin wechselseitig ersetzen.

Lehre von den gepaarten Radicalen.

Einige Radicale besitzen die Eigenschaft, Elemente in sich aufzunehmen, ohne dadurch ihre Eigenschaft als Radicale zu verlieren. Das Element, mit dem sie sich vereinigen, tritt sonach in das Radical selbst ein, wird ein integrierender Bestandtheil desselben und macht dasselbe zu einem neuen, welches, so wie das ursprüngliche, sich wie ein einfacher Körper oder Element verhält, sich aus seinen Verbindungen in andere unverändert übertragen lässt, durch Elemente oder andere Radicale vertreten werden kann, u. s. f. Solche Radicale nennt man gepaarte Radicale, und den neu hinzugegetretenen Bestandtheil den Paarling.

Begriff der gepaarten Radicale.

Wenn z. B. Cyan: C_2N , mit Eisen, Kobalt, Platin oder Schwefel unter geeigneten Bedingungen zusammengebracht wird, so entstehen die Radicale Ferrocyan: Cy_3Fe , Ferridcyan: Cy_6Fe_2 , Cobaltidcyan: Cy_6Co_2 , Platincyan: Cy_2Pt , Rhodan: C_2NS_2 , gepaarte Radicale, deren Verbindungen im Allgemeinen einen ähnlichen Charakter zeigen, wie die des Cyans selbst, und in welchen die Metalle, oder beziehungsweise der Schwefel, durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar sind.

Unter gewissen Umständen trennen sich die gepaarten Radicale in ihre näheren Bestandtheile, oder letztere verbinden sich mit anderen Elementen und zerfallen in neue Körper.

Die gepaarten Radicale sind übrigens zum grossen Theile nur hypothetisch, und aus gewissen Zersetzungen und Spaltungen organischer Verbindungen erschlossen.

Die Entwicklung der Theorie der organischen Radicale, deren Principien wir hier in den allgemeinsten Umrissen dargelegt haben, ist in einem gewissen Sinne die Entwicklung der organischen Chemie selbst. Sie ist der erste und folgenreichste Versuche einer wissenschaftlichen Deutung der Affinitätserscheinungen auf dem Gebiete der organischen Natur. Die wichtigsten Epoche machenden Ent-

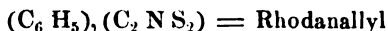
Praktische und theoretische Wichtigkeit der Radicaltheorie.

deckungen in der organischen Chemie sind durch sie vermittelt; sie hat die überraschendsten Aufschlüsse über die Beziehungen und den Zusammenhang scheinbar sehr entfernter Stoffe gebracht, sie hat Verbindungen, die man bisher nur als Producte des Lebensprocesses kannte, künstlich darzustellen gelehrt. Sie hat mit einem Worte die organische Chemie, welche bis dahin wenig mehr war wie ein Aggregat zusammenhangsloser Thatsachen, zu dem Range einer werdenden Wissenschaft erhoben.

Eifige Beispiele werden die Bedeutung und den Nutzen der Radicaltheorie erläutern.

Durch Destillation der Samen des schwarzen Senfs: *Sinapis nigra*, mit Wasser erhält man ein durchdringend riechendes, blasenziehendes flüchtiges Oel: das ätherische Senföl. Seine empirische Formel ist $C_8 H_5 N S_2$.

Ein genaues Studium dieses Körpers im Lichte der Radicaltheorie hat aber ergeben, dass man es als eine Verbindung zweier Radicale: des Allyls: $C_6 H_5$, und des bereits oben unter den gepaarten Radicalen erwähnten Rhodans: $C_2 N S_2$, betrachten könne, in welchem Falle seine rationelle Formel:

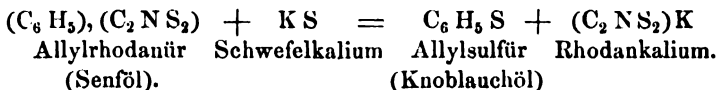


geschrieben werden müsste.

Aus den zerstoßenen Knoblauchzwiebeln (*Allium sativum*) erhält man durch Destillation mit Wasser ein anderes intensiv nach Knoblauch riechendes Oel: das Knoblauchöl, dessen empirische Formel $C_6 H_5 S$ ist. Ein Blick auf die Formel zeigt, dass darin dieselbe Atomgruppe $C_6 H_5$ wiederkehrt, die man im Senföl anzunehmen veranlasst war. Im Knoblauchöl wäre das Radical an S gebunden, dieses Oel wäre daher Schwefelallyl oder Allylsulfür, das Senföl Rhodanallyl oder Allylrhodanür.

Ueberführung von Senföl in Knoblauchöl.

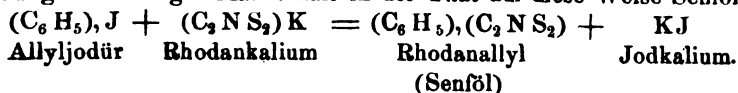
Da das Rhodan: $C_2 N S_2$, sich mit Kalium zu Rhodankalium vereinigt, so müsste man, wenn obige Voraussetzungen richtig sind, das Senföl in Knoblauchöl künstlich überführen können, indem man ersteres mit Schwefelkalium destillirt. Es müsste gelingen, durch doppelten Austausch der Bestandtheile an die Stelle des Rhodans den Schwefel an das Allyl zu binden, unter gleichzeitiger Bildung von Rhodankalium. Der Erfolg bestätigt diese Voraussetzung. Durch Destillation des Senföls mit Schwefelkalium erhält man in der That Rhodankalium und Allylsulfür oder Knoblauchöl:



Künstliche Darstellung des Senföls.

Als man später die Jodverbindung des Allyls, das Allyljodür: $C_6 H_5 J$, dargestellt hatte, war ein Weg vorgezeichnet für die künstliche Darstellung des Senföls selbst. Es war vorauszusehen, dass durch Einwirkung von Rhodankalium auf Jodallyl Senföl erhalten würde unter gleichzeitiger Bildung von Jodkalium. Auch hier erwies sich die Vor-

aussetzung als richtig. Man erhält in der That auf diese Weise Senföl:



Indem wir im Senföl die zwei Radicale vereinigt annehmen, haben wir allerdings zunächst eine Hypothese aufgestellt, allein diese Hypothese stützte sich auf bestimmte Thatsachen, und sie bestand die Probe. Indem es uns gelang, die beiden Radicale in andere Atomgruppen oder Verbindungen überzuführen, war nicht nur allein ein indirecter Beweis für ihre Existenz im Sinne der Radicaltheorie geliefert, sondern es waren uns dadurch auch die Mittel dargeboten, Verbindungen, deren Zusammenhang vorher Niemand ahnte, künstlich in einander überzuführen, Körper künstlich zu erzeugen, die man vorher auf diesem Wege nicht erhalten konnte. Dass Senföl zufällig ein Körper ist, der eine beschränkte Anwendung findet, und dessen künstliche Darstellung daher von keiner grossen praktischen Wichtigkeit ist, erscheint von keinem Belange für den principiellen Werth derselben, denn ebenso gut kann es uns gelingen, durch Schlüsse und Erwägungen, analog den obigen, Methoden zur künstlichen Darstellung von organischen Körpern zu ersinnen, die, in der Natur sehr sparsam vorkommend, aber als Arzneimittel oder sonst sehr wichtig, eben ihres sparsamen Vorkommens wegen sehr kostspielig sind, dann aber, wenn es gelingt, sie künstlich darzustellen, billiger und leichter zugänglich sein werden. Ein Stoff der Art wäre z. B. das als Fiebermittel schwer entbehrliche aber gegenwärtig noch sehr theure Chinin.

Als man im Alkohol oder Weingeist das Radical Aethyl: $C_4 H_5$, erschlossen hatte, war damit der Weg zur Darstellung einer Menge neuer Verbindungen gebahnt. Man stellte die Schwefel-, die Cyan-, die Chlor-, die Jodverbindung des Aethyls dar, man erkannte im Aether das Oxyd des Aethyls, in den Naphten der alten Chemie Verbindungen dieses Oxyds mit Säuren, man gewann endlich in dem Jodäthyl ein Mittel, um durch Einwirkung desselben auf Ammoniak sehr merkwürdige organische Basen darzustellen.

Als man im Winter-green-oil oder Gaultheriaöl, dem ätherischen Oele einer auf New-Jersey wachsenden Pflanze: der *Gaultheria procumbens*, eine Verbindung der Salicylsäure mit dem Oxyde des Radicals Methyl: $C_2 H_3$, erkannt hatte, bot seine künstliche Darstellung, die insofern praktisch nicht unwichtig ist, als dieses Oel seines Wohlgeruches halber in der Parfümerie angewandt wird, keine Schwierigkeit mehr dar. Man erhält es durch Destillation von Holzgeist oder Methyloxydhydrat: $C_2 H_3 O, HO$, mit Salicylsäure und Schwefelsäure; umgekehrt hat man in der Destillation desselben mit Kali ein Mittel, um reinen Holzgeist zu gewinnen.

Wir haben die vorstehenden Beispiele nur hervorgehoben, weil sie uns besonders geeignet schienen, den Werth und Nutzen der Radicaltheorie deutlich zu machen, am Ende aber ist, wie gesagt, die ganze or-

ganische Chemie, so wie sie sich bis auf die letzten Jahre entwickelt hat, ein Beispiel für die Bedeutung der Radicaltheorie.

Der Kern der Radicaltheorie ist auch in die neueren Theorien übergegangen.

Wenngleich in den letzten Jahren die Schreibweise der rationellen Formeln vielfach eine andere geworden ist, wie jene, welche die streng dualistische Radicaltheorie bis dahin befolgte, so ist doch der eigentliche Kern der Radicaltheorie: die Annahme von Atomgruppen, welche die Elemente vertreten, und aus einer in andere Verbindungen übertragen werden können, unangetastet geblieben, denn es ändert an der Grundanschauung wenig, wenn man die Radicale, wie dies von einzelnen Chemikern geschieht, sie alles Hypothetischen entkleidend, „bei bestimmten Reactionen unangegriffen bleibende Reste“ nennt. Ja gerade die Anschauung, dass diese Reste als Elemente fungiren, und letztere in Verbindungen Aequivalent für Aequivalent vertreten können, und auch nach räumlichen Verhältnissen vertreten können, ist der Grundpfeiler für das System geworden, welches wir unter dem Namen der Typentheorie sogleich eingehender besprechen wollen.

Theorie der Typen von Gerhardt.

Die Theorie der Typen in ihrer gegenwärtigen Gestaltung ist im Wesentlichen eine Verschmelzung der Theorie der organischen Radicale, der dualistischen Anschauung entkleidet, mit der Substitutionstheorie in jenem weiteren Sinne, in welchem sie von Dumas als Typentheorie entwickelt wurde.

Hauptsätze der Dumas'schen Typentheorie.

Die Hauptsätze dieser Dumas'schen Typentheorie waren folgende:

1. Die Elemente eines zusammengesetzten Körpers können Aequivalent für Aequivalent durch andere Elemente oder Atomgruppen, die sich wie Elemente verhalten, ersetzt werden.

2. Findet Substitution zu gleichen Aequivalenten statt, so behält der Körper seinen chemischen Typus, und das eingetretene Element, oder der eingetretene Atomcomplex spielt in ihm dieselbe Rolle, wie der Bestandtheil, der substituirt ist.

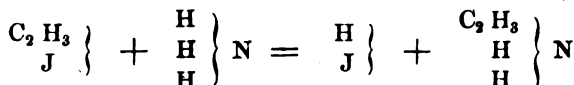
Dieser Theorie zufolge könnten demnach in zusammengesetzten Körpern überhaupt die Elemente und insbesondere der Wasserstoff vertreten werden, ohne Aenderung des chemischen Typus, während nach der Substitutionstheorie im engeren Sinne zunächst nur der Wasserstoff in organischen Verbindungen ins Auge gefasst wurde.

Zusammengesetzte Ammoniak.

Sehr wichtige Untersuchungen haben ergeben, dass durch Einwirkung gewisser Verbindungen organischer Radicale auf Ammoniak, einer bekanntlich anorganischen Verbindung, der Wasserstoff in letzterem ganz oder zum Theil durch diese organischen Radicale ersetzt werden kann, und dass auf diese Weise Verbindungen entstehen, die mit dem Ammoniak die grösste Analogie: noch ganz seinen Typus zeigen. Wenn wir z. B. auf Ammoniak Jodmethyl: C_2H_5J , einwirken lassen, so erhalten wir Jodwasserstoffsäure und Methylamin, nach folgender Formelgleichung:



was wir übersichtlicher auch so ausdrücken können:



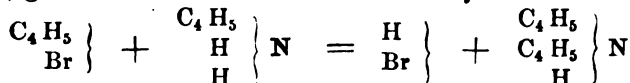
Jodmethyl Ammoniak Jodwasserstoff Methylamin,

indem es dadurch anschaulicher wird, dass im Ammoniak 1 Aeq. H gegen 1 Aeq. Methyl ausgetauscht ist.

Das Methylamin ist gasförmig, riecht scharf, dem Ammoniak sehr ähnlich, ist stark alkalisch, giebt mit Salzsäuredämpfen weisse Nebel, bildet Salze ähnlich dem Ammoniak, ist in Wasser noch löslicher wie Ammoniakgas, kurz, ist dem Ammoniak so nahe verwandt, dass es gar nicht leicht ist, es davon zu unterscheiden.

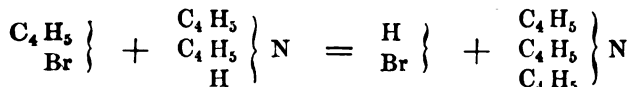
Das Aethylamin: $C_4 H_5, N H_2$, oder $\left. \begin{array}{c} C_4 H_5 \\ H \\ H \end{array} \right\} N$, mit Bromäthyl

behandelt, giebt Bromwasserstoffsäure und Diäthylamin:



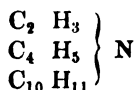
Bromäthyl Aethylamin Bromwasserstoff Dyäthylamin.

Diäthylamin mit Bromäthyl behandelt, giebt Bromwasserstoff und Triäthylamin:



Bromäthyl Dyäthylamin Bromwasserstoff Triäthylamin.

Ebenso können wir auch, und zwar auf ähnliche Weise, die 3 Aeq. H durch drei verschiedene Radicale substituiren. So ist das Methyl-Aethyl-Amylamin Ammoniak, in welchem 1 Aeq. H durch Methyl, 1 Aeq. durch Aethyl und 1 Aeq. durch Amyl vertreten ist. Die empirische Formel dieser Verbindung: $C_{16} H_{19} N$, muss also, um den genetischen Zusammenhang mit dem Ammoniak hervortreten zu lassen, geschrieben werden:



Derartiger „Ammoniake“, in welchen der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch organische Radicale substituirt ist, ist nun eine grosse Anzahl dargestellt, und wenn wir diese Verbindungen Ammoniake nennen, so giebt uns ihre Bildung und ihr Typus dazu sicherlich eine gewisse Berechtigung, ihr ganzes Verhalten ist das des Ammoniaks, abgeschwächt allerdings nach Maassgabe der Zahl der an die Stelle des Wasserstoffs eintretenden Radicale.

Es gibt also Verbindungen von dem Typus des Ammoniaks, es gibt Körper, die von dem Typus des Ammoniaks:



sich ganz ungezwungen ableiten. Das Ammoniak ist ein Typus im Sinne der Gerhardt'schen Typentheorie, von dem sich eine gewisse Anzahl organischer Verbindungen ableiten lässt.

Es ist ganz unläugbar, dass diese Verbindungen im Sinne der Gerhardt'schen Typentheorie ihre einfachste und naturgemässeste Deutung finden, während ihre Auffassung im Sinne der älteren Radicaltheorie als Verbindungen der Radicale mit Amid, Imid und Stickstoff über ihre Genese keinen so leicht fasslichen Aufschluss gibt, und viel gezwungener erscheint.

Die Gerhardt'sche Typentheorie leitet alle organischen Verbindungen von gewissen als Typus dienenden einfachen anorganischen Verbindungen durch Eintreten von organischen Radicalen an die Stelle von Wasserstoff ab.

Die Entdeckung dieser sogenannten Ammoniakbasen und ihre Deutung als substituirte Ammoniake ist der eigentliche Ausgangspunkt für die Gerhardt'sche Typentheorie geworden. Nachdem nämlich die Anschauung, gewisse organische Verbindungen von dem Ammoniak abzuleiten, als eine berechnete anerkannt war, lag es nahe, einen Schritt weiter zu thun, und zu versuchen, ob sich nicht andere Classen organischer Verbindungen auf andere einfache anorganische Verbindungen als Typen in dem Sinne beziehen liessen, dass man sie sich durch Vertretung des Wasserstoffs dieser Typen durch organische Radicale entstanden dächte, und ihre Formeln analog jenen der Ammoniakbasen in diesem Sinne typisch schriebe. Aus dieser Betrachtung hat sich durch consequente Durchführung des Gedankens die Typentheorie Gerhardt's entwickelt, deren Wesen, einfach und ganz allgemein ausgedrückt, darin besteht, dass von den einfachsten Repräsentanten einer gewissen durch etwas Gemeinsames verbundenen Reihe von Verbindungen, wenn man will, von Vergleichseinheiten, den sogenannten Typen, alle organische Verbindungen durch Einführung von organischen Radicalen an die Stelle des Wasserstoffs abgeleitet werden.

Haupt- oder Grundtypen.

1. Die Haupt- oder Grundtypen, von welchen in gedachter Weise die organischen Verbindungen von den Anhängern der Typentheorie abgeleitet werden, sind:

1. Wasserstoff. 2. Wasser. 3. Ammoniak.

Abgeleitete Typen.

2. Von diesen Haupttypen abgeleitete Typen sind:

1. Chlorwasserstoff. 2. Schwefelwasserstoff.

3. Phosphorwasserstoff.

Multiple und gemischte Typen.

3. Von den Haupt- oder primären Typen leiten sich weiter ab die secundären und tertiären, überhaupt die multiplen Typen, endlich

4. Die gemischten Typen.

Bevor wir auf die Typentheorie und die Erläuterung der obigen Typen näher eingehen, erscheint es für das Verständniss dieser höchst

wichtig gewordenen Theorie, ohne deren Kenntniss keine wissenschaftliche Abhandlung aus dem Gebiete der organischen Chemie mehr verstanden werden kann, unumgänglich nothwendig, auf die Hauptsätze des Gerhardt'schen Systems, auf seine Abweichungen von den bisher gewöhnlichen Atomgewichten und die Begründung dieser Abweichungen Bezug zu nehmen. Diese Hauptsätze sind folgende:

Hauptsätze der Gerhardt'schen Typentheorie.

1. Ein genaueres Studium der Volumenverhältnisse organischer in Dampfgestalt gedachter Verbindungen hat ergeben, dass äquivalente Mengen derselben gleiche Räume erfüllen, und, dass der Raum, den ein Aequivalent einer organischen Verbindung in Dampfform einnimmt, 4 mal so gross ist, wie der von einem Aequivalent Sauerstoff erfüllte, dass mit anderen Worten das Aequivalentvolumen aller organischen Verbindungen gleich, und zwar = 4 Vol. ist.

Das Aequivalentvolumen aller flüchtigen organischen Verbindungen ist = 4 Vol.

2. Da die Typen Wasserstoff, Wasser, Ammoniak u. s. w. die Vergleichseinheiten für die organischen Verbindungen; und je das einfachste und Anfangsglied der Reihe sind, deren Charaktere sie typisch andeuten sollen, und da der Raum, welchen ein Aequivalent des einen Typus, des Ammoniaks, einnimmt = 4 Vol. ist, so werden alle Grundtypen auf solche Aequivalentgrössen bezogen, die = 4 Vol. sind.

Alle Typen werden auf eine solche Aequivalentgrösse bezogen, die 4 Vol. in Dampfgestalt entspricht.

Nun ist

1 Aeq. H	= 2 Vol.
1 „ HO	= 2 „
1 „ NH ₃	= 4 „

Der Typus Wasserstoff wird daher = H₂, d. h. 2 Aequivalente Wasserstoff zu einem Molekül vereinigt, angenommen.

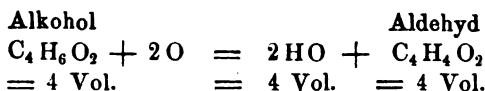
Der Typus Wasser muss aus demselben Grunde = H₂O₂ = 2 HO = 4 Vol. geschrieben werden, und entspricht demnach ebenfalls zwei zu einem Molekül vereinigten Aequivalenten. Dadurch werden alle Haupttypen auf ein gleiches räumliches Verhältniss von 4 Vol. gebracht:

H₂ = 4 Vol. H₂O₂ = 4 Vol. H₃N = 4 Vol.

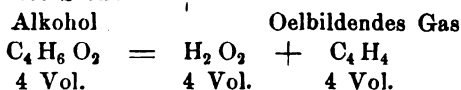
Es sprechen auch noch andere Gründe dafür, HO, insofern es bei Umsetzungen organischer Verbindungen in Thätigkeit kommt, mit dem Wirkungswerth 18 = H₂O₂ auftretend anzunehmen. Nennt man nämlich Aequivalente diejenigen Gewichtsmengen der Körper, die bei chemischen Wirkungen sich vertreten oder gleichwerthig sind, so muss man das organische Aequivalent des Wassers doppelt so gross annehmen, wie das gewöhnliche, man muss es = 18 setzen, denn die Erfahrung lehrt, dass wenn eine organische Verbindung durch Einwirkung von Sauerstoff Wasserstoff als Wasser verliert, oder auch wohl assimilirt, dies stets in einem Gewichtsverhältnisse geschieht, welches mindestens zwei Aequivalenten entspricht.

Gründe für die Verdoppelung des Aequivalentes des Wassers, sofern dasselbe bei Umsetzungen organischer Verbindungen als Factor auftritt.

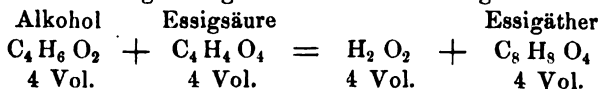
So nehmen z. B. alle Alkohole bei ihrem Uebergang in Aldehyde 2 Aeq. Sauerstoff auf, und es treten dieselben als 2 Aeq. Wasser aus:



Alkohol mit Schwefelsäure erhitzt giebt ölbildendes Gas und Wasser; es zerfällt in diese Stoffe.

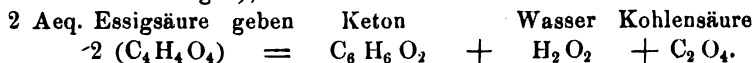


Alkohol und Essigsäure geben Wasser und Essigäther.

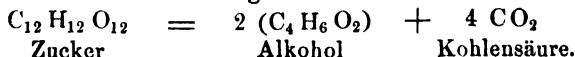


Aehnlich wie mit dem Wasser verhält es sich mit der Kohlensäure. Bereits im Eingange dieses Werkes wurde erwähnt, dass alle organischen Verbindungen eine paare Zahl von Kohlenstoffäquivalenten enthalten, dass es keine organische Verbindung mit weniger wie 2 C gebe. Wenn dem so ist, so versteht es sich von selbst, dass wenn C aus organischen Verbindungen austritt oder assimiliert wird, dieses stets mit einem Wirkungswerth von mindestens 12 Gewthln. = 2 Aequivalenten geschehen wird. Tritt er als Kohlensäure aus oder ein, so wird das Gewichtsverhältniss derselben $\text{C}_2\text{O}_4 = 44$ entsprechen müssen, da sich mit zwei Aequivalenten Kohlenstoff vier Aequivalente Sauerstoff zu Kohleensäure verbinden. Dieses ist nun in der That der Fall; die Kohlensäure tritt bei Umsetzungen organischer Körper stets mit einem Wirkungswerthe von mindestens 2 Aequivalenten = C_2O_4 auf.

So zerfallen gewisse organische Säuren, wozu auch die Essigsäure gehört, beim Erhitzen ihrer neutralen Salze in Ketone (bestimmte organische Verbindungen), Wasser und Kohlensäure:



Zucker zerfällt durch Gährung in Alkohol und Kohlensäure:

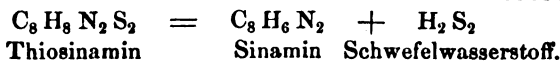


Ist C_2 die geringste Menge bei organischen Umsetzungen in Wirkung tretenden Kohlenstoffs, ist demnach das organische Aequivalent des Kohlenstoffs = 12 oder C_2 , so muss das organische Aequivalent der Kohlensäure = 44 oder C_2O_4 sein. Das Kohlenoxyd ist dann C_2O_2 , und C_2 die geringste Menge Sauerstoff, die sich mit Kohlenstoff zu vereinigen vermag. Tritt überdies Sauerstoff aus oder ein, so geschieht dieses stets zu mindestens 2 Aequivalenten, und es wurde im Eingange des Werkes schon hervorgehoben, dass alle gut studirten organischen Verbindungen in ihrer Formel eine paare Anzahl von Sauerstoffäquivalenten darbieten. O_2 repräsentirt also in organischen Verbindungen ein untheilbares Molekül oder, wenn man will, sein organisches Aequivalent, ebenso wie C_2 das organische Aequivalent des Kohlenstoffs darstellt.

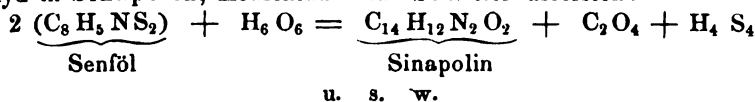
Gründe für die Verdoppelung des Aequivalents des Kohlenstoffs, des Sauerstoffs und des Schwefels.

Was für den Sauerstoff gilt, muss auch für den Schwefel gelten; in der That kennt man keine organische Verbindung, deren Aequivalent genau festgestellt ist, welche weniger wie zwei Aequivalente S und eine unpaare Zahl derselben enthielte. Wenn ferner Schwefel in der Form von Schwefelwasserstoff aus organischen Verbindungen aus- oder in selbe eintritt, so geschieht dieses stets zu mindestens zwei Aequivalenten.

Thiosinamin zerfällt in Sinamin und Schwefelwasserstoff:



Senföl spaltet sich bei Gegenwart von Wasser und einem Metall-oxyd in Sinapolin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff:



Demnach wäre:

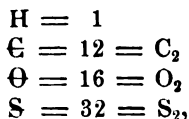
Das organische Aequivalent des Kohlenstoffs = 12, d. h. ein Doppeläquivalent zu einem untheilbaren Molekül vereinigt.

Das organische Aequivalent des Sauerstoffs = 16, d. h. zwei Aequivalente zu einem untheilbaren Molekül vereinigt.

Das organische Aequivalent des Wassers = 18, d. h. zwei Aequivalente zu einem Molekül vereinigt.

Das organische Aequivalent des Schwefels = 32, = S₂, das des Schwefelwasserstoffs daher 34, = H₂S₂, und jenes der Kohlensäure = 44 = C₂O₄, wenn H = 1 ist.

Diesen auch noch auf sonstige Gründe, deren Entwicklung uns hier zu weit führen würde, gestützten Folgerungen entsprechend werden von Gerhardt und den Anhängern seines Systems die Aequivalentgewichte der Körper mehrfach anders angenommen, wie bisher, und es ist namentlich, wenn



wobei der durch das Symbol gezogene horizontale Strich das Doppeläquivalent andeutet, und es verbinden sich mit Θ, H₂ zu Wasser, mit S, H₂ zu Schwefelwasserstoff, mit €, O₂ zu Kohlensäure.

Wasser ist nach dieser Schreibweise H₂ Θ

Schwefelwasserstoff H₂ S

Kohlensäure € Θ₂.

Die Typen werden demzufolge bei gleichem Werthe verschieden geschrieben; nach dem Gesagten bietet aber das Verständniss der verschiedenen Schreibweise und ihrer Bedeutung keine Schwierigkeit mehr dar.

Die Typen sind demnach folgende:

I. Grund- oder Haupttypen:

Nach älterer Schreibweise:

I.	II.	III.
Wasserstoff	Wasser	Ammoniak
$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \right.$	$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \end{array} \right.$
= 4 Vol.	= 4 Vol.	= 4 Vol.
2 Aeq. H zu einem Molekül vereinigt.		

Nach neuerer Schreibweise $\Theta = 12$, $\Theta = 16$.

I.	II.	III.
Wasserstoff	Wasser	Ammoniak
$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \right.$	$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \Theta \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \end{array} \right.$

II. Abgeleitete Typen.

Nach älterer Schreibweise:

I.	II.	III.
Chlorwasserstoff	Schwefelwasserstoff	Phosphorwasserstoff
$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \left\{ \right.$	$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{S}_2 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{P} \end{array} \right.$
= 4 Vol.	= 4 Vol.	= 4 Vol.

Nach neuerer Schreibweise:

I.	II.	III.
Chlorwasserstoff	Schwefelwasserstoff	Phosphorwasserstoff
$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \left\{ \right.$	$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{S} \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{P} \end{array} \right.$

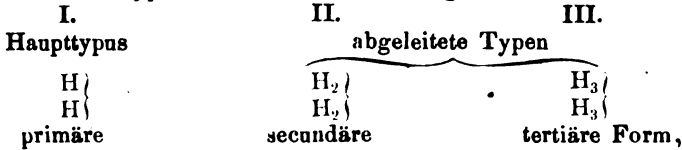
Man sieht auf den ersten Blick, dass die abgeleiteten Typen aus den Grundtypen selbst schon durch Substitution entstehen.

H Cl ist $= \text{HH}$, in dem 1 H durch Cl vertreten ist, $\text{H}_2 \text{S}_2$ ist $\text{H}_2 \text{O}_2$, in dem 2 O durch 2 S vertreten sind, und $\text{H}_3 \text{P}$ ist $\text{H}_3 \text{N}$, in welchem an die Stelle des Stickstoffs der Phosphor getreten ist.

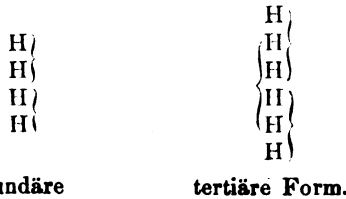
III. Multiple Typen.

Es werden darunter einfache Multipla der Grund- oder Haupttypen oder der abgeleiteten Typen verstanden; man nennt sie auch wohl secundäre und tertiäre Formen.

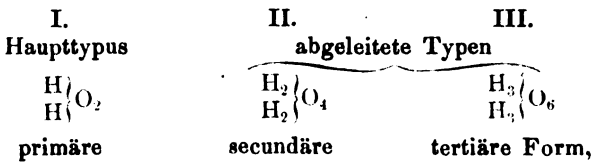
1. Aus dem Typus Wasserstoff werden abgeleitet:



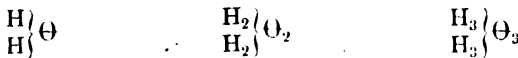
auch wohl geschrieben:



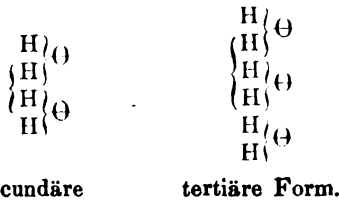
2. Aus dem primären Typus Wasser leiten sich ab:



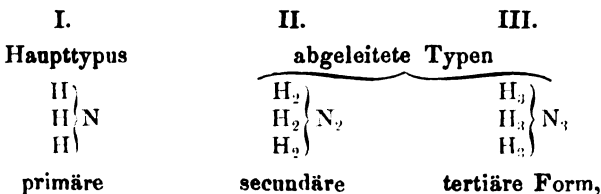
oder nach neuerer Schreibweise:



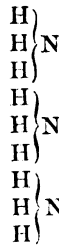
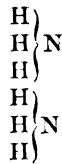
auch wohl geschrieben:



3. Aus dem primären Typus Ammoniak leiten sich ab:



auch wohl geschrieben:



secundäre

tertiäre Form.

In derselben Weise werden die multiplen Typen aus den abgeleiteten gebildet:

Haupttypus

Haupttypus

I.

II.

III.

I.

II.

III.



primäre

secundäre

tertiäre

primäre

secundäre

tertiäre Form

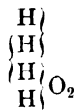
u. s. w.

IV. Gemischte Typen.

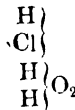
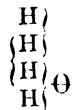
Sie entstehen durch Vereinigung zweier Typen zu einem Molekül. Die wichtigeren nun angenommenen sind:

Typus Wasserstoff-Wasser

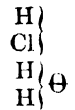
Typus Chlorwasserstoff-Wasser



oder

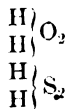


oder

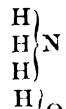
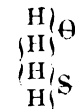


Typus Wasser-Schwefelwasserstoff

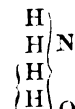
Typus Wasser-Ammoniak



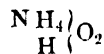
oder



oder



letzterer Typus wird auch als Typus Ammoniumoxyhydrat bezeichnet, und geschrieben



und ist dann ein abgeleiteter Typus; er ist $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array}} \right\} \text{O}_2$, in welchem 1 H durch das Radical Ammonium N H_4 vertreten ist.

Aus diesen Typen: Grundtypen, wie abgeleiteten: mul-

tiplen und gemischten werden nun die organischen Verbindungen in der Art abgeleitet, dass in letzteren der Wasserstoff des betreffenden Typus ganz oder zum Theil durch organische Radicale, und in den Salzen der organischen Säuren durch Metalle vertreten ist. Dem entsprechend schreibt man auch ihre Formeln als typische Formeln.

Typische Formeln.

Man kann dieses auch wohl so ausdrücken: Die organischen Verbindungen, oder besser ihre Moleküle können betrachtet werden als Wasserstoff-, Wasser-, Ammoniak-, Schwefelwasserstoff-Moleküle u. s. w., in welchen der Wasserstoff ganz oder zum Theil durch organische Radicale ersetzt ist.

Die organischen Radicale vertreten sonach in den Typen den Wasserstoff. In Bezug auf diese Vertretbarkeit aber werden die Radicale eingetheilt in:

1. Einatomige Radicale, d. h. solche, welche 1 Aeq. Wasserstoff äquivalent sind, oder was dasselbe ist, welche je 1 Aeq. H im Typus vertreten können.
2. Zweiatomige Radicale, solche, welche 2 Aeq. Wasserstoff äquivalent sind, oder von denen 1 Aeq. 2 Aeq. H im Typus vertritt.
3. Dreiatomige Radicale, solche, welche 3 Aeq. Wasserstoff äquivalent sind, oder von denen 1 Aequivalent 3 Aequivalente Wasserstoff im Typus vertritt.

Ein- und mehratomige Radicale.

Einatomige Radicale sind z. B. Methyl C_2H_3 , Aethyl C_4H_5 , Phenyl $C_{12}H_5$, Amyl $C_{10}H_{11}$, Benzoyl $C_{14}H_5O_2$, Acetyl $C_4H_3O_3$, Cyan C_2N u. s. w.

Zweiatomig sind: Succinyl $C_8H_4O_4$, Salicyl $C_{14}H_4O_2$, Lactyl $C_6H_4O_2$, das Radical C_4H_4 u. s. w.

Dreiatomig sind z. B. Citryl $C_{12}H_5O_8$, Meconyl $C_{14}HO_8$, Glyceryl C_6H_3 (letzteres unter Umständen auch einatomig).

Um die Aequivalenz, oder wie man es auch wohl nennt, Basicität der Radicale anzuzeigen, setzen einige Chemiker über die Formel der betreffenden Radicale so viele Kommastriche, als dasselbe Aequivalente H vertritt, also

das einatomige Radical Aethyl C_4H_5 wird geschrieben	$C_4\overset{ }{H}_5$
das zweiatomige Succinyl $C_8H_4O_4$ " "	$C_8\overset{ }{H}_4O_4$
das dreiatomige Citryl $C_{12}H_5O_8$ " "	$C_{12}\overset{ }{H}_5O_8$

In welcher Weise nun nach diesen Prämissen die Formeln organischer Verbindungen typisch construiert werden, versinnlichen nachstehende Beispiele.

Erläuterung der Ableitung organischer Verbindungen aus den Typen durch Beispiele.

Typus Wasserstoff $\begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix}$

Aethylwasserstoff C_4H_5 , H wird geschrieben . . . $C_4\overset{|}{H}_5\overset{|}{H}$

leitet sich demnach vom Typus $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$ ab durch Substitution von
 1 Aeq. H durch $C_4^1 H_5$.

Aldehyd $C_4 H_4 O_2$ ist $C_4 \overset{1}{H}_3 O_2 \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\}$

d. h. ein Aeq. H vertreten durch $C_4 \overset{1}{H}_3 O_2$.

Keton $C_6 H_6 O_2$ ist $C_4 \overset{1}{H}_3 O_2 \left\{ \begin{matrix} \\ C_2^1 H_3 \end{matrix} \right\}$

d. h. $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$ in welchem 1 Aeq. H durch $C_4 \overset{1}{H}_3 O_2$, Acetyl, und
 das andere durch $C_2^1 H_3$: Methyl vertreten ist.

Typus Wasser $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O_2$

Alkohol $C_4 H_6 O_2$ kann betrachtet werden als $C_4 \overset{1}{H}_5 \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O_2$

d. h. als Typus Wasser primäre Form, in dem 1 Aeq. H durch
 das Radical Aethyl $C_4 H_5$ vertreten ist.

Essigsäure $C_4 H_4 O_4$ ist typisch $C_4 \overset{1}{H}_3 O_2 \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O_2$

Essigsaures Kali $C_4 H_3 O_4, K$ $C_4 \overset{1}{H}_3 O_2 \left\{ \begin{matrix} \\ K \end{matrix} \right\} O_2$

Essigäther $C_8 H_8 O_4$ $C_4 \overset{1}{H}_3 O_2 \left\{ \begin{matrix} \\ C_4^1 H_5 \end{matrix} \right\} O_2$

Benzoësäure $C_{14} H_6 O_4$ $C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2 \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O_2$

Benzoësäureanhydrid $C_{28} H_{10} O_6$ $C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2 \left\{ \begin{matrix} \\ C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2 \end{matrix} \right\} O_2$

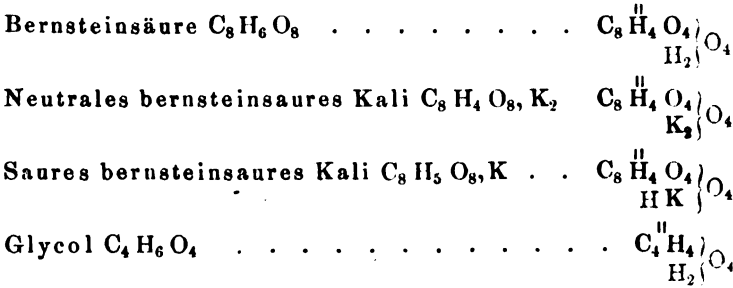
Aether $C_8 H_{10} O_2$ $C_4 \overset{1}{H}_5 \left\{ \begin{matrix} \\ C_4^1 H_5 \end{matrix} \right\} O_2$

Milchsäureanhydrid $C_{12} H_{10} O_{10}$ $C_6 \overset{1}{H}_4 O_2 \left\{ \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O_2$

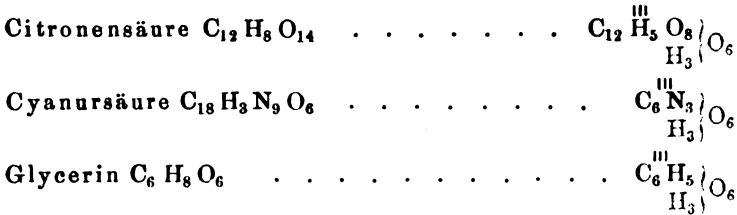
d. h. es werden im Milchsäureanhydrid die beiden Aeq. H des
 Typus $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O_2$ durch das zweiatomige Radical $C_6 \overset{1}{H}_4 O_2$ sub-
 stituirt gedacht.

Typus Wasser $\left. \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$ und $\left. \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right\} O_6$

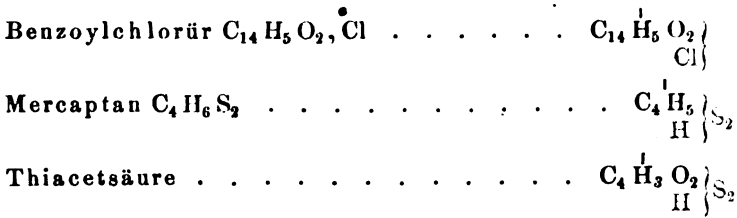
Vom Typus Wasser, secundäre Form, leiten sich beispiels-
 weise ab:



Vom Typus Wasser, tertiäre Form:

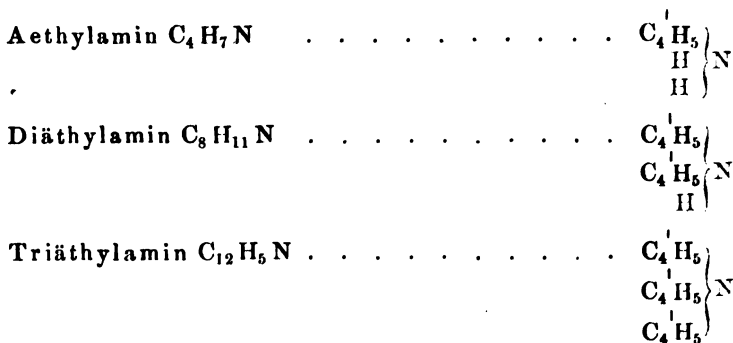


Typus Chlorwasserstoff $\overset{H}{Cl}$ und Schwefelwasserstoff $\overset{H}{S}_2$

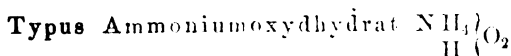
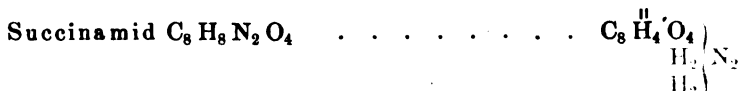
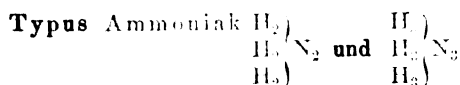
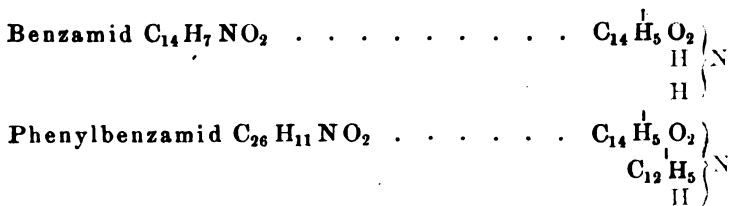


u. s. w.

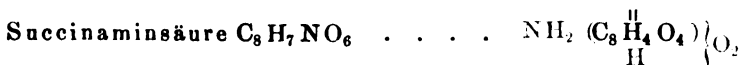
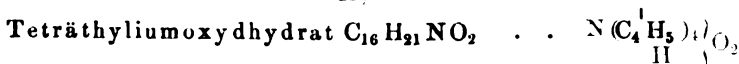
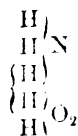
Typus Ammoniak $\overset{H}{H} \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} N$



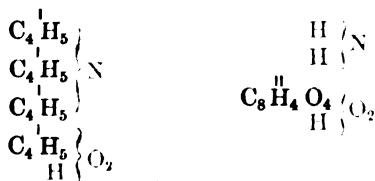
3*



Dieser Typus wird als ein aus den Typen Wasser und Ammoniak durch Vereinigung zu einem Molekül entstandener gemischter Typus auch geschrieben:



Die Formeln dieser beiden Verbindungen können auch geschrieben werden:



Teträthylumoxydhydrat Succinaminsäure.

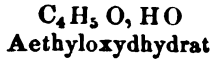
Diese Beispiele werden genügen, um den Gesichtspunkt, von welchem aus die Typentheorie die organischen Verbindungen auffasst, zu

erläutern, und von den typischen Formeln einen Begriff zu geben. Dass wir die dem Typus angehörenden Elemente roth drucken, geschieht in diesem für Anfänger bestimmten Lehrbuche nur aus dem Grunde, um den Typus in den abgeleiteten Verbindungen recht deutlich hervortreten zu lassen, und namentlich um zu versinnlichen, was darin von dem Typus übrig bleibt. Zur Erläuterung des principiellen Unterschiedes in der Schreibweise der Formeln nach der Radical- und nach der Typentheorie dienen nachstehende Beispiele;

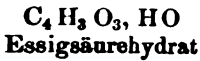
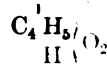
Beispiele zur Erläuterung des principiellen Unterschiedes der Schreibweise der Formeln nach der Radical- und Typentheorie.

Radicaltheorie

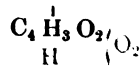
Typentheorie



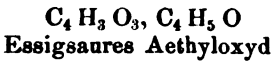
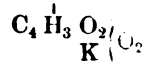
Alkohol



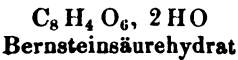
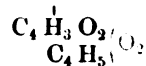
Essigsäure



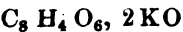
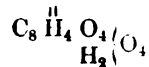
Essigsaures Kali



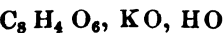
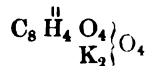
Essigäther



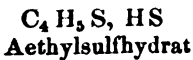
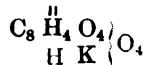
Bernsteinsäure



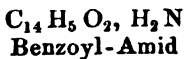
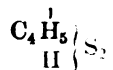
Neutrales bernsteinsaures Kali



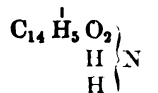
Saures bernsteinsaures Kali



Mercaptan

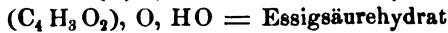
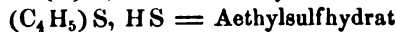
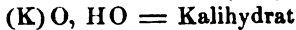
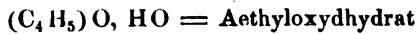


Benzamid



Während sonach die Formeln organischer Verbindungen nach der Radicaltheorie dualistisch im Sinne der Formeln der anorganischen Verbindungen sind, indem man, um sie mit letzteren vollkommen identisch zu machen, nichts weiter nöthig hat, wie an die Stelle der organischen Radicale anorganische zu setzen, z. B.:

Die Formeln der Radicaltheorie sind dualistisch.

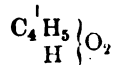


Die Formeln der Typentheorie sind unitär.

sind die Formeln der Typentheorie unitäre, d. h. abgeleitet von einer Vergleichseinheit: dem Typus, und führen sie die organischen Verbindungen nicht auf zwei oder mehrere mit einander verbundene nähere Bestandtheile zurück, sondern repräsentiren ein Ganzes.

Dabei ist aber wohl zu berücksichtigen, dass die typischen Formeln nicht die factische Lagerung der Atome wiedergeben sollen, denn diese thatsächlich festzustellen, ist, wie bereits oben bemerkt, nicht möglich, sondern nur ein einfacherer und in vielen Fällen naturgemässer Ausdruck für die Metamorphosen sein sollen, deren eine organische Verbindung fähig ist, sie bezeichnen Beziehungen, Analogien und Umsetzungen der organischen Verbindungen. Der Typus ist die Vergleichseinheit für alle organischen Verbindungen, welche analoge Zersetzungen zeigen wie er, oder welche das Product analoger Zersetzungen sind.

Die Formel



für den Alkohol sagt also, dass $C_4 H_5$ durch andere einatomige Radicale, dass H ebenfalls durch $C_4 H_5$ oder andere Alkoholradicale, dass endlich O_2 durch S_2 ersetzbar ist, und so fort in ähnlicher Weise müssen auch die typischen Formeln anderer Verbindungen gedeutet werden.

Einfluss der Typentheorie auf die anorganische Chemie. Rückwirkung derselben auf die Formeln gewisser anorganischer Verbindungen.

Wir haben bereits weiter oben erwähnt, dass die Durchführung des unitären Systems in der organischen Chemie nicht ohne Rückwirkung auf die anorganische Chemie bleiben konnte. Anorganische Verbindungen gehen nämlich nicht selten in die Zusammensetzung organischer Verbindungen ein, und es ist klar, dass wenn Metalle, wenn Metalloxyde, wenn anorganische Säuren Bestandtheile organischer Verbindungen bilden, die Deutung derartiger Verbindungen vom Standpunkt der Radicaltheorie sich in der Regel ohne besondere Schwierigkeit bewerkstelligen lässt, sollen dieselben aber durch typische Formeln ausgedrückt werden, so kann dieses nur unter der Voraussetzung geschehen, dass die Principien, welche der Typentheorie zu Grunde liegen, auch auf die anorganischen Verbindungen selbst ausgedehnt werden. Dieses erscheint insbesondere bei den Salzen und bei den Säuren nothwendig.

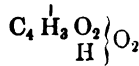
Nach der Radicaltheorie sind die Salze, insofern sie Sauerstoffsalze sind (vergl. Bd. I, S. 350), Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit Metalloxyden. Nach der Typentheorie aber sind die Salze organischer Säuren mit anorganischer Basis nicht Verbindungen der ersteren mit

Metalloxyden, sondern der basische Wasserstoff der Säuren ist durch Metalle vertreten.

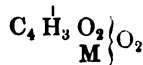
Einbasische organische Säuren sind solche, die nur 1 Aequivalent durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten, mehrbasische aber solche, welche mehr wie 1 Aequivalent durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten.

Theorie der ein- und mehrbasischen Säuren.

Die Essigsäure z. B. ist eine einbasische Säure. Ihre typische Formel ist:

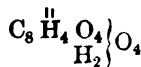


Ihre Salze haben, wenn wir mit M ein beliebiges Metall bezeichnen, die Formel



es ist in ihnen der typische Wasserstoff durch Metalle vertreten, während nach der Radicaltheorie die Formel der essigsäuren Salze, wenn M ein beliebiges Metall bedeutet, $C_4 H_3 O_3, MO$ ist.

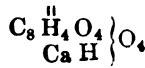
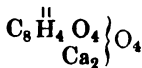
Eine zweibasische Säure ist die Bernsteinsäure. Ihre typische Formel ist



sie enthält demnach zwei durch Metalle vertretbare Aequivalente Wasserstoff; je nachdem beide Aequivalente, oder nur eines durch Metalle vertreten werden, bilden sich aus ihr zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure.

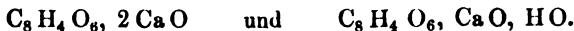
Ihre neutralen Salze enthalten an der Stelle von 2 Aeq. H 2 Aeq. Metall.

Ihre sauren Salze enthalten 1 Aeq. Metall und noch 1 Aeq. vertretbaren H:

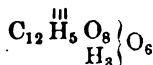


Neutraler bernsteinsaurer Kalk. Saurer bernsteinsaurer Kalk.

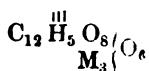
Die Radicaltheorie schreibt diese beiden Salze:



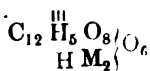
Die Citronensäure ist eine dreibasische Säure. Ihre typische Formel ist:



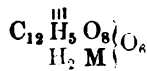
sie enthält also 3 Aeq. durch Metalle vertretbaren H. Je nachdem 3, 2 oder 1 Aeq. durch Metalle wirklich vertreten sind, entstehen 3 Reihen von Salzen: 1. neutrale, 2. saure erster Ordnung und 3. saure zweiter Ordnung:



Neutrales Salz.

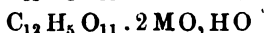


Erstes saures Salz.



Zweites saures Salz.

In der That bildet die Citronensäure diese drei Reihen von Salzen, die nach der Radicaltheorie geschrieben werden:



Indem die Typentheorie die einbasischen organischen Säuren von dem Typus $\overset{H}{H} / O_2$ ableitet, und zwar durch Substitution von 1 Aeq. H durch ein einatomiges Säureradical, bleibt nur 1 Aeq. H durch Metalle vertretbar, und es können solche Säuren gar keine sauren Salze bilden, was nach der Radicaltheorie nicht so einleuchtend erscheint; denn da letztere die sauren Salze häufig auch als Verbindungen der neutralen Salze mit Säurehydrat auffasst, z. B.:



so ist nach dieser Anschauung nicht ersichtlich, warum es nicht auch ein saures essigsäures Kali giebt, nämlich:



u. s. w.,

was nach der typischen Formel von vornherein als Unmöglichkeit erscheint.

Es ist nach der Typentheorie eine aus ihr nothwendig folgende Consequenz, alle Säuren, die saure Salze bilden, als mehrbasische zu betrachten, und je nach der Zahl durch Metalle vertretbarer Aequivalente Wasserstoff von den Typen



abzuleiten.

Verdoppelung der Formel der Schwefel- und Kohlensäure.

Indem die Typentheorie diese Betrachtungsweise auf die anorganischen Säuren ausdehnte, mussten die Formeln aller derjenigen anorganischen Säuren, welche bis dahin für einbasisch gehalten wurden, aber zwei Reihen von Salzen bilden: neutrale und saure, eine Aenderung erleiden, sie mussten im Sinne der Radicaltheorie eine Verdoppelung erleiden.

Die Schwefelsäure ist dann nicht SO_3, HO sondern $S_2 O_6, 2 HO$

Die Kohlensäure nicht CO_2, HO sondern $C_2 O_4, 2 HO,$

was übrigens die Typentheorie schon aus dem Aequivalent des Schwefels = 32, und dem des Kohlenstoffs = 12 folgern musste.

Um diese Anschauungsweise aber in typischen Formeln auszudrücken,

war man genöthigt, auch in den anorganischen Säuren Radicale anzunehmen, die in den Typen den typischen Wasserstoff vertreten.

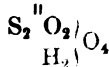
So nimmt man in der Salpetersäure das Radical Nitroyl: $\overset{I}{N}O_4$, in der salpetrigen Säure das Radical $\overset{I}{N}O_3$, in der Schwefelsäure das zweiatomige Radical Sulfuryl: $S_2^{\overset{II}}{O}_4$, in der dreibasischen Phosphorsäure das dreiatomige Radical Phosphoryl: $P^{\overset{III}}{O}_3$, in der Kohlensäure das zweiatomige Radical Carbonyl: $C_2^{\overset{II}}{O}_2$, an.

Nachstehend geben wir die typischen Formen einiger anorganischer Säuren:

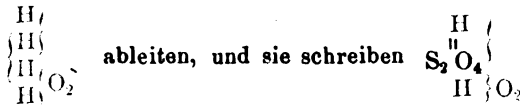
Typus $\overset{II}{H} \left\{ \overset{II}{O}_2 \right.$				
$\overset{I}{N}O_4 \left\{ \overset{I}{H} \right\} O_2$	$\overset{I}{N}O_4 \left\{ \overset{I}{N}O_4 \right\} O_2$	$\overset{I}{N}O_3 \left\{ \overset{I}{H} \right\} O_2$	$S_2^{\overset{II}}{O}_4 \left\{ \overset{II}{O}_2 \right.$	$C_2^{\overset{II}}{O}_2 \left\{ \overset{II}{O}_2 \right.$
Salpetersäure	Salpetersäure-anhydrid	Salpetrige Säure	Schwefelsäure-anhydrid	Kohlensäure-anhydrid
Typus			Typus	
$\overset{II}{H}_2 \left\{ \overset{II}{H}_2 \right\} O_4$	$S_2^{\overset{II}}{O}_4 \left\{ \overset{II}{H}_2 \right\} O_4$	$C_2^{\overset{II}}{O}_2 \left\{ \overset{II}{H}_2 \right\} O_4$	$\overset{II}{H}_3 \left\{ \overset{II}{H}_3 \right\} O_6$	$P^{\overset{III}}{O}_3 \left\{ \overset{III}{H}_3 \right\} O_6$
	Schwefelsäure	Kohlensäure		Dreibasische Phosphorsäure

Die Salze leiten sich aus diesen typischen Formeln von selbst ab.

Bezüglich der Formeln anderer anorganischer Säuren herrscht Verschiedenheit der Ansichten. So geben die Einen der schwefligen Säure die typische Formel:

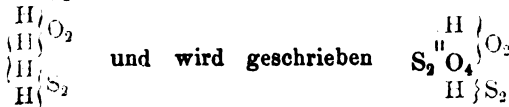


und nehmen daraus das Radical $S_2^{\overset{II}}{O}_2$, sonach ein sauerstoffärmeres wie das der Schwefelsäure an, während Andere diese Säure von dem gemischten Typus:



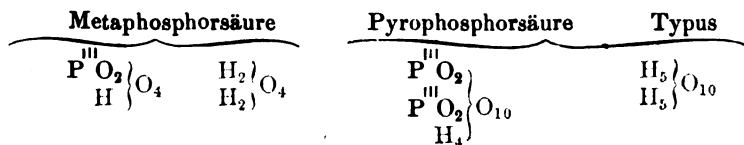
Wasserstoff-Wasser.

Die unterschweflige Säure wird von Einigen abgeleitet von dem gemischten Typus:

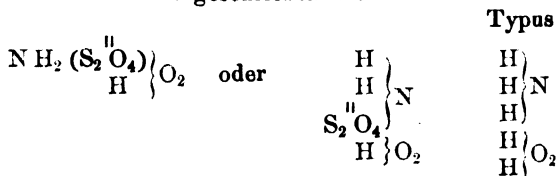


Die Borsäure wird geschrieben $Bo^{\overset{III}}{O}_3 \left\{ \overset{III}{H}_3 \right\} O_6$, während einige Chemiker

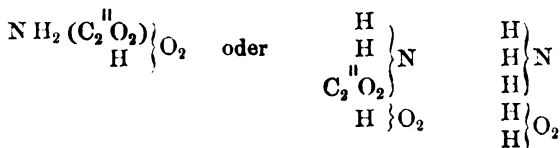
die Formeln der Meta- und Pyrophosphorsäure sich wie folgt typisch zurechtlegen:



Es ist in der That gelungen, die Atomcomplexe Sulfuryl: $\text{S}_2 \text{O}_4$, Carbonyl: $\text{C}_2 \text{O}_2$, Nitroyl: NO , in andere Verbindungen überzutragen, und damit eine Berechtigung für ihre Annahme zu gewinnen; so kann z. B. die Sulfaminsäure geschrieben werden:



die Carbaminsäure:



für welche Formeln auch die Bildungsweise dieser Verbindungen spricht, allein in anderen Fällen ist die Annahme derartiger Radicale in anorganischen Säuren bis jetzt noch rein hypothetisch, und nur als eine auf anorganische Verbindungen übergreifende Consequenz der Typentheorie zu betrachten. Diese Consequenz macht auch andere Aenderungen in den Atomgewichten nöthig.

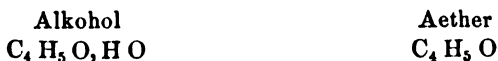
Sonstige Aenderungen der Atomgewichte als Consequenz der Annahme der Typentheorie.

Nach der Radicaltheorie z. B. ist Kalihydrat und Kaliumoxyd:

K O, H O	K O	nach der Typentheorie	$\text{K} \left. \vphantom{\text{K}} \right\} \text{O}_2$	$\text{K} \left. \vphantom{\text{K}} \right\} \text{O}_2$
Kalihydrat	Kali		Kalihydrat	Kali

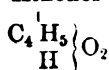
es wäre sonach im freien Kali doppelt so viel Kalium enthalten, wie im Kalihydrat, oder es wäre die Formel K O zu verdoppeln. Es würde uns zu weit führen, auf die Gründe, auf die sich die Berechtigung derartiger Annahmen stützen soll, näher einzugehen. Wo bei organischen Verbindungen eine derartige Verdoppelung des Aequivalentes nach Typentheorie eintritt, stützt sich dieses meist auf die Volumverhältnisse der Verbindungen.

Nach der Radicaltheorie ist:

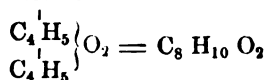


Nach der Typentheorie aber:

Alkohol



Aether

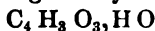


Da man Grund hat anzunehmen, dass das Aequivalentvolumen aller organischen Verbindungen = 4 Vol. sei, so rechtfertigt sich die Verdoppelung der Formel des Aethers unter anderen Gründen auch dadurch, dass das Aequivalentvolumen des Alkohols in der That = 4 Vol. ist, jenes des Aethers mit der Formel $\text{C}_4 \text{H}_5 \text{O}$ aber = 2 Vol. mit der Formel $\text{C}_8 \text{H}_{10} \text{O}_2$ aber natürlich auch = 4 Vol.

Aehnlich verhält es sich mit den wasserfreien einbasischen Säuren, z. B. der Essigsäure:

Nach der Radicaltheorie ist:

Essigsäurehydrat

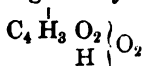


Essigsäureanhydrid

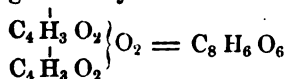


Nach der Typentheorie aber:

Essigsäurehydrat



Essigsäureanhydrid



In der neuesten Zeit hat man den Versuch gemacht, die Typen aus der Natur der Elemente selbst abzuleiten, indem man dabei von dem Satze ausging, dass die Zahl der mit einem Atom eines Elementes oder Radicals verbundenen Atome anderer Elemente oder Radicale abhängig sei von der „Basicität“ oder Verwandtschaftsgrösse der Bestandtheile.

Versuch, die Typen aus der Natur der Elemente abzuleiten.

Von diesem Gesichtspunkte aus zerfallen die Elemente in:

Ein- und mehratomige Elemente.

1. Einatomige, wie z. B. $\overset{|}{\text{H}}, \overset{|}{\text{Cl}}, \overset{|}{\text{Br}}, \overset{|}{\text{J}}, \overset{|}{\text{K}}$
2. Zweiatomige, „ „ $\overset{||}{\text{O}}, \overset{||}{\text{S}}, \overset{||}{\text{Se}}$
3. Dreiatomige, „ „ $\overset{|||}{\text{N}}, \overset{|||}{\text{P}}, \overset{|||}{\text{As}}$
4. Vieratomige, „ „ $\overset{||||}{\text{C}}$

Das heisst ein Atom $\overset{|}{\text{H}}, \overset{|}{\text{Cl}}, \overset{|}{\text{Br}}, \overset{|}{\text{J}}, \overset{|}{\text{K}}$ verbindet sich mit je einem Atom eines anderen einatomigen Elementes oder Radicals, ein Atom $\overset{||}{\text{O}}, \overset{||}{\text{S}}$ u. s. w. mit je zwei Atomen eines einatomigen Elementes oder Radicals, ein Atom $\overset{|||}{\text{N}}, \overset{|||}{\text{P}}, \overset{|||}{\text{As}}$ mit je drei Atomen eines einatomigen Elementes oder Radicals, ein Atom $\overset{||||}{\text{C}}$ mit je vier Atomen eines einatomigen Elementes oder Radicals.

Zum Beispiel:

1. $\overset{|}{\text{H}}\overset{|}{\text{H}}$ $\overset{|}{\text{H}}\overset{|}{\text{Br}}$ $\overset{|}{\text{H}}\overset{|}{\text{Cl}}$ $\overset{|}{\text{H}}\overset{|}{\text{J}}$
Wasserstoff Bromwasserstoff Chlorwasserstoff Jodwasserstoff

2.	$\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{H}_2}$ Wasser	$\overset{\overset{\text{S}}{\parallel}}{\text{H}_2}$ Schwefelwasserstoff	$\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{K}_2}$ Kaliumoxyd
3.	$\overset{\overset{\text{N}}{\parallel}}{\text{H}_3}$ Ammoniak	$\overset{\overset{\text{P}}{\parallel}}{\text{H}_3}$ Phosphorwasserstoff	$\overset{\overset{\text{As}}{\parallel}}{\text{Cl}_3}$ Chlorarsen
4.	$\overset{\overset{\text{C}}{\parallel}}{\text{H}_4}$ Sumpfgas	$\overset{\overset{\text{C}}{\parallel}}{\text{O}_2}$ Kohlensäure	$\overset{\overset{\text{C}}{\parallel}}{\text{O}} \overset{\overset{\text{Cl}}{\parallel}}{\text{Cl}_2}$ Carbonylchlorür
			$\overset{\overset{\text{C}}{\parallel}}{\text{N}} \overset{\overset{\text{H}}{\parallel}}{\text{H}}$ Cyanwasserstoff

Hieraus ergeben sich die Haupttypen:

I.	II.	III.
H O	O H_2	N H_3

Ferner die abgeleiteten:

H Cl	S H_2	P H_3
---------------	----------------	----------------

Durch Vereinigung mehrerer Moleküle der Typen entstehen die multiplen und die gemischten Typen:

$\left. \begin{array}{l} \text{H Cl} \\ \text{H Cl} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{H O} \\ \text{H O} \\ \text{H O} \\ \text{H} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{H Cl} \\ \text{H O} \\ \text{H} \end{array} \right\}$
---	---	--

Theorie
von
Kekulé.

Eine Vereinigung von mehreren Molekülen der Typen findet nur dann statt, wenn durch Eintritt eines mehratomigen Radicals an die Stelle von 2 oder 3 At.H eine Ursache des Zusammenhaltes stattfindet.

Ein zweiatomiges Radical kann zwei Moleküle der Typen zusammenhalten, z. B.:

Typus	Schwefelsäure	Typus	Carbamid
$\left. \begin{array}{l} \text{H O} \\ \text{H O} \\ \text{H O} \\ \text{H} \end{array} \right\}$	$\text{S} \overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{O}_2}$	$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_2$	$\text{C} \overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{O}} \left. \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_2$

Ein zweiatomiges Radical kann aber auch zwei H in einem Molekül des Typus ersetzen; z. B.:

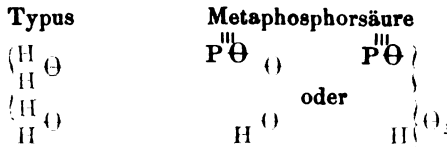
Typus	Schwefelsäureanhydrid
$\left. \begin{array}{l} \text{H O} \\ \text{H} \end{array} \right\}$	$\text{S} \overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{O}_2}$

Ein dreiatomiges Radical hält drei Moleküle der Typen zusammen:

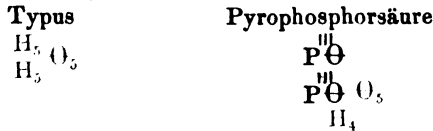
Typus	Phosphorsäure	Glycerin
$\left. \begin{array}{l} \text{H O} \\ \text{H O} \\ \text{H O} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{H O} \\ \text{H O} \\ \text{P} \overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{O}} \text{O} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{H O} \\ \text{H O} \\ \text{C}_3 \overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{H}_5} \text{O} \\ \text{H O} \end{array} \right\}$

oder was dasselbe ist $\text{P} \overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{O}} \left. \begin{array}{l} \text{O}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\}$ und $\text{C}_3 \overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{H}_5} \left. \begin{array}{l} \text{O}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\}$,

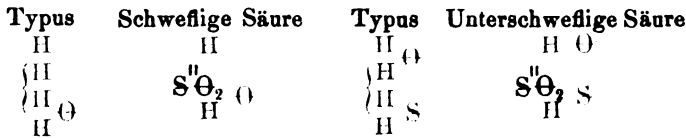
ein dreiatomiges Radical kann aber auch drei Atome H in 2 Molekülen ersetzen; z. B.:



Ein mehratomiges Radical kann endlich, indem es öfter in die Atomgruppe eintritt, eine grössere Anzahl von Molekülen der Typen vereinigen; z. B.:



In ähnlicher Weise können auch mehrere Moleküle verschiedener Typen durch mehratomige Radicale zusammengehalten werden; z. B.:



u. s. w.

Die Grundidee dieser Ansichten ist, dass durch Eintritt mehratomiger Radicale eine grössere Anzahl vorher getrennter Moleküle zu einem untheilbaren Molekül vereinigt werden kann.

Noch näher auf derartige theoretische Speculationen einzugehen, dürfte sich mit dem Zwecke dieses Lehrbuches kaum vereinbaren lassen. Doch müssen wir auf den in dieser Theorie ausgeprägten Unterschied von Atom und Molekül aufmerksam machen.

Unterschied von Atom und Molekül.

Atom nennt die Theorie die kleinste chemisch-untheilbare Menge eines Stoffes, die wir in Verbindungen annehmen;

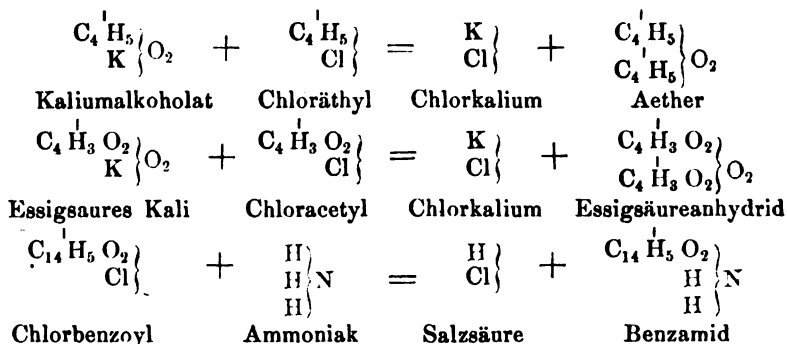
Molekül dagegen die geringste Menge von Substanz, welche im freien Zustande existiren kann, und die bei chemischen Metamorphosen in Wirkung tritt.

H repräsentirt ein Atom, HH ein Molekül Wasserstoff, H₂O₂ ein Molekül Wasser etc.

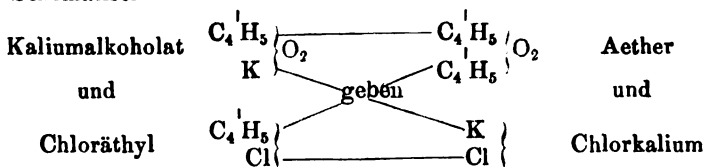
Die Typentheorie nach allen Seiten kritisch zu beleuchten, kann nicht die Aufgabe eines Elementarlehrbuches sein, für uns muss es genügen, darauf hinzuweisen, dass selbe, obgleich es ihr eben so wenig gelungen ist, wie der Radicaltheorie, alle organischen Verbindungen einzureihen, in der organischen Chemie von Tag zu Tag mehr Boden gewinnt.

Auf welche Weise sie den bei organischen Substanzen häufigsten Modus chemischer Wirkungen: die wechselseitige Zersetzung, anschaulich macht, zeigen nachstehende Beispiele:

Auffassung der wechselseitigen Zersetzung durch die Typentheorie.



Schematisch:

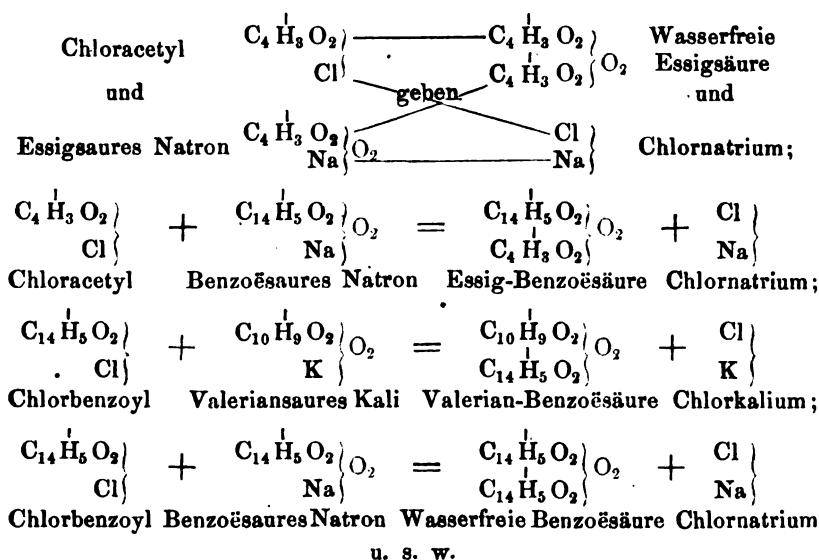


Theoretische und praktische Wichtigkeit der Typentheorie. Ammoniakbasen, Anhydride, gemischte Aether.

Man mag über die Berechtigung dieser Theorie zur Herrschaft denken wie man will, so lässt sich doch nicht läugnen, dass ihre Grundideen für die Entwicklung der organischen Chemie sich im hohen Grade fruchtbringend erwiesen haben. Die Entdeckung der sogenannten Ammoniakbasen gehört zu den wichtigsten der Neuzeit, und ist selbst der Grundstein für den Aufbau des Systems geworden, ebenso ist die Darstellung der wasserfreien Säuren, der gemischten Aether, sowie die künstliche Gewinnung gewisser organischer Verbindungen durch die Typentheorie ermöglicht worden.

Wenn das Essigsäurehydrat wirklich $\text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_2 \left. \begin{array}{l} | \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$, d. h. Wasser ist, in welchem 1 Aeq. H durch das einatomige Säureradical Acetyl: $\text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_2$ ersetzt ist, so kann aus dem Essigsäurehydrat durch blossen Austritt von Wasser die wasserfreie Essigsäure nicht gebildet werden, da dann das Essigsäurehydrat nur 1 Aeq. typischen oder ersetzbaren Wasserstoff enthält, somit nicht genug, um sich mit Sauerstoff zu $\text{H} \left. \begin{array}{l} | \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$ zu vereinigen. In der That gelang es bis dahin nicht, durch Austritt von Wasser aus dem Essigsäurehydrat wasserfreie Essigsäure darzustellen. Aber wenn es gelänge, so schloss man weiter, das vertretbare Aeq. H im Essigsäurehydrat durch das Säureradical $\text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_2$: Acetyl, zu ersetzen, so hätte man dann eine Verbindung die Essigsäure wäre, ohne vertretbaren Wasserstoff, somit keine Säure mehr, sondern ein Anhydrid: wasserfreie Essigsäure, und zwar zwei Atome zu einem Molekül vereinigt, d. h. mit einem doppelt so grossen Atomgewicht als bisher für die wasserfreie Essigsäure hypothetisch angenommen war. In-

dem man die Chlorverbindungen der einbasischen Säureradiale darstellen lernte, gewann man dadurch ein Mittel, eine derartige Vertretung des typischen Wasserstoffs in dem Essigsäurehydrat und anderen einbasischen Säurehydraten durch Säureradiale zu versuchen. Chloracetyl z. B. und essigsaures Natron konnte sich dann möglicher Weise zu Chlornatrium und Essigsäureanhydrid, d. h. zu Essigsäure, in der der typische Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist, umsetzen. Der Erfolg bestätigte die Voraussetzung, ja noch mehr, es zeigte sich, dass der typische Wasserstoff in einbasischen Säuren auch durch andere Säureradiale vertreten werden könne, wodurch die sogenannten gemischten wasserfreien organischen Säuren entstehen.

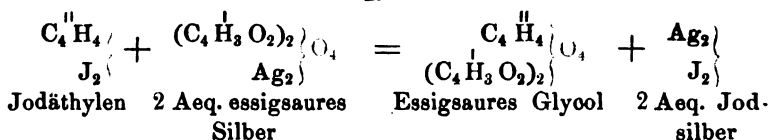


u. s. w.

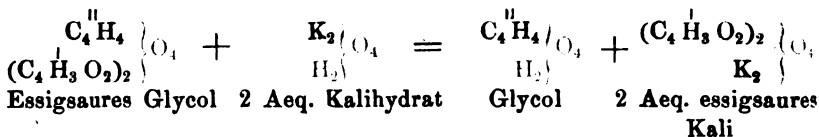
Der Alkohol $C_4 \overset{|}{H}_5 \overset{|}{H} \}$ O₂ kann betrachtet werden als Wasser, in welchem 1 Aeq. typischer Wasserstoff durch das einatomige Radical Aethyl $C_4 \overset{|}{H}_5$ ersetzt ist. Wäre es nun nicht möglich, fragte man sich, Alkohole darzustellen, die auf den Typus $\overset{|}{H}_2 \}$ O₄ bezogen werden müssen, und in welchen 2 Aeq. des typischen Wasserstoffs durch ein zweiatomiges Alkoholradical ersetzt wären? In dem Kohlenwasserstoffe $C_4 \overset{||}{H}_4 =$ Aethylen erkannte man ein zweiatomiges Radical, und es gelang, dasselbe in den Typus $\overset{|}{H}_2 \}$ O₄ einzuführen, und so einen mehratomigen Alkohol darzustellen: das Glycol. Die Reactionen, durch die dies gelang, sind nachstehende:

Mehr-
atomige
Alkohole.

I.

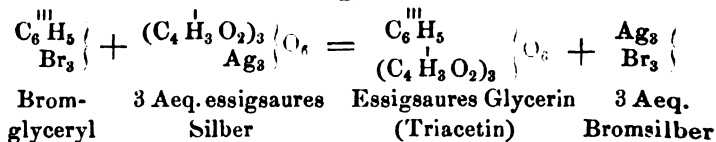


II.

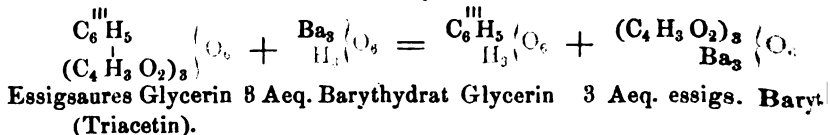


Das Glycerin oder Oelsüss, ein bei der Verseifung der Fette erhaltener, süß schmeckender neutraler Körper, dessen empirische Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ist, war seiner Constitution nach lange unbekannt, und die Versuche, aus seinem Verhalten eine rationelle Formel im Sinne der Radicaltheorie zu entwickeln, blieben ohne entscheidenden Erfolg. Nachdem die Typentheorie sich mehr und mehr ausgebildet hatte, und die mehratomigen Radicale angenommen waren, stellte man die Vermuthung auf, es könne das Glycerin ein dreiatomiger Alkohol sein, wie das Glycol ein zweiatomiger ist. Möglicherweise wäre die rationelle Formel des Glycerins vom Typus $\text{C}_6^{\text{III}}\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_6 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\}$ abzuleiten, indem im Typus 3 H durch das dreiatomige Radical $\text{C}_6^{\text{III}}\text{H}_5$, welches wir Glyceryl nennen wollen, ersetzt wäre, sonach $\text{C}_6^{\text{III}}\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_6 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\} = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Es gelang, die Bromverbindung dieses Radicals wirklich darzustellen: $\text{C}_6^{\text{III}}\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_6 \\ \text{Br}_3 \end{array} \right\}$, und damit war ein Ausgangspunkt für die künstliche Darstellung des Glycerins und für die Verificirung obiger rationaler Formel gewonnen. Von den betreffenden theoretischen Voraussetzungen ausgehend gelang es in der That, das Glycerin künstlich darzustellen, und zwar durch folgende Reactionen:

I.



II.



Laurent's Kerntheorie.

Diese Theorie hat nur mehr historisches Interesse; sie wurde nie allgemeiner angenommen, und ist gegenwärtig beinahe in Vergessenheit gerathen. Da sie aber in Gmelin's grossem Handbuche der organischen Chemie adoptirt wurde, so müssen wir hier ihre Hauptsätze wenigstens skizziren. Sie sind folgende:

1. Die organischen Verbindungen sind auf sogenannte Kerne zurückzuführen: Atomcomplexe von Kohlenstoff und Wasserstoff: Stammkerne, oder Atomcomplexe, in welchen der Wasserstoff durch andere Elemente oder Atomcomplexe vertreten ist: abgeleitete Kerne oder Nebenkerne. Hauptsätze
der Kern-
theorie
2. Indem die Stamm- oder Nebenkerne sich mit verschiedenen sich ausserhalb der Kerne anlagernden Stoffen vereinigen, entstehen zusammengesetztere Verbindungen.
3. Vertretung der Atome im Kern ändert den Typus der Verbindung nicht, was sich dagegen ausserhalb des Kerns anlagert, ändert die Fundamenteigenschaften der Verbindung völlig. Die ausserhalb des Kerns sich anlagernden Atome trennen sich auch leichter von der Verbindung, wie die Atome der Kerne.
4. Die Stamm- und Nebenkerne haben bestimmte mathematische Figuren als Vorbild, deren Form die Fundamenteigenschaften bedingt, und von der Qualität der Elemente unabhängig ist. Sie repräsentiren eine gleiche Aequivalentenzahl auf gleiche Weise geordneter Bestandtheile.

Stammkerne im Sinne der Kerntheorie sind z. B.:

$C_2 H_2$	$C_4 H_4$	$C_6 H_6$
Forme	Vine	Kryle

Nebenkerne im Sinne der Kerntheorie sind z. B.:

$C_2 H S$	$C_4 H Cl_3$	$C_6 N_4$
$C_2 H Cl$	$C_4 Cl_4$	

Verbindungen der Stammkerne z. B.:

$C_4 H_4, HO =$ Aether
$C_4 H_4, O_2 =$ Aldehyd

Verbindungen der abgeleiteten Kerne:

$C_4 H_2 O_2, O_6 =$ Oxalsäure
$C_4 H Cl_3, O_4 =$ Trichloressigsäure.

Man sieht leicht, dass die Kerne einige Familienähnlichkeit mit den Radicalen darbieten, und dass sich in der Kerntheorie die Lehre von der Substitution und von den Typen im Dumas'schen Sinne wieder spiegelt. Die Theorie gehörte einem Uebergangsstadium unserer Anschauungen über die Constitution organischer Verbindungen an, und kann gegenwärtig mehr wie historischen Werth nicht beanspruchen.

Geschichtliches zu den Theorien

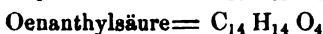
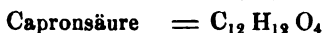
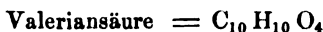
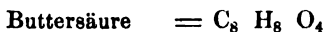
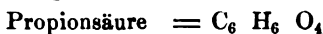
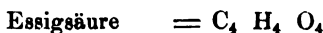
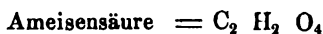
Geschichtliches zu den Theorien über Constitution organischer Verbindungen. — Als die eigentlichen Begründer der Radicaltheorie sind Liebig und Wöhler, sowie die Schulen dieser beiden berühmten Chemiker zu betrachten; wengleich lange vor ihnen schon Lavoisier und Berzelius den Gedanken ausgesprochen hatten, dass die organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale, die anorganischen dagegen einfache enthielten, so war es doch den obengenannten deutschen Chemikern und ihren zahlreichen Schülern vorbehalten, für die Existenz übertragbarer und sich den Elementen ähnlich verhaltender Atomcomplexe wissenschaftliche Beweise beizubringen. An der weiteren Ausbildung der Theorie durch Speculation und Experiment bethätigten sich insbesondere Frankland, Kolbe und Löwig. (Isolirung der Radicale, gepaarte Radicale, metallhaltige Radicale.)

Die Lehre von der Substitution, von Laurent und Dumas aufgestellt und durch zahlreiche Untersuchungen constatirt, führte zur Theorie der Typen von Dumas und zur Kerntheorie Laurent's. Die Begründer der Typentheorie in ihrer gegenwärtigen Gestalt sind Ch. Gerhardt und Williamson. Auf die Untersuchungen von W. A. Hofmann, A. Wurtz und ihre eigenen, sowie jene anderer namentlich französischer Chemiker fussend, sprachen sie den Grundgedanken der Theorie zuerst in bestimmter Weise aus, und führten ihn zu einem consequenten Systeme durch. Für die Verpflanzung desselben auf deutschen Boden sind namentlich einige jüngere Chemiker, wie Limpricht und Kekulé, thätig gewesen, von welchen letzterer dasselbe weiter auszubilden und tiefer zu begründen bemüht ist.

Homologe und heterologe Reihen.

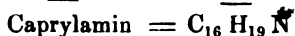
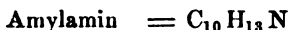
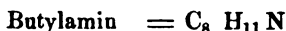
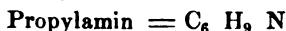
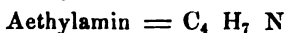
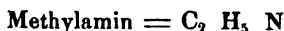
Homologie.

Viele organische Verbindungen, die ihrem chemischen Charakter nach sehr nahe verwandt sind, zeigen eine sehr bemerkenswerthe Analogie der Zusammensetzung. Sie lassen sich nämlich in Reihen bringen, deren einzelne Glieder sich in ihrer Zusammensetzung durch n mal C_2H_2 unterscheiden, und zwar in der Art, dass, von dem Anfangsgliede beginnend, jedes nachfolgende C_2H_2 mehr enthält. Eine derartige homologe Reihe bilden die einbasischen Säuren von der allgemeinen Formel $C_n H_n O_4$, nämlich:

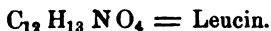
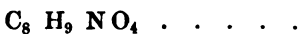
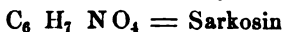
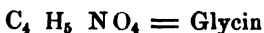


etc. etc.

Ferner die substituirten Ammoniake oder Ammoniakbasen:



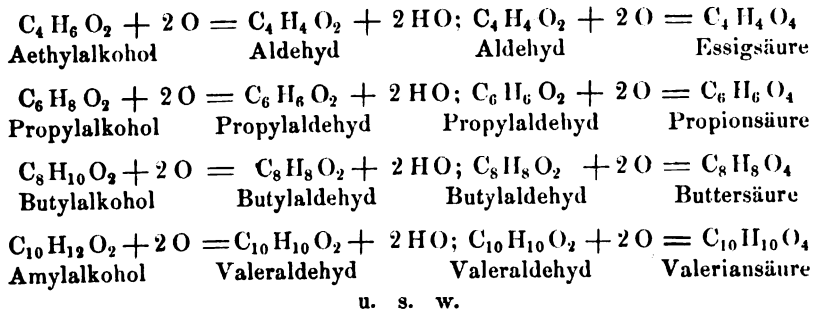
und viele andere. In gewissen Fällen zeigen diese Reihen Lücken, wie in nachstehender, wo die mit Punkten bezeichneten Glieder noch fehlen, d. h. noch nicht bekannt sind:



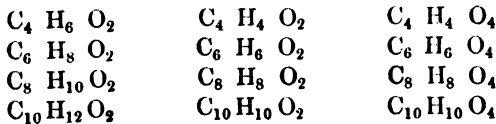
Homologen Reihen angehörende organische Verbindungen zeigen stets gleichen Typus und chemischen Charakter. Entweder sind die Glieder alle Säuren, oder alle Basen, oder Alkohole u. s. w. Auch in ihren besonderen Eigenschaften zeigen sie grosse Uebereinstimmung, die sich aber um so mehr abschwächt, je entfernter die Glieder von einander sind, während nebeneinander stehende Glieder sich so ähnlich verhalten, dass sie zuweilen, äusserlich genommen, sich kaum von einander unterscheiden lassen. So sind Ameisensäure und Essigsäure ausserordentlich ähnliche Säuren, dagegen lassen sich durch ihre Eigenschaften Ameisensäure und Stearinsäure, letztere eines der höheren Glieder der Reihe, kaum mehr als Glieder einer Reihe erkennen. Bei dieser homologen Reihe lässt sich die Regelmässigkeit in der Abschwächung der Eigenschaften mit Erhöhung des C_nH_n -Factors sehr gut verfolgen. Von der Ameisensäure, dem ersten Gliede, beginnend, nimmt mit jedem nachfolgenden Gliede die Löslichkeit in Wasser und die Sättigungscapacität ab, dagegen steigt der Siedepunkt (vergl. unten) und die Consistenz. Die niedrigeren Glieder der Reihe sind flüchtig, die höheren nicht flüchtig, die niedrigeren flüssig, die höheren fest, bei den letzteren steigt aber mit dem C_nH_n -Factor auch der Schmelzpunkt. Es zeigt sich sonach in der steigenden Differenz der Eigenschaften ein ähnliches Verhältniss wie bei den basischen Metalloxyden, vom Kali beginnend bis zur Thonerde. Während Kali und Natron, Strontian und Baryt, die nebeneinander stehenden Glieder einer natürlichen Reihe von Basen, die grösste Analogie zeigen, ist eine Aehnlichkeit zwischen Kali und Thonerde, den Endgliedern der Reihe, kaum mehr zu erkennen.

Die Glieder homologer Reihen geben analoge Zerstellungsproducte, die unter sich selbst wieder homolog sind.

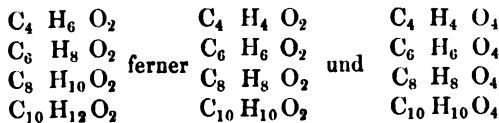
Die Uebereinstimmung in den Gliedern homologer Reihen gibt sich auch dadurch zu erkennen, dass sie, gleichen zersetzenden Einwirkungen ausgesetzt, analoge Zerstellungsproducte geben, die selbst wieder unter sich homolog sind:



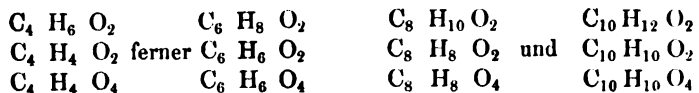
Aus den Alkoholen entstehen also analoge Zerstellungsproducte: Aldehyde und Säuren, die unter sich ebenfalls wieder homolog sind. Die Alkohole, Aldehyde und obigen Säuren sind in ihrer gegenseitigen Beziehung nicht homolog, es sind Substanzen, die durch chemische Metamorphosen auseinander erzeugt werden; indem man derartige Substanzen in eine Reihe zusammenfasst, erhält man die sogenannten heterologen oder genetischen Reihen. In nachstehendem Schema:



sind



homolog, dagegen:



heterolog.

Wir werden weiter unten die hohe Bedeutung der Classification der organischen Verbindungen nach homologen und heterologen Reihen näher besprechen.

Physikalische Verhältnisse organischer Verbindungen.

a. Siedepunktsgesetzmäßigkeiten homologer Verbindungen. Siedepunktsgesetzmäßigkeiten homologer Verbindungen.

Bei flüssigen und flüchtigen organischen Verbindungen hat man die Beobachtung gemacht, dass ihre Siedepunkte in einer bestimmten und einfachen Beziehung zu ihrer Zusammensetzung stehen, so zwar, dass die Siedepunktsgesetzmäßigkeiten den Zusammensetzungsdifferenzen proportional sind. Namentlich beobachtet man dies bei homologen Reihen.

Bei diesen hat sich das Gesetz herausgestellt, dass eine Zusammensetzungsdifferenz von C_2H_2 einer Siedepunktsgesetzmäßigkeit von 19° entspricht.

So z. B.

Ameisensäure	$C_2 H_2 O_4$	siedet bei	$99^\circ C.$	}	Diff. $19^\circ C.$
Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$	" "	118°		
Propionsäure	$C_6 H_6 O_4$	" "	137°		
Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$	" "	156°		
Valeriansäure	$C_{10} H_{10} O_4$	" "	175°		

ferner

Methylalkohol	$C_2 H_4 O_2$	" "	$59^\circ C.$	}	Diff. $19^\circ C.$
Aethylalkohol	$C_4 H_6 O_2$	" "	78°		
Propylalkohol	$C_6 H_8 O_2$	" "	97°		
Butylalkohol	$C_8 H_{10} O_2$	" "	116°		
Amylalkohol	$C_{10} H_{12} O_2$	" "	135°		

Es gilt dies Gesetz aber nur für wirklich homologe Reihen, für Verbindungen von demselben Typus.

Essigsäure, $C_4H_4O_4$, und essigsäures Methyl, $C_6H_6O_4$, unterscheiden sich ebenfalls in ihrer Zusammensetzung durch C_2H_2 , sie gehören aber einem verschiedenen Typus an, und es findet sich daher auch die Siedepunktsgesetzmäßigkeit bei ihnen nicht. Die Essigsäure siedet bei $118^\circ C.$, das essigsäure Methyl bei $55^\circ C.$, die Siedepunktsgesetzmäßigkeit beträgt daher hier nicht 19° sondern 63° . Dagegen bei den wirklich homologen Körpern:

Essigsäures Methyl	$C_6 H_6 O_4$	siedet bei	$55^\circ C.$	}	Diff. $19^\circ C.$
Essigsäures Aethyl	$C_8 H_8 O_4$	" "	74°		

zeigt sich die Regelmäßigkeit wieder.

b. Volumenverhältnisse organischer Verbindungen.

Unter spezifischem Volumen oder Aequivalentvolumen (vergl. Bd. I, S. 572) verstehen wir die relativen Räume, welche äqui- Volumenverhältnisse organischer Verbindungen.

valente Gewichtsmengen verschiedener Körper in Gas- oder Dampf-
gestalt erfüllen. Man erhält für diese relativen Räume einen Ausdruck,
indem man mit dem specifischen Gewichte des Gases oder Dampfes in
das Aequivalentgewicht dividirt. Der Quotient ist das specifische Vo-
lumen. Er zeigt das Verhältniss der Volumina äquivalenter Gewichts-
mengen verschiedener Körper an. Auf diese Weise ergibt sich das speci-
fische Volumen nachstehender Elemente und Verbindungen wie folgt:

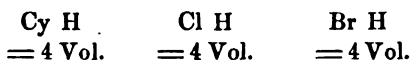
Substanz	Formel	Aequivalent- gewicht	Specifisches Gewicht Atm. L = 1	Relative Raumerfü- lung oder specif. Vol.
Sauerstoff	O	8	1,108	7,22
Wasserstoff	H	1	0,0698	14,44
Stickstoff	N	14	0,969	14,44
Chlor	Cl	85,5	2,458	14,44
Chlorwasserstoff . .	H Cl	36,5	1,246	28,88
Ammoniak	N H ₃	17	0,589	28,88
Chloräthyl	C ₂ H ₅ Cl	64,5	2,233	28,88
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	60	2,078	28,88
Cyanwasserstoff . .	C ₂ N H	27	0,935	28,88
Valeriansaures Aethyl	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	180	4,501	28,88

Man sieht auf den ersten Blick, dass der Raum, welchen 1 Aeq. H einnimmt, genau doppelt so gross ist, wie der von 1 Aeq. O erfüllte ($14,44 : 7,22 = 2 : 1$), dass ferner der Raum, welchen je 1 Aequivalent der in obiger Tabelle angeführten organischen Verbindungen erfüllt, viermal so gross ist, wie der von 1 Aeq. Sauerstoff erfüllte ($7,22 \times 4 = 28,88$). Gehen wir von dem Volumen des Sauerstoffs als Einheit aus, setzen wir das Aequivalentvolumen des Sauerstoffs = 1, so ist das obige organische Verbindungen = 4. So wie obige organische Verbindungen verhalten sich alle flüchtigen organischen Verbindungen, alle haben ein gleiches Aequivalentvolumen, welches viermal so gross ist, wie das des Sauerstoffs. Da aber die Atom- oder Aequivalentgewichte organischer Substanzen sehr verschieden sind, so folgt, dass das Volumen organischer Verbindungen von ihrem Aequivalentgewichte unabhängig ist.

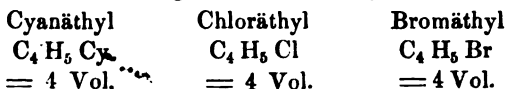
Wir müssen ferner annehmen, dass, wenn organische Radicale Elemente in Verbindungen ersetzen, sie dieselben auch nach bestimmten Raumverhältnissen vertreten, dass sie in der Verbindung denselben Raum einnehmen, den früher das Element eingenommen hat.

Der Raum, welchen 1 Aeq. Cyan in der Cyanwasserstoffsäure einnimmt, ist äquivalent demjenigen, welchen 1 Aeq. Cl in der Chlor-

wasserstoffsäure, 1 Aeq. Brom in der Bromwasserstoffsäure einnimmt, denn

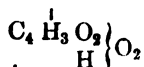


Ein Aequivalent nachfolgender Verbindungen



nimmt denselben Raum ein, wie die Wasserstoffverbindungen des Cyans, Chlors u. s. w., wir müssen daher annehmen, dass der Raum, welchen das organische Radical in diesen Verbindungen erfüllt, derselbe ist, welchen der Wasserstoff in den Wasserstoffsäuren einnimmt.

Ebenso ist es mit den Substitutionsproducten. Wenn in der Essigsäure der Wasserstoff durch Chlor vertreten wird, so ändert sich das Volumen der Verbindung nicht. Wenn in dieser Säure nach der typischen Formel



H durch Acetyl $C_4 H_3 O_2$ vertreten wird und das Essigsäureanhydrid entsteht, so bleibt das Volumen dasselbe.

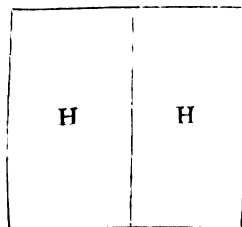
Hieraus ergibt sich, dass die Radicale sich nicht nur gewichtlich vertreten können, sondern dass sie auch einen äquivalenten Raum einnehmen, wie die Radicale oder Elemente, welche sie vertreten, z. B. der Wasserstoff, indem das Volumen der Verbindung sich nicht ändert mit dem durch das eintretende Radical veränderten Atomgewicht.

Einatomige Radicale sind also nicht allein solche, welche 1 Aeq. H gewichtlich äquivalent sind, sondern es sind auch solche, welche in der Verbindung denselben Raum einnehmen, wie das eine Aequivalent Wasserstoff, welches sie ersetzt haben.

Zweiatomige Radicale sind äquivalent 2 H, aber auch räumlich äquivalent 2 H u. s. w.

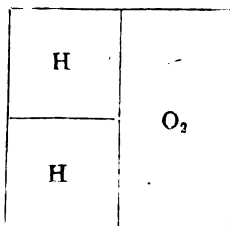
Mit Rücksicht auf die Typentheorie lässt sich dies durch nachstehende schematische Zeichnungen anschaulich machen:

Wasserstoff



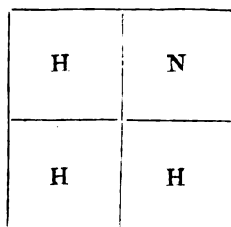
= 4 Vol.

Wasser

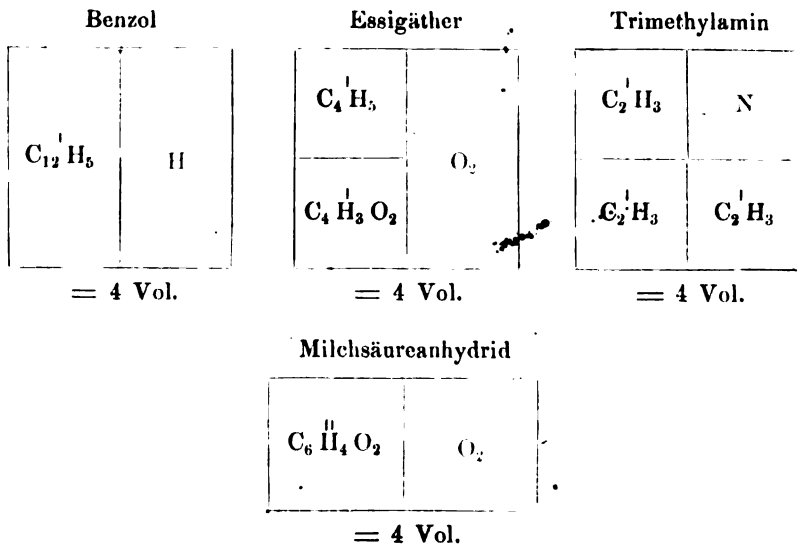


= 4 Vol.

Ammoniak



= 4 Vol.



Das Volumen einer organischen Verbindung in Gasform ist nicht gleich der Summe der Volumina der darin enthaltenen Bestandtheile, es findet vielmehr Condensation in einem einfachen Verhältniss statt, und zwar stellt sich das Gesetz heraus:

1. Aequivalente Mengen organischer Verbindungen erfüllen gleiche Räume, und der Raum, welchen 1 Aequivalent einer organischen Verbindung erfüllt, ist viermal so gross, wie der von 1 Aeq. O erfüllte.
2. Die Radicale vertreten Elemente oder andere Radicale in organischen Verbindungen nicht allein gewichtlich, sondern auch räumlich.

Bei der Feststellung der specifischen Volumina organischer Verbindungen hat sich ferner ergeben, dass das specifische Volumen des Sauerstoffs ein verschiedenes ist, je nachdem er sich innerhalb oder ausserhalb des Radicals befindet, mit anderen Worten, je nachdem er typisch ist oder nicht. Innerhalb eines Radicals hat nämlich der Sauerstoff das specifische Volumen 6,1, ausserhalb desselben 3,9.

Schreiben wir die Formel der Essigsäure typisch $C_4^I H_3 O_2 \left. \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O_2$, so sind in der Essigsäure 2 Aeq. O innerhalb, und ebenso viele Aequivalente ausserhalb des Radicals. In der That zeigen in der Essigsäure 2 Aeq. O das specifische Volumen 6,1 und zwei das specifische Volumen 3,9.

Schreiben wir das Essigsäureanhydrid $C_4^I H_3 O_2 \left. \begin{matrix} \\ C_4^I H_3 O_2 \end{matrix} \right\} O_2$, so wären darin 2 O mit dem specifischen Volum 3,9, und 4 O mit dem specifischen Volumen 6,1, womit ebenfalls das Resultat der Untersuchung stimmt.

Die Radicale vertreten Elemente oder andere Radicale nicht allein gewichtlich, sondern auch räumlich. Verschiedenes specifisches Volumen des Sauerstoffs in organischen Verbindungen, je nachdem er sich ausserhalb oder innerhalb des Radicals befindet.

Hieraus geht also hervor, dass das Radical der Essigsäure nicht $C_4 H_3$ sein kann, denn dann wären 4 O ausserhalb des Radicals, und dass das Essigsäureanhydrid aus demselben Grunde nicht $C_4 H_3 O_3$ sein kann.

Das specifische Volumen des Sauerstoffs organischer Verbindungen gibt demnach eine Controle für ihre Formel und ist eine Stütze der Theorie der Typen in diesen und anderen Fällen.

c. Verhalten der organischen Verbindungen gegen den polarisirten Lichtstrahl.

Gewisse organische Verbindungen haben in Lösung die Eigenschaft, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen. Lässt man nämlich den polarisirten Lichtstrahl durch diese Lösungen gehen, die man in Glasröhren zwischen die beiden Spiegel des Polarisationsapparates eingeschaltet hat, so erscheint im Zerlegungsspiegel ein lebhaft gefärbtes Bild, dessen Farbe sich ändert, wenn dieser Spiegel gedreht wird. Je nachdem man ihn nach rechts oder nach links drehen muss, damit die Farben in der Ordnung roth, orange, gelb, grün, blau, violett auf einander folgen, bezeichnet man die Lösungen als die Polarisationsebene nach rechts oder nach links drehend.

Es ist bemerkenswerth, dass bis nun das Drehungsvermögen nur bei solchen organischen Verbindungen beobachtet wurde, die durch den Lebensprocess erzeugt sind, oder die wenigstens aus Verbindungen dieses Ursprungs entstanden sind.

Die Krystalle einiger sehr ähnlicher organischer Substanzen sind verschieden durch die Lage gewisser hemiedrischer Flächen, welche bei den Krystallen der einen Verbindung an der rechten, bei denen der andern an der linken Seite liegen, so dass die Form der einen das genaue Spiegelbild der andern ist. Die Lösungen solcher Krystalle verhalten sich gewöhnlich gegen polarisirtes Licht entgegengesetzt. Die rechts hemiedrischen drehen die Polarisationsebene nach rechts, die links hemiedrischen nach links.

Allgemeine Eigenschaften organischer Verbindungen.

Die organischen Verbindungen sind fest, tropfbarflüssig oder gasförmig. Die festen sind krystallisirbar oder amorph.

Das specifische Gewicht flüssiger und fester organischer Verbindungen liegt zwischen 0,62 — 2,33.

Die organischen Verbindungen sind geschmack- und geruchlos, oder besitzen ausgesprochenen Geschmack und charakteristische Gerüche. Ihrem allgemeinen chemischen Charakter nach sind sie Säuren, Basen oder indifferent. Viele sind flüchtig, andere nichtflüchtig, alle brennbar.

Die Hauptlösungsmittel für organische Stoffe sind Wasser, Alkohol und Aether.

Allgemeine
Eigenschaften
organischer
Verbindungen.

Gesetzmässigkeiten in der Einwirkung chemisch wirksamer Stoffe auf organische Verbindungen.

Bei den Zersetzungen und Metamorphosen organischer Verbindungen durch die Einwirkung anderer Stoffe beobachtet man, dass dabei häufig gewisse Reste unangegriffen bleiben, die sich auch insofern als inniger gebunden erweisen, als sie sich in andere Verbindungen übertragen lassen. Diese Reste sind die organischen Radicale, und ihr Unangegriffenbleiben zeigt, dass in ihnen die Elemente zu inniger gebundenen Atomcomplexen vereinigt sind. Allein es ist dabei wohl zu berücksichtigen, dass es von der Energie der Einwirkung abhängt, wie weit die Immunität der Radicale bewahrt bleibt. Es werden nämlich die Radicale nicht selten auch selbst angegriffen, es wird ihnen z. B. durch einwirkenden Sauerstoff Wasserstoff entzogen, sie werden dadurch in wasserstoffärmere Radicale übergeführt, u. s. w.

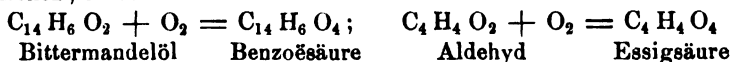
Die Einwirkung zersetzender Agentien bietet übrigens bei den organischen Verbindungen gewisse Gesetzmässigkeiten dar, deren wesentliche wir nun folgen lassen.

Einwirkung des Sauerstoffs.

Einwirkung des Sauerstoffs.

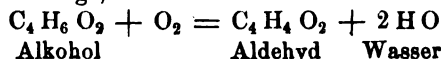
Die Wirkung des Sauerstoffs auf organische Verbindungen ist natürlich eine oxydirende. Sie erfolgt aber mit verschiedener Energie und unter verschiedenen Modalitäten.

1. Manche organische Substanzen oxydiren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie der atmosphärischen Luft den Sauerstoff entziehen; z. B.:



Diese Oxydation wird zuweilen durch die Gegenwart dritter Körper, die als Sauerstoff-Ueberträger wirken, sehr begünstigt. Ein solcher Körper ist das Platinschwarz.

2. Die Oxydation der organischen Verbindung erfolgt erst bei höherer Temperatur, oder sie ist eine indirecte. Der einwirkende Sauerstoff entzieht der organischen Verbindung Wasserstoff, mit welchem er sich zu Wasser vereinigt; z. B.:



3. Aehnlich wie der freie Sauerstoff wirkt der in den Superoxyden, der Chromsäure und den Oxyden der schweren Metalle gebundene.

der Superoxyde, der Chromsäure, der Oxyde der schweren Metalle,

Die Chromsäure wirkt auf viele organische Verbindungen so energisch oxydirend ein, dass sie sich entzünden und verbrennen. In wässriger Lösung wirkt die Chromsäure weniger heftig ein, ebenso wenn man statt reiner Chromsäure ein Gemisch von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure anwendet.

Es tritt dabei der Fall ein, dass die organische Verbindung einfach Sauerstoff aufnimmt, oder dass ihr unter Bildung von Wasser Wasserstoff entzogen wird. Häufig wird aber auch ein Theil des Kohlenstoffs derselben oxydirt und in Kohlensäure verwandelt. Die Chromsäure geht dabei in Chromoxyd über.

Aehnlich wie die Chromsäure wirkt die Chlorsäure. Ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure wirkt lebhaft oxydirend, zugleich aber durch das Freiwerden des Chlors wie Chlorgas.

Die Oxyde der schweren Metalle, besonders die Superoxyde, geben ebenfalls unter Umständen ihren Sauerstoff leicht an organische Verbindungen ab, indem sie dabei in niedrigere Oxyde oder in regulinische Metalle übergehen. Beim blossen Zusammenreiben mit trockenem Bleisuperoxyd verbrennen manche organische Verbindungen, wie z. B. Weinsäure. Aehnlich wie reine Superoxyde wirken Gemische von Superoxyden mit Schwefelsäure, z. B. Mangansuperoxyd und Schwefelsäure.

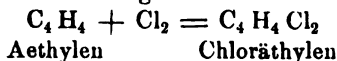
Auch Kupferoxyd wirkt unter Umständen oxydirend auf die Lösungen organischer Substanzen, namentlich bei Gegenwart von freiem Alkali. Das Oxyd wird dabei zu Oxydul reducirt. Wenn man organische Substanzen mit Kupferoxyd glüht, so verbrennen sie vollständig. Sämmtlicher Kohlenstoff wird zu Kohlensäure, sämmtlicher Wasserstoff zu Wasser oxydirt. Auf diesem Verhalten beruht das Princip der organischen Elementaranalyse.

4. Ozonsauerstoff wirkt auf viele organische Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur ein, auf die gewöhnlicher Sauerstoff bei dieser Temperatur keine Einwirkung zeigt. Die Art der Wirkung ist häufig der der Superoxyde analog. des Ozon-sauerstoffs.

Einwirkung des Chlors, Broms und Jods.

Die Modalitäten der Einwirkung sind folgende:

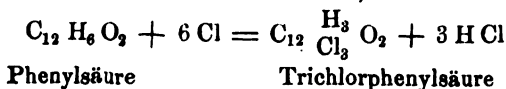
1. Es findet einfacher Eintritt des Chlors statt: directe Addition desselben zu dem Molekül der organischen Verbindung; z. B.:

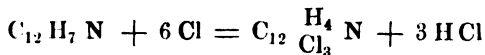


Einwirkung von Chlor, Brom und Jod.

2. Das Chlor entzieht der organischen Verbindung einen Theil ihres Wasserstoffs, damit Chlorwasserstoffsäure bildend, welche entweicht, und die als Chlorwasserstoffsäure ausgetretenen Wasserstoffatome werden durch ebensoviele Chloratome ersetzt (Substitution).

Ist die organische Verbindung eine Säure, so ist das Substitutionsproduct ebenfalls eine Säure, und zwar eine stärkere; ist sie eine Base, so ist das Substitutionsproduct eine Base, aber eine um so schwächere, je mehr H-Atome durch Cl-Atome ersetzt sind; z. B.:

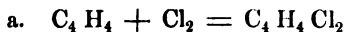




Phenylamin

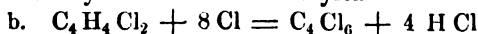
Trichlorphenylamin

3. Es finden die unter 1 und 2 beschriebenen Einwirkungen nach einander statt.



Aethylen

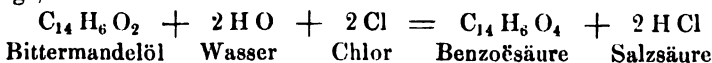
Chloräthylen



Chloräthylen

Chlorkohlenstoff

4. Das Chlor wirkt auf organische Verbindungen bei Gegenwart von Wasser indirect oxydirend. Es wird dabei Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff in die organische Verbindung eintritt, während der Wasserstoff des Wassers sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt; z. B.:



Bittermandelöl

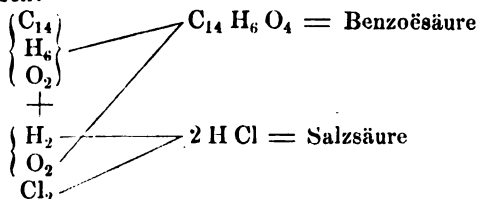
Wasser

Chlor

Benzoësäure

Salzsäure

Schematisch:



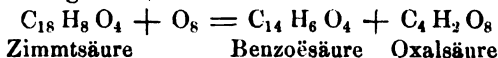
Das Bleichen organischer Stoffe durch Chlor ist zum Theil ebenfalls auf die Einwirkung des Chlors im letzteren Sinne zurückzuführen.

Analog dem Chlor wirken Brom und Jod auf organische Verbindungen ein.

Einwirkung der Salpetersäure.

Einwirkung von Salpetersäure.

1. Die Salpetersäure wirkt energisch oxydirend, wobei sie selbst zu NO_3 , NO_2 , oder wohl auch gänzlich zu N reducirt wird, der entweicht oder mit einem Theil des Kohlenstoffs Cyan bildet (s. Bildungsweisen des Cyans, weiter unten). Der Sauerstoff tritt entweder geradezu in die organische Verbindung ein, oder er oxydirt einen Theil des Wasserstoffs zu Wasser, oder es findet beides gleichzeitig statt. Ein Theil des Kohlenstoffs der organischen Verbindung wird nicht selten in Oxalsäure oder Kohlensäure übergeführt; z. B.:



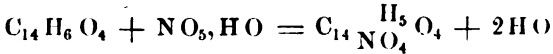
Zimmtsäure

Benzoësäure Oxalsäure

2. Bei niedriger Temperatur wirkt Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure auf gewisse organische Verbindungen derart ein, dass 1 Aeq. Salpetersäure 1 Aeq. Sauerstoff abgibt, welches mit 1 Aeq. Wasserstoff der organischen Verbindung Wasser bildet, während die so erzeugte Untersalpetersäure für das ausgeschiedene Aequivalent Was-

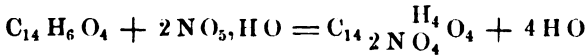
Einwirkung chemischer Agentien auf organische Verbindungen. 61

serstoff in die organische Verbindung eintritt. Es findet also Substitution eines Aequivalents Wasserstoff durch 1 Aeq. Untersalpetersäure oder Nitroyl statt:



Benzoëssäure Salpetersäure Nitrobenzoëssäure

Bei Anwendung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure findet noch leichter diese Substitution statt, und es werden dann nicht selten mehr wie 1, 2, 3 und mehr Aequivalente Wasserstoff durch Untersalpetersäure substituirt:



Benzoëssäure Salpetersäure Binitrobenzoëssäure.

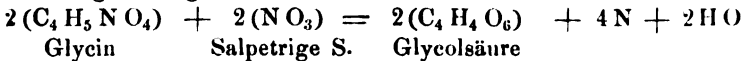
Derartige Substitutionsproducte werden Nitroverbindungen genannt. Sie besitzen meistens den Charakter der Verbindung, aus der sie entstanden sind. Säure bleibt Säure, Base Base, indifferente Stoffe bleiben indifferent. Nitroverbindungen. Allgemeiner Charakter derselben.

Die meisten Nitroverbindungen verpuffen beim Erhitzen mehr oder weniger heftig; einige sind stark gelb gefärbt. Die Schiessbaumwolle liefert ein Beispiel einer stark verpuffenden Nitroverbindung.

Einwirkung der salpetrigen Säure.

Die salpetrige Säure wirkt im Allgemeinen heftig oxydirend. In vielen Fällen gestaltet sich ihre Wirkung wie folgt: Einwirkung der salpetrigen Säure.

1 Aeq. Wasserstoff wird durch 1 Aeq. O der salpetrigen Säure zu Wasser oxydirt, 2 Aeq. O treten in die organische Verbindung, und N entweicht gasförmig; z. B:

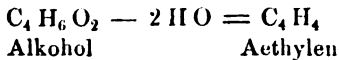


Man sieht, dass aller Stickstoff, auch der der stickstoffhaltigen organischen Verbindung, in solchen Fällen entweicht. Die so gebildeten Producte sind Säuren.

Einwirkung der Schwefelsäure.

Die Wirkung der Schwefelsäure ist je nachdem sie mehr oder weniger concentrirt oder als Anhydrid in Anwendung kommt, sehr verschieden. Die häufigsten Fälle sind folgende: der Schwefelsäure.

1. Sie entzieht den organischen Verbindungen Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten, die zu Wasser zusammentreten und von der Säure aufgenommen werden:

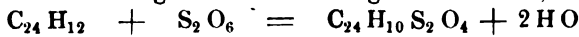


2. Die Einwirkung ist, namentlich bei höherer Temperatur tritt dieser Fall ein, eine tiefergehende, es tritt Schwärzung und Verkohlung

der organischen Substanz ein, ein Theil der Schwefelsäure wird reducirt und entweicht als schweflige Säure, während Kohlensäure, Kohlenoxyd und viele andere Producte gebildet werden.

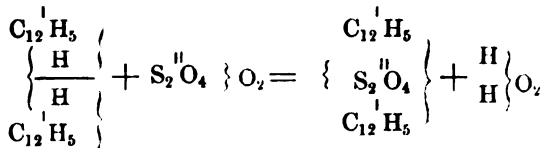
Einwirkung des Schwefelsäureanhydrids.

3. Wasserfreie Schwefelsäure, oder Schwefelsäureanhydrid, wirkt auf gewisse organische Substanzen in der Art ein, dass ein Theil des Sauerstoffs mit Wasserstoff der organischen Substanz Wasser bildet, während der Rest in die organische Verbindung selbst eintritt; z. B.:



2. Aeq. Benzol Schwefelsäure- Sulfobenzid
anhydrid

Typisch kann dieser Vorgang in nachstehender Weise ausgedrückt werden:



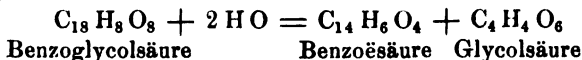
Mit Worten: das zweiatomige Radical S_2O_4 tritt an die Stelle von 2 H zweier Typen HH, und hält die zwei Moleküle derselben zu einem Ganzen: hier zum Sulfobenzid, vereinigt.

der verdünnten Schwefelsäure.

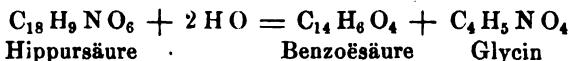
4. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt zuweilen sogenannte Spaltung organischer Verbindungen, d. h. ein einfaches Zerfallen derselben in einfachere Atomcomplexe, wobei gewöhnlich die Elemente des Wassers aufgenommen werden, ohne dass aber im Uebrigen die Schwefelsäure als solche sich an der Zersetzung beteiligt. So zerfällt z. B. Salicin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geradeauf in Saliretin und Traubenzucker:



Benzoglycolsäure unter Aufnahme von Wasser in Benzoësäure und Glycolsäure:



Hippursäure zerfällt unter gleichen Bedingungen in Benzoësäure und Glycin:



5. Verdünnte Schwefelsäure veranlasst organische Verbindungen Wasser abzugeben oder solches aufzunehmen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure z. B. nimmt Stärke: $C_{12}H_{10}O_{10}$, 2 Aeq. HO auf und verwandelt sich in Traubenzucker: $C_{12}H_{12}O_{12}$. Chloisäure dagegen: $C_{48}H_{40}O_{10}$, verliert beim Kochen mit Schwefelsäure 4 Aeq. HO und geht in Dyslysin: $C_{48}H_{36}O_6$, über.

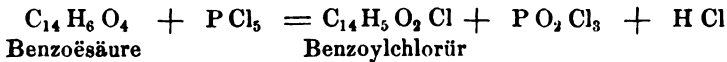
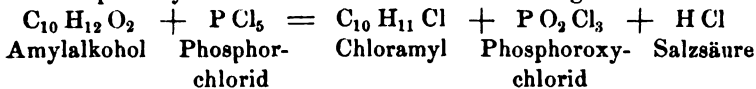
Einwirkung der Phosphorsäure.

Die verdünnte Phosphorsäure und die Phosphorsäurehydrate wirken auf organische Verbindungen der verdünnten Schwefelsäure ganz analog ein. Einwirkung der Phosphorsäure,

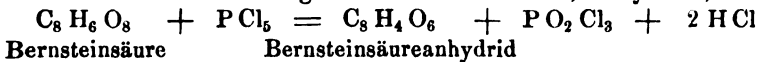
Das Phosphorsäureanhydrid wirkt ähnlich dem Schwefelsäureanhydrid, und zwar vorzugsweise Wasser entziehend. Bernsteinsäure geht dadurch in Bernsteinsäureanhydrid, Alkohol in Aethylen über, u. s. w. Die Ammoniaksalze organischer Säuren verwandeln sich in die entsprechenden Nitrile (s. diese weiter unten).

Einwirkung des Phosphorchlorids.

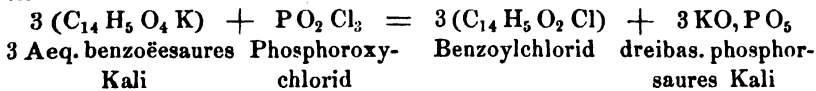
Das Phosphorchlorid: PCl_5 , wirkt auf manche organische Verbindungen in sehr bemerkenswerther Weise ein; es treten nämlich unter seiner Einwirkung aus der sauerstoffhaltigen Verbindung 2 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasserstoff aus, und 1 Aeq. Chlor in selbe ein; es wird dabei Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoffsäure gebildet: des Phosphorchlorids.



In anderen Fällen erzeugt es wasserfreie Säuren, Anhydride; z. B.:

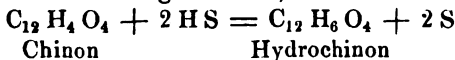


Aehnlich wie das Phosphorchlorid wirkt das Phosphoroxychlorid. Es erzeugt Chlorverbindungen der Säureradicale, oder unter Umständen wasserfreie Säuren: des Phosphoroxychlorids.



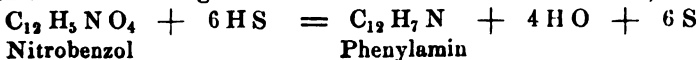
Einwirkung des Schwefelwasserstoffs.

1. Es wird der Wasserstoff in die organische Verbindung aufgenommen und der Schwefel ausgeschieden; z. B.:



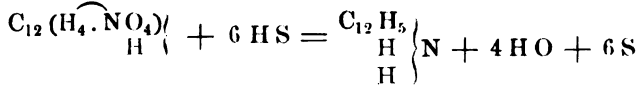
Einwirkung des Schwefelwasserstoffs.

2. Nitroverbindungen werden durch Schwefelwasserstoff häufig in der Weise zersetzt, dass 4 Aeq. O der Nitroverbindung mit 4 Aeq. H des Schwefelwasserstoffs Wasser bilden, 2 Aeq. H des letzteren in die organische Verbindung eintreten und sich Schwefel abscheidet; z. B.:



Die eigentümliche Zersetzung der Nitroverbindungen durch Schwefelwasserstoff bietet einen Weg zur Darstellung künstlicher organischer Basen.

Typisch geschrieben:

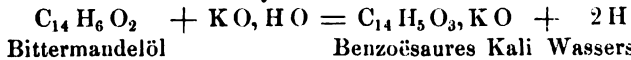
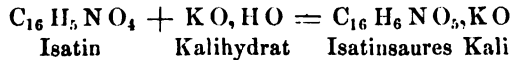


Diese eigentümliche Zersetzung der Nitroverbindungen ist deshalb besonders interessant, weil sie einen Weg darbietet, um aus Nitroverbindungen eine Reihe künstlicher organischer Basen darzustellen.

Einwirkung der caustischen Alkalien.

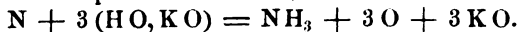
Einwirkung der caustischen Alkalien.

1. Die caustischen Alkalien bewirken Oxydation organischer Verbindungen und führen dieselben häufig in Säuren über, mit denen sie sich verbinden; z. B.:



2. Die caustischen Alkalien bewirken Spaltungen organischer Verbindungen, ähnlich der Schwefelsäure.

3. Stickstoffhaltige organische Verbindungen mit den Hydraten der caustischen Alkalien gegliht zersetzen sich in der Weise, dass der Stickstoff derselben in Ammoniak, der Kohlenstoff in Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe, der Wasserstoff in Wasser verwandelt wird. Es wird dabei das Hydratwasser der Alkalien zerlegt, der Wasserstoff verbindet sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak, mit einem Theil des Kohlenstoffs ferner zu Kohlenwasserstoffen, wenn die Alkalien im Ueberschusse einwirken, der Sauerstoff dagegen mit Kohlenstoff zu Kohlensäure, und mit dem Wasserstoff zu Wasser. Bei gehörigem Verhältniss der Alkalien wird auf diese Weise sämmtlicher Stickstoff der organischen Substanz in Ammoniak verwandelt. Es müssen aber dann auf je 1 Aeq. Stickstoff der organischen Verbindung mindestens 3 Aeq. Kalihydrat oder Alkalihydrat überhaupt vorhanden sein, denn:

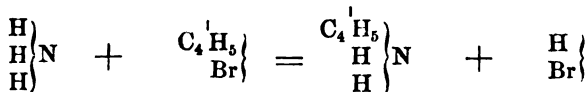


Hierauf gründet sich eine Methode der quantitativen Stickstoffbestimmung.

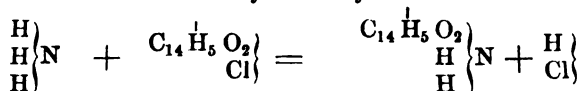
Einwirkung des Ammoniaks.

Einwirkung des Ammoniaks.

Die merkwürdigste Einwirkung des Ammoniaks auf organische Verbindungen ist die bereits bei der Begründung der Typentheorie erwähnte. Die Chlor-, Jod- und Bromverbindungen organischer Radicale setzen sich nämlich durch Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak durch die organischen Radicale in sogenannte substituirte Ammoniake und eine Wasserstoffsäure um. Die so erzeugten Verbindungen sind Basen oder Amide: z. B.:

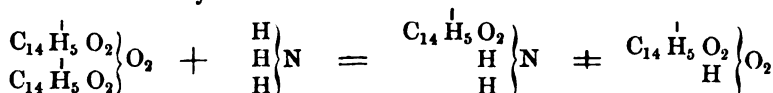


Ammoniak Bromäthyl Aethylamin Bromwasserstoffsäure



Ammoniak Chlorbenzoyl Benzamid Salzsäure.

Wasserfreie organische Säuren mit Ammoniak behandelt geben Amide und Säurehydrate:



Benzoësäure Ammoniak Benzamid Benzoësäure.
anhydrid

Einwirkung der Wärme.

In der Wärme sind die organischen Verbindungen entweder flüchtig oder sie sind nichtflüchtig; d. h. sie lassen sich in der Hitze ohne Zersetzung in Gas verwandeln, oder sie werden dabei zersetzt. Aber auch die bei einer gewissen Wärme unzersetzten flüchtigen organischen Verbindungen werden unter Abscheidung von Kohle zersetzt, wenn man sie in Dampfform durch glühende Röhren leitet. Umgekehrt gelingt es zuweilen, schwerflüchtige Substanzen: solche, deren Zersetzungstemperatur ihrem Siedepunkte sehr nahe liegt, dadurch unzersetzt zu verflüchtigen, zu destilliren, dass man die Operation mit sehr kleinen Mengen, im luftleeren Raume oder in einem Gasstrome vornimmt, welcher auf die Substanz keine chemische Wirkung äussert.

Einwirkung der Wärme.

Die wichtigeren Fälle, wo durch Einwirkung von Wärme auf organische Substanzen Zersetzungen der letzteren stattfinden, sind folgende:

1. Die Ammoniaksalze organischer Säuren verlieren bei mässiger Wärme Wasser, und zwar bis zu 4 Aequivalenten, welches durch Vereinigung von Wasserstoff des Ammoniaks mit Sauerstoff der Säure gebildet wird. Die dabei bleibenden Rückstände führen die Bezeichnung wasserfreies Salz, Amid, Imid und Nitril, je nachdem sie Ammoniumoxydsalze — 1, — 2, — 3, oder — 4 Aeq. Wasser sind; z. B.:

Einwirkung der Wärme auf die Ammoniaksalze organischer Säuren.

Amide, Imide und Nitrile.

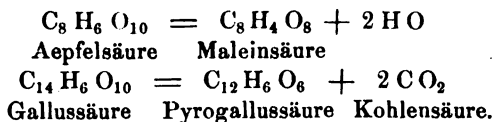
$\text{NH}_4 \text{O}, \text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_3 - \text{HO} = \text{NH}_3, \text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_3$
Essigsäures Ammoniumoxyd Wasserfr. essigsäures Ammoniak

$\text{NH}_4 \text{O}, \text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_3 - 2 \text{HO} = \text{NH}_2, \text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_3$
Acetamid

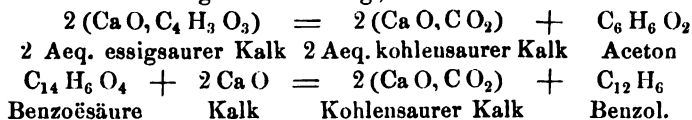
$\text{NH}_4 \text{O}, \text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_3 - 3 \text{HO} = \text{NH}, \text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}$
Acetimid

$\text{NH}_4 \text{O}, \text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_3 - 4 \text{HO} = \text{N}, \text{C}_4 \text{H}_3$
Acetonitril

2. Mehrbasische Säuren verlieren beim Erhitzen zuweilen ihr Hydratwasser und verwandeln sich in Anhydride, oder sie liefern neben Wasser auch Kohlensäure, wobei neue einfachere Säuren gebildet werden; z. B.:



3. Die im freien Zustande flüchtigen Säuren erleiden eine Zersetzung, wenn man ihre Verbindungen mit nichtflüchtigen Basen erhitzt. Es bleibt hierbei kohlen-saures Salz zurück, und der Rest entweicht in Gestalt einer flüchtigen Verbindung; z. B.:



4. Werden gewisse organische Verbindungen in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, sohin unter starkem Drucke, so gehen zuweilen sehr eigenthümliche Zersetzungen derselben vor sich, aber ebenso häufig gelingt es auf diese Weise, die chemische Vereinigung von Körpern zu veranlassen, die auf anderem Wege nicht zu erzielen ist. Man hat auf diesem Wege sehr interessante Verbindungen dargestellt.

5. Viele organische Verbindungen bei Luftabschluss erhitzt: der trockenen Destillation unterworfen, zersetzen sich dabei in tiefgreifender Weise. Ihr Sauerstoff verbindet sich dabei mit einem Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser, der Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak, und Kohle bleibt zurück. Dieselbe ist bei stickstoffhaltigen thierischen Stoffen sehr reich an Stickstoff (Thierkohle, Beinschwarz). Dabei werden aber zahlreiche intermediäre Producte organischer Natur, aber von einfacherer Zusammensetzung erzeugt, theils Säuren, theils Basen, oder sogenannte empyreumatische Oele und Harze (Theer), ausserdem Gase (Leuchtgas aus Holz u. s. w., vgl. Bd. I. S. 305).

Trockene
Destilla-
tion.

Einwirkung des Lichtes.

Das Licht übt auf organische Verbindungen häufig zersetzende Wirkungen aus, so zerfällt das im Dunkeln unzersetzt bleibende Jodäthyl am Lichte in Jod und Aethyl, und andere Beispiele mehr.

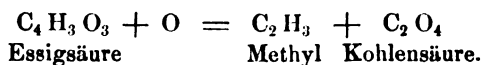
Auch Verbindungen und Substitutionen kann das Licht veranlassen. Diese Wirkungen gehen theils im zerstreuten Tageslichte, theils im directen Sonnenlichte vor sich, und zuweilen sind die im zerstreuten Lichte bewirkten Zersetzungen oder Umwandlungen der Körper von jenen verschieden, welche im Sonnenlichte hervorgerufen werden.

Einwir-
kung des
Lichtes.

Einwirkung der Electricität.

Der galvanische Strom wirkt auf die Mehrzahl der organischen Verbindungen sehr energisch ein. Da die Vorgänge dabei bisher nur mit wässerigen Lösungen der Substanzen studirt werden konnten, wobei stets Wasserzersetzung stattfindet, so sind es eigentlich nur die Wirkungen des elektrolytischen Sauerstoffs und Wasserstoffs, die man beobachtete. Sie bestehen in einer Oxydation der organischen Verbindung am positiven Pol, und in einer Reduction am negativen Pol.

Die Salze gewisser organischer Säuren werden durch Elektrolyse in der Art zersetzt, dass am + Pol sich die Säure zugleich mit Sauerstoff von der Elektrolyse des Wassers herrührend abscheidet, und durch letzteren in der Weise oxydirt wird, dass sie damit in Kohlensäure und ein aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehendes Radical zerfällt; z. B.:



Einwirkung der Electricität.

Freiwillige Zersetzung organischer Stoffe.

Verwesung, Fäulniss, Gährung.

Unter dieser Bezeichnung versteht man eigenthümliche Zersetzungen organischer Körper, welche dieselben unter gewissen Bedingungen von selbst erleiden.

Verwesung, Fäulniss, Gährung.

So wie es nämlich mehrere anorganische Verbindungen gibt, welche so leicht zersetzbar sind, dass schon die geringste Veranlassung hinreicht, sie in ihre Bestandtheile zerfallen zu machen, wir erinnern an das Verhalten des Wasserstoffsperoxydes, des Chlor-, des Jodstickstoffs, so gibt es zahlreiche organische Körper, welche freiwillig, d. h. ohne weitere Einwirkung chemischer Mittel, tiefgreifende Veränderungen erleiden, indem sie in immer einfachere Verbindungen allmählich zerlegt werden.

Nach dem Tode der organischen Wesen verschwinden bekanntlich ihre Leiber allmählich vollständig von der Erde, und zwar geht dieses Verschwinden unter Umständen in verhältnissmässig kurzer Zeit vor sich. Vom stärksten Baum ist nach seinem Absterben oder seiner Fällung nach etwa 30 Jahren nichts mehr wie die Rinde übrig. Noch weit schneller geht das Verschwinden thierischer Stoffe von statten. Der Grund dieser Erscheinung ist der Sauerstoff, durch seine Einwirkung verwandelt sich schliesslich aller Kohlenstoff der organischen Substanzen in Kohlensäure, aller Wasserstoff in Wasser, aller Stickstoff in Ammoniak; diese Stoffe werden der Luft zugeführt, die anorganischen Bestandtheile der Organismen: ihre Aschenbestandtheile allein kehren in die Erde zurück, von der sie stammen.

Kohlensäure, Wasser und Ammoniak sind aber die Nahrungsmittel der Pflanzen.

In diesem Sinne ist der Tod die Auflösung einer untergegangenen Generation, zugleich aber auch die Quelle des Lebens für eine neue.

Jenen grossartigen bei gewöhnlicher Temperatur erfolgenden Verbrennungs- oder Oxydationsprocess organischer Körper, in Folge dessen sie in die einfachsten luftförmigen und in die Luft entweichenden anorganischen Verbindungen übergeführt werden, nennen wir Verwesung.

Verwesung.

Die Verwesung, in diesem Sinne aufgefasst, ist aber nur das Schluss- und Endglied einer Reihe von Veränderungen, welche die organischen Körper erleiden, in Folge deren sie zwar wohl in einfachere Verbindungen zerfallen, ohne aber zugleich schon bis zu den Endproducten verbrannt zu sein. Diese letzteren Veränderungen fallen entweder unter den Begriff der Fäulniss, oder unter jenen der Gährung.

Fäulniss.

Unter Fäulniss versteht man die gewöhnlich mit üblen Gerüchen in Folge des Auftretens flüchtiger riechender Stoffe verbundene Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Stoffe, die in einem Theile derselben unter dem Einflusse einer äusseren Ursache beginnt, sich aber dann mit oder auch ohne deren weitere Mitwirkung durch ihre ganze Masse verbreitet. Die durch die Fäulniss gebildeten Producte sind gewöhnlich nicht verschieden von denjenigen, in welche der organische Körper durch die Einwirkung von Säuren, Alkalien und dergleichen zerfällt, sie sind aber verschieden bei den verschiedenen fäulnissfähigen Stoffen. Die Zahl der fäulnissfähigen Stoffe ist im Ganzen klein, sie sind aber sehr allgemein verbreitet. Es gehören hierher besonders die sogenannten Albuminate: stickstoffhaltige, sehr complicirt zusammengesetzte, im Thier- und Pflanzenkörper vorkommende organische Verbindungen.

Fäulnissfähige Stoffe.

Einige organische Verbindungen faulen für sich nicht, sie sind im rein dargestellten Zustande unveränderlich; kommen sie aber mit gewissen anderen Körpern unter geeigneten Bedingungen in Berührung, so zerfallen auch sie unter dem Einflusse dieses Körpers in einfachere Verbindungen, ohne dass dieser andere Körper durch seine Affinität im chemischen Sinne zu wirken scheint, ohne dass er nämlich etwas von seinen Bestandtheilen abgibt, oder etwas aufnimmt. Solche Körper, welche unter dem Einflusse eines anderen sich in einfachere Verbindungen spalten, nennt man gährungsfähige, und die diese Spaltung durch ihre Gegenwart veranlassenden Stoffe Fermente.

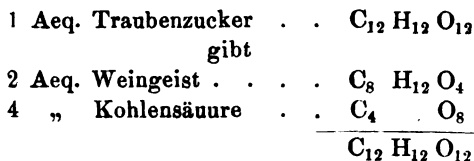
Gährungsfähige Stoffe.

Fermente.

Gährung.

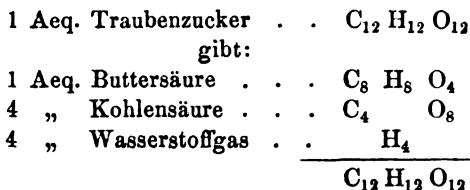
Unter Gährung versteht man sonach das Zerfallen oder die Spaltung einer organischen Verbindung in einfachere Verbindungen unter dem Einflusse und der Berührung eines anderen bestimmten Stoffes, eines Fermentes.

Der Traubenzucker z. B., eine nicht fäulniss- aber gährungsfähige organische Verbindung, zerfällt unter dem Einflusse der Bierhefe, eines Fermentes, geradeauf in Weingeist und Kohlensäure.



Traubenzucker unter dem Einflusse eines anderen Fermentes: faulen Fleisches oder faulender Membranen, zerfällt oder spaltet sich in anderer Weise; er liefert dann Milchsäure oder Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas:

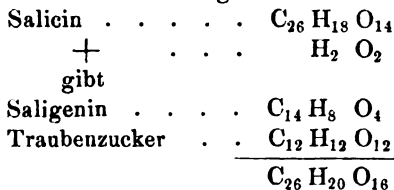
Die Gährungsproducte verschieden nach der Natur des Fermentes.



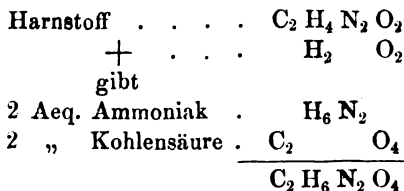
Es kann also ein und derselbe Körper unter dem Einflusse verschiedener Fermente auch verschiedene Zersetzungen erleiden, oder mit anderen Worten, zu einer bestimmten Umsetzung bedarf im Allgemeinen jeder gährungsfähige Körper eines bestimmten Fermentes. Zuweilen werden bei Gährungsvorgängen die Elemente des Wassers aufgenommen.

Zuweilen findet bei Gährungen Wasseraufnahme statt.

Salicin z. B. durch Emulsin: einen stickstoffhaltigen Körper, der einen Bestandtheil der süßen Mandeln bildet, in Gährung versetzt, liefert unter Wasseraufnahme Saligenin und Zucker:



Harnstoff zerfällt mit faulenden Körpern unter Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak:



Die meisten Fermente sind fäulnissfähig und bereits in einem gewissen Stadium der freiwilligen Zersetzung begriffene Körper, die die Bewegung, in welcher sich ihre eigenen Atome befinden, dem gährungsfähigen Körper gleichsam mittheilen.

Natur der Fermente.

Es ist ferner eine Eigenthümlichkeit der Fermente, dass sehr geringe Mengen derselben hinreichen, um auf grosse Massen anderer damit unter

geeigneten Bedingungen in Contact gelangenden Substanzen derart einzuwirken, dass letztere in einfachere Verbindungen sich spalten.

Das Eintreten der Verwesungs-, Fäulnis- und Gährungsvorgänge ist von gewissen Bedingungen abhängig; diese Bedingungen sind folgende:

Bedingungen für das Eintreten der Fäulnis-, Gährungs- und Verwesungsvorgänge.

1. Gegenwart von atmosphärischer Luft. Sie ist zur Verwesung, wie schon aus ihrer Begriffsbestimmung sich ergibt, unumgängliches Erforderniss. Auch der Beginn der Fäulnis- und Gährungsvorgänge scheint an die Gegenwart der atmosphärischen Luft geknüpft zu sein, die bereits begonnene Umsetzung wird aber dann durch Abhaltung der Luft nicht mehr unterbrochen.

2. Gegenwart von Wasser. Ohne Wasser tritt weder Fäulnis noch Gährung ein.

3. Die Temperatur. Fäulnis und Gährung erfordern eine bestimmte Temperatur, die über 0° und unter 100° C. liegen muss. Frostkälte und Siedhitze verhindern den Beginn und sistiren den Fortschritt der Fäulnis und Gährung. Gährungen erfolgen in der Regel am schnellsten bei einer zwischen 20° — 40° C. liegenden Temperatur. Auch ist in manchen Fällen die Temperatur von Einfluss auf die Gährungsproducte, so dass ein gährungsfähiger Körper bei verschiedenen Temperaturen auch verschiedene Producte der Gährung liefert. Durch Siedhitze und durch eine Temperatur unter 0° wird die einmal begonnene Fäulnis und Gährung vollständig unterbrochen, tritt jedoch bei geeigneter Temperatur und Luftzutritt wieder ein.

Fäulnis- und gährungswidrige Mittel.

4. Fäulnis und Gährung können verhindert werden durch Unwirksammachen des Fermentes durch sogenannte fäulniswidrige Mittel, es sind meist solche Stoffe, die das Ferment unlöslich machen, oder sich mit ihm zu unlöslichen Verbindungen vereinigen. Hierher gehören Weingeist, starke Mineralsäuren, arsenige Säure, Chlor, Alaun, chromsaures Kali, Metallsalze, Gerbstoff, Kreosot u. a.

Praktische Anwendung der wichtigsten Bedingungen, von welchen Fäulnis und Gährung abhängig sind.

Auf der richtigen Erkenntniss dieser Bedingungen beruhen die Methoden, deren wir uns zur Conservirung von Speisen, anatomischen Präparaten, Holz u. s. w. bedienen. Man conservirt Speisen durch Kochen und Aufbewahren in luftdicht verschlossenen Kapseln (Appert's Methode), Gemüse durch Kochen, Trocknen, Pressen und Aufbewahrung bei Abschluss der Luft, anatomische Präparate durch Aufbewahren in Weingeist (durch Wasserentziehung wirkend), Holz, indem man es mit Auflösungen von Metallsalzen imprägnirt, welche sich mit dem Fermente zu einer unlöslichen Verbindung vereinigen (Kyanisiren). Auf denselben Principien fusst die Conservirung organischer Stoffe durch Einsalzen, Zuckerezusatz (Wasserentziehung), Räuchern (Wasserentziehung und antiseptische Wirkung des im Rauche enthaltenen Kreosots), Tränkungen mit Lösungen von arseniger Säure, Bestreuen mit letzterer u. s. w.

Auf dem Nichteintreten der Fäulnis bei niederer Temperatur beruht es, dass man im Polareise noch so wohl erhaltene Mammuth: vor-

weltliche Thiere, auffinden konnte, dass deren Fleisch noch ganz genießbar war.

Nomenclatur und Classification der organischen Verbindungen.

Leidet schon die Nomenclatur der anorganischen Verbindungen an Principien- und Geschmacklosigkeit, und ist sie oft geradezu verwirrend, so gilt dies wo möglich in noch höherem Grade von der organischen Chemie. Hier herrscht in der Nomenclatur vollkommene Anarchie, und die Namen sind oft rein willkürlich, beinahe immer aber in hohem Grade barbarisch gewählt.

Gewisse generische Bezeichnungen, die das allgemeine Uebereinkommen festgestellt hat, sind von einem Körper, der das Vorbild einer Reihe anderer ist, entlehnt, und müssen, da sie sich auf ganze wichtige Gruppen organischer Verbindungen beziehen, erläutert und in ihrer allgemeinen Bedeutung stets festgehalten werden. Die wichtigeren derartigen generischen Bezeichnungen für natürliche Gruppen organischer Verbindungen sind folgende:

R a d i c a l e.

Ihr Begriff und ihre Zusammensetzung wurde bereits festgestellt Radicale. (vgl. S. 14). Man unterscheidet ein-, zwei- und dreiatomige Radicale, je nachdem sie 1, 2 oder 3 Aequivalenten H äquivalent sind, d. h. 1, 2 oder 3 Aequivalente H substituiren können. Man unterscheidet ferner Säureradicale, Alkoholradicale, metallhaltige Radicale u. s. w. Sie bilden meist homologe Reihen. Wenige sind isolirt. Bei den Radicalen ist ebenso wie beim Wasserstoff, dessen Wiederholungen viele sind, zwischen Molekül und Atom zu unterscheiden. Die freien oder im freien Zustande gedachten Radicale enthalten zwei zu einem untheilbaren Molekül vereinigte Atome.

Ein Atom Aethyl z. B. ist $C_4^1H_5$; es kann je 1 Atom H in Verbindungen vertreten. Das freie Aethyl aber, wie es isolirt wird, ist C_8H_{10} ,

d. h. $\left. \begin{array}{l} C_4^1H_5 \\ C_4^1H_5 \end{array} \right\}$; es besteht aus zwei zu einem Molekül vereinigten Atomen.

Die Tabelle 1. enthält die wichtigeren Radicale zusammengestellt.

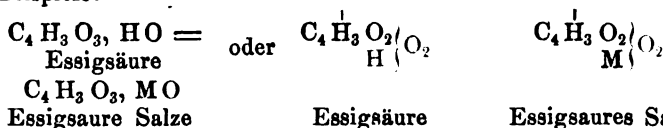
Organische Säuren.

Man versteht darunter organische, theils durch den Lebensprocess Organische Säuren. der Pflanzen und Thiere, theils künstlich erzeugte Verbindungen, denen die Charaktere der Säuren, wie wir selbe im ersten Bande dieses Werkes festgestellt haben, zukommen. So wie bei den anorganischen Säuren unterscheidet man auch bei den organischen zwischen ein- und mehrbasischen Säuren.

Die Radicaltheorie betrachtet die organischen Säuren analog den anorganischen vielfach als Sauerstoff- oder Wasserstoffsäuren. Die Sauerstoffsäuren sind Oxyde von Säureradicalen, die Wasserstoffsäuren Wasserstoffverbindungen der dem Chlor analogen Haloidradicale. Die Typentheorie leitet alle organischen Säuren vom Typus Wasser primäre, secundäre oder tertiäre Form ab.

Einbasische organische Säuren sind nach der Radicaltheorie solche, die ein Aequivalent basisches, durch Metalloxyde vertretbares Wasser enthalten, oder welche mit einem Aequivalent Metalloxyd neutrale Salze bilden. — Nach der Typentheorie leiten sich die einbasischen Säuren von dem Typus Wasser primäre Form ab, indem in diesen Säuren 1 Aequivalent H des Typus durch ein einatomiges Säureradical substituiert ist. In den Salzen ist das zweite Aequivalent H des Typus durch 1 Aequivalent eines Metalls vertreten.

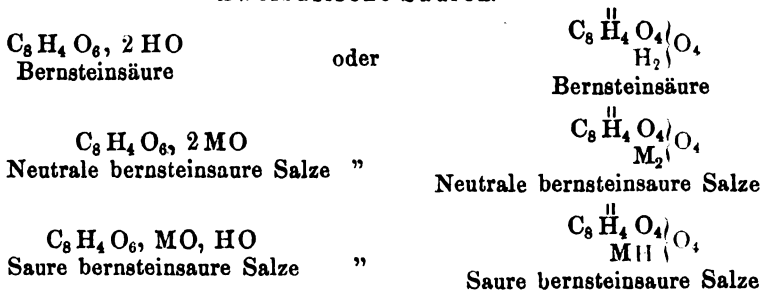
Beispiele:



Mehrbasische organische Säuren sind nach der Radicaltheorie solche, die mehr wie ein Aequivalent basisches Wasser enthalten, oder die mit mehr wie 1 Aequivalent Metalloxyd neutrale Salze bilden. — Nach der Typentheorie leiten sich die mehrbasischen Säuren von dem Typus Wasser: secundäre und tertiäre Form ab, indem in den zweibasischen Säuren 2 Aeq. H des Typus durch ein zweiatomiges, in den dreibasischen Säuren 3 Aeq. H des Typus $\overset{\text{H}_3}{\text{H}_3} \left\{ \text{O}_6 \right.$ durch ein dreiatomiges Säureradical vertreten sind. Die zweibasischen Säuren enthalten zwei Aequivalent durch Metalle vertretbaren H, die dreibasischen 3 Aeq. H, welche durch Metalle vertreten werden können. Die zweibasischen Säuren bilden zwei Classen von Salzen: neutrale und saure, — die dreibasischen drei Reihen von Salzen: neutrale, saure erster, und saure zweiter Ordnung.

Beispiele:

Zweibasische Säuren.



Einbasische Säuren.

Mehrbasische Säuren.

Dreibasische Säuren.

$C_{12}H_5O_{11}, 3HO$ Citronensäure	oder	$C_{12}\overset{III}{H}_5O_8\left\{O_6\right.$ Citronensäure
$C_{12}H_5O_{11}, 3MO$ Neutrale citronensaure Salze	"	$C_{12}\overset{III}{H}_5O_8\left\{O_6\right.$ Neutrale citronensaure Salze
$C_{12}H_5O_{11}, 2MO, HO$ Saure citronensaure Salze erster Ordnung	"	$C_{12}\overset{III}{H}_5O_8\left\{O_6\right.$ Saure citronensaure Salze erster Ordnung
$C_{12}H_5O_{11}, MO, 2HO$ Saure citronensaure Salze zweiter Ordnung	"	$C_{12}\overset{III}{H}_5O_8\left\{O_6\right.$ Saure citronensaure Salze zweiter Ordnung.

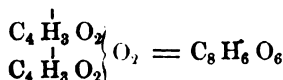
Anhydride.

Sie sind den Anhydriden der anorganischen Säuren: dem Schwefelsäure-, Salpetersäure-, Phosphorsäureanhydrid vollkommen analog. Einige erhält man durch Erhitzen der entsprechenden Säurehydrate, andere durch doppelte Umsetzung. Nur mehrbasische organische Säuren gehen durch blosses Erhitzen in Anhydride über. Es sind neutrale, theils feste, theils flüssige Verbindungen, die an feuchter Luft unter Wasseraufnahme langsam oder rasch in die entsprechenden Säurehydrate übergehen. In Wasser sind sie meist unlöslich, löslich aber in Alkohol. Ihre alkoholischen Lösungen reagieren nicht sauer.

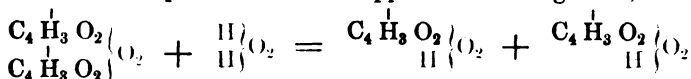
Nach der Radicaltheorie sind die wasserfreien Säuren die in den Salzen enthaltenen elektronegativen Stoffe, demnach Säurehydrate minus dem basischen Wasser.

Wasserfreie Essigsäure z. B. ist $C_4H_3O_3$, wasserfreie Bernsteinsäure $C_8H_4O_6$.

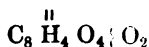
Nach der Typentheorie ist das Aequivalent der Anhydride einbasischer Säuren doppelt so gross, wie das nach der Radicaltheorie angenommene. Diese Anhydride leiten sich nämlich vom Typus $\overset{H}{H}\left\{O_2\right.$ ab, durch Vertretung beider Aequivalente H durch 2 Aequivalente eines einbasischen Säureradicals. Die wasserfreie Essigsäure ist z. B. nach der Typentheorie



Wenn die Anhydride einbasischer Säuren unter Wasseraufnahme wieder in Säurehydrate übergehen, so findet nach der Typentheorie zwischen zwei Aequivalenten eine doppelte Zersetzung statt; z. B.:



Die Anhydride zweibasischer Säuren leiten sich nach der Typentheorie ebenfalls vom Typus $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left. \begin{array}{l} | \\ | \end{array} \right\} \text{O}_2$ in der Art ab, dass in diesen Anhydriden beide Aequivalente H durch ein Aequivalent eines zweiatomigen Säureradicals vertreten sind. Die wasserfreie Bernsteinsäure z. B. wird nach dieser Ansicht geschrieben:



Anhydride dreibasischer Säuren sind nicht bekannt.

Organische Basen

Organi-
sche Ba-
sen.

Man versteht unter dieser Bezeichnung organische Verbindungen, die in ihrem chemischen Verhalten den anorganischen Salzbasen: den Alkalien und basischen Metalloxyden, eben so analog sind, wie die organischen Säuren den anorganischen. Die grösste Uebereinstimmung zeigen sie mit dem Ammoniak, dem sie auch in der Beziehung gleichen, dass sie sich mit den Säurehydraten ohne Austritt des Hydratwassers der letzteren zu wohlcharakterisirten Salzen vereinigen. Viele davon reagiren deutlich alkalisch, d. h. bräunen Curcuma, und bläuen geröthetes Lackmus, und geben mit Platinchlorid gelbe, dem Platinsalmiak sehr ähnliche Doppelverbindungen. Die stärkeren darunter vermögen die stärksten Säuren zu neutralisiren. Sie sind flüchtig, gasförmig oder fest, flüchtig oder nicht flüchtig, in Wasser meist schwer löslich, löslicher dagegen in Alkohol. Ihre Lösungen werden durch Gerbstoff, Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Jodquecksilber-Jodkalium gefällt. Alle sind stickstoffhaltig, und es ist ihre Basicität von ihrem Stickstoffgehalte abhängig. Einige davon kommen als Bestandtheile von Pflanzen und Thieren vor. Die im Pflanzenreiche natürlich vorkommenden heissen Alkaloide im engeren Sinne. Sie schmecken meist sehr bitter, und sind sehr wirksame Arzneistoffe und Gifte (Strychnin, Morphin, Chinin u. s. w.). Die natürlich vorkommenden organischen Basen wirken circularpolarisirend, eine Eigenschaft, die den künstlich erzeugten abgeht.

Die Radicaltheorie hat, obgleich sie die nahe Beziehung der organischen Basen zum Ammoniak bereits constatirte, eine allgemein gültige Theorie über ihre Constitution nicht aufgestellt.

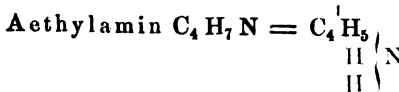
Nach der Typentheorie leiten sich alle organischen Basen entweder vom Typus Ammoniak, oder vom Typus Ammoniumoxydhydrat (gemischter Typus Ammoniak-Wasser) ab.

In diesem Sinne unterscheidet die Typentheorie

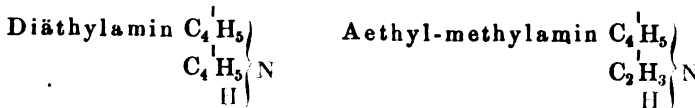
1. Amidbasen,
2. Imidbasen,
3. Nitrilbasen,
4. Ammoniumbasen.

Amidbasen sind Ammoniak $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{N} \right.$ in welchem 1 Aequivalent Amidbasen.

Wasserstoff durch ein sogenanntes Alkoholradical (sauerstofffreie aus C und H bestehende Radicale, vergl. Tabelle 1) vertreten ist; z. B.:



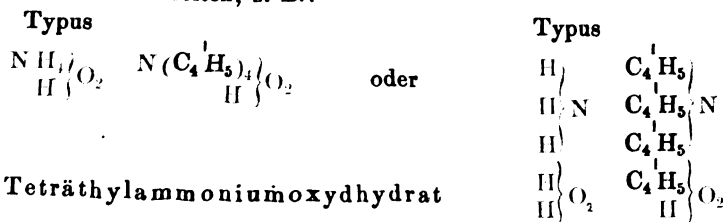
Imidbasen sind Ammoniak, in welchem 2 Aequivalente Wasserstoff durch 2 Aequivalente eines oder zweier Alkoholradicale vertreten sind; z. B.:



Nitrilbasen sind Ammoniak, in welchem alle 3 Aequivalente Wasserstoff durch 3 Aeq. eines oder verschiedener Alkoholradicale vertreten sind; z. B.:



Ammoniumbasen sind nach der Typentheorie organische Basen, die sich vom Typus Ammoniak-Wasser durch Substitution des Wasserstoffs des Ammoniums, oder durch Substitution der 3 Aequivalente H des Ammoniaks, und eines Aequivalentes Wasserstoff des Wassers durch Alkoholradicale ableiten; z. B.:



Teträthylammoniumoxyhydrat

Man hat Gründe, anzunehmen, dass einige der nichtflüchtigen und natürlich vorkommenden organischen Basen, deren Constitution noch wenig erforscht ist, zu den Ammoniumbasen gehören.

Organische Basen bezeichnet man gewöhnlich durch die Endsylbe

in, z. B. Morphin, Strychnin, Chinin, Kreatinin u. s. w.; es sind aber nicht alle organischen Verbindungen Basen, deren Namen auf in ausgehen.

Die wichtigeren Bildungsweisen organischer Basen sind folgende:

1. Durch Vereinigung von Ammoniak mit organischen indifferenten Verbindungen.
2. Substitution von 1 H im Ammoniak durch organische Radicale, oder aller Wasserstoffäquivalente.
3. Erhitzen gewisser organischer stickstoffhaltiger Verbindungen mit kaustischem Kali, wobei sie ohne Aenderung der Zusammensetzung in organische Basen übergehen.
4. Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Verbindungen für sich oder mit Säuren, oder trockne Destillation derselben.
5. Behandlung gewisser Nitroverbindungen mit reducirenden Agentien.

Alkohole.

Alkohole.

Diese Bezeichnung umfasst eine grosse Classe organischer Verbindungen, die zu den beststudirten der organischen Chemie gehören. Sie führen ihren generellen Namen von dem Hauptrepräsentanten der Classe: dem Weingeist, der aus den älteren Perioden der Chemie den etymologisch kaum zu deutenden Namen „Alkohol“ überkommen hat. Es sind meist flüssige und flüchtige, zuweilen brennbare und berauschend wirkende Körper, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, und in ihrem Verhalten gegen gleiche zersetzende Agentien vollkommene Analogie zeigen; gegen Pflanzenpapiere verhalten sie sich vollkommen neutral.

Alle Alkohole gehen unter der Einwirkung oxydirender Agentien unter Verlust von 2 Aequivalenten Wasserstoff in ein Aldehyd, und bei weiterer Einwirkung des oxydirenden Agens unter Aufnahme von zwei Aequivalenten Sauerstoff in eine eigenthümliche Säure über. Aus allen Alkoholen entstehen demnach durch Oxydation von 2 H zu Wasser und Aufnahme von 2 O Säuren.

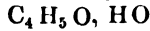
Aus allen Alkoholen entstehen ferner durch Wasserverlust sogenannte Aether.

Jedem Alkohol entspricht demnach ein Aether, ein Aldehyd und eine eigenthümliche Säure, die alle unter sich homologe Reihen bilden (vergl. S. 50). Alle Alkohole verbinden sich ferner mit Schwefelsäure zu eigenthümlichen Säuren (s. Aethersäuren), welche mit Basen wohlcharakterisirte Salze geben, und in denen die Schwefelsäure durch Reagentien nicht mehr nachweisbar ist.

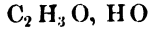
Ihre Constitution, so weit ihr Verhalten erforscht ist, wird nach der Radical- und Typentheorie in verschiedener, aber wenn wir von der Volumentheorie absehen, in gleich befriedigender Weise gedeutet.

Nach der Radicaltheorie sind die Alkohole die Oxyhydrate der Alkoholradicale.

Es ist der Weingeist z. B. das Oxydhydrat des Aethyls, $C_4 H_5 O$:



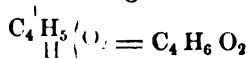
der Holzgeist das Oxydhydrat des Methyls, $C_2 H_3$:



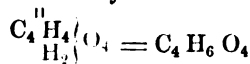
u. s. w.

Nach der Typentheorie unterscheidet man ein- und mehratomige Alkohole. Die einatomigen Alkohole leiten sich vom Typus Wasser: primäre Form durch Vertretung eines Aequivalentes H durch ein Aequivalent eines einatomigen Alkoholradicals ab, die mehratomigen Alkohole werden von den multiplen Typen des Wassers durch Vertretung von 2 oder 3 Aequivalenten Wasserstoff des Typus durch ein zwei- oder dreiatomiges Alkoholradical abgeleitet. Die mehratomigen Alkohole werden weniger passend als verwirrend auch „mehrsäurige“ genannt.

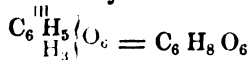
Der einatomige Alkohol Weingeist ist nach der Typentheorie



Der zweiatomige Alkohol Glycol:



Der dreiatomige Alkohol Glycerin

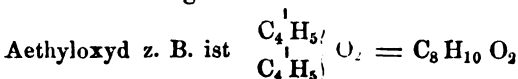


Von den mehratomigen Alkoholen sind noch wenige bekannt, und diese auch noch nicht genügend studirt. Man kennt wohl ihre Säuren, nicht aber immer ihre Aldehyde.

Aether.

Unter diesem Namen versteht man eine Reihe meist sehr flüchtiger und leicht entzündlicher organischer Verbindungen, welche die Radicaltheorie als die Oxyde der Alkoholradicale betrachtet, und welche daher zu den Alkoholen: den Oxydhydraten dieser Radicale in derselben Beziehung stehen, wie die Metalloxyde zu den Metalloxydhydraten. Z. B. Aethyl: $C_4 H_5$, Aethyloxyd (Aether) $C_4 H_5 O$, Aethyloxydhydrat oder Alkohol $C_4 H_5 O, HO$.

Nach der Typentheorie sind die Aether ebenfalls die Oxyde der Alkoholradicale, allein mit doppelt so grossem Aequivalente, sie leiten sich nämlich vom Typus Wasser, primäre Form, in der Weise ab, dass in diesem Typus beide Aequivalente Wasserstoff durch einatomige Alkoholradicale vertreten gedacht werden.



Ueber die Bildung der Aether aus den Alkoholen wird im speciellen Theile ausführlich gehandelt werden.

Die Aether bilden so wie die Alkohole homologe Reihen.

Zusammengesetzte Aether.

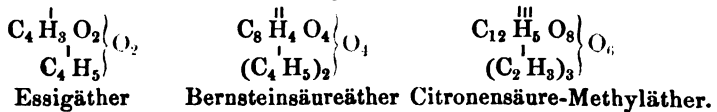
Zusammengesetzte Aether, oder Ester. — Man versteht darunter meist flüssige, flüchtige und durch charakteristische, zuweilen sehr liebliche Gerüche ausgezeichnete organische Verbindungen, die zu den einfachen Aethern in derselben Beziehung stehen, wie die Salze zu den Metalloxyden. Sie enthalten nämlich theils organische, theils anorganische Säuren mit den Aethern oder den Oxyden der Alkoholradicale zu neutralen Körpern verbunden, und sind in diesem Sinne wahre neutrale Salze. Der Essigäther z. B. enthält die Elemente der Essigsäure und des Aethyloxyds, der Ameisensäure-Methyläther die Elemente der Ameisensäure und des Methyloxyds.

Nach der Radicaltheorie werden die Formeln der zusammengesetzten Aether in der That wie die der Salze geschrieben; z. B.:

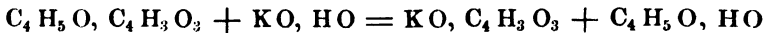


Essigsäures Aethyloxyd Ameisensäures Methyloxyd.

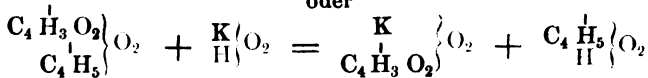
Die Typentheorie fasst diese Verbindungen ebenfalls als neutrale Salze auf, wie aus nachstehenden Beispielen am besten erhellen wird:



Die Umsetzungen der zusammengesetzten Aether sind denen der Salze vielfach analog. Mit den Hydraten der Alkalien behandelt gehen sie in ein Alkalisalz der betreffenden Säure und in einen Alkohol über:



oder

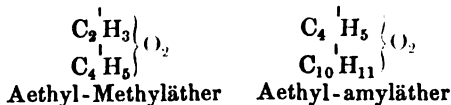


Essigäther Kalihydrat Essigsäures Kali Alkohol.

Ueber die Bildung der zusammengesetzten Aether wird im speciellen Theile gehandelt werden.

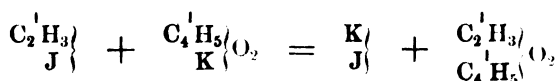
Gemischte Aether.

Gemischte Aether. — Man versteht darunter im Sinne der Typentheorie einfache Aether mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen, welche man an die Stelle der 2 Aeq. H des Typus $\overset{11}{H} \left. \vphantom{\overset{11}{H}} \right\} O_2$ einführt; z. B.:



u. s. w.

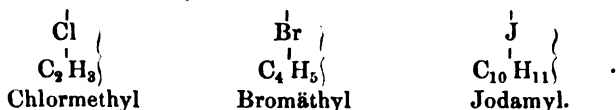
Man erhält die gemischten Aether durch Einwirkung der Jodüre der Alkoholradicale auf Kaliumalkoholate, d. h. auf Alkohole, in welchen der typische Wasserstoff durch Kalium substituirt ist; z. B.:



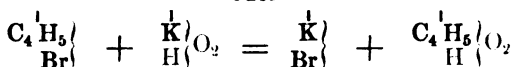
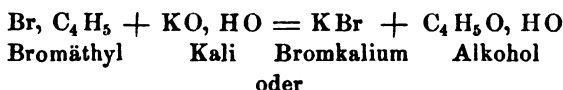
Jodmethyl Kaliumalkoholat Jodkalium Methyläthyläther

Haloidäther. — Sie stehen zu den Haloidsalzen in ebenso naher Beziehung, wie die zusammengesetzten Aether zu den Sauerstoffsalzen. Es sind die Verbindungen der Salzbildner: Cl, Br, J mit den Alkoholradicalen. Nach der Typentheorie Salzsäure, in welcher H durch Alkoholradicale vertreten ist; z. B.:

Haloid-
Aether



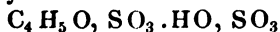
Ihr allgemeines Verhalten ist das der zusammengesetzten Aether, und es gibt sich auch hierin die Analogie mit den Haloidsalzen zu erkennen, deren Verhalten ja auch dem der Sauerstoffsalze vielfach sehr ähnlich ist. Durch wässrige Alkalien zerfallen sie in Haloidmetall und Alkohol; z. B.:



Aethersäuren. — Man versteht darunter Verbindungen von organischen oder anorganischen Säuren mit den Oxyden der Alkoholradicale, welche den sauren Salzen ebenso analog sind, wie die zusammengesetzten Aether den neutralen Salzen. In der That entsprechen sie in ihrer Zusammensetzung vollkommen den sauren Metallsalzen der mehrbasischen Säuren, und werden ebensowohl von der Radical- als wie auch von der Typentheorie als saure Salze aufgefasst.

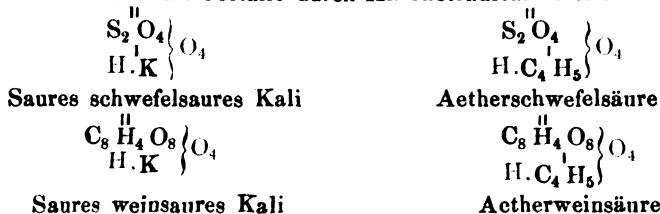
Aether-
säuren.

Die Aetherschwefelsäure z. B. ist nach der Radicaltheorie saures schwefelsaures Aethyloxyd:



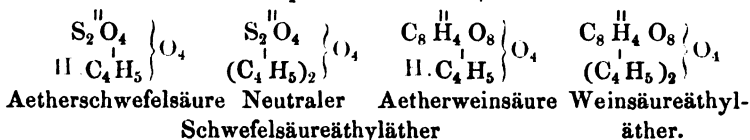
sonach eine Verbindung von neutralem schwefelsauren Aethyloxyd mit Schwefelsäurehydrat.

Nach der Typentheorie können nur mehrbasische Säuren Aethersäuren bilden. Es sind saure Salze im Sinne dieser (vergl. S. 72), in welchen man sich die Metalle durch Alkoholradicale ersetzt denkt; z. B.:



Dreibasische Säuren bilden (vergl. S. 73) zwei Reihen saurer Salze. Sie bilden auch zwei Reihen von Aethersäuren.

Aus den Aethersäuren entstehen die zusammengesetzten Aether mehrbasischer Säuren durch Vertretung des freien typischen Wasserstoffs durch ein Alkoholradical. Die einbasischen Säuren geben daher neutrale zusammengesetzte Aether mit 1 Aequivalent Alkoholradical, die zweibasischen Säuren mit 2, die dreibasischen Säuren mit 3 Aeq. Alkoholradical; z. B.:



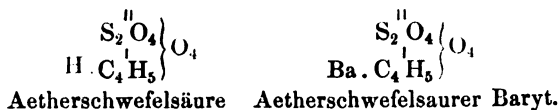
Die Aethersäuren haben den Charakter von Säuren, sie sättigen in der That Basen, und bilden damit wohl charakterisirte Salze, deren Eigenschaften aber stets von jenen der Salze der einfachen in den Aethersäuren enthaltenen Säuren wesentlich abweichen.

Aetherschwefelsäure gibt mit Baryt z. B. ätherschwefelsauren Baryt: ein krystallisirbares in Wasser lösliches Salz, während der schwefelsaure Baryt vollkommen unlöslich ist.

Die Radicaltheorie deutet die Salze der Aethersäuren in der Art, dass sie annimmt, es werde das Hydratwasser des zweiten in den Aethersäuren enthaltenen Säureäquivalentes durch ein Metalloxyd ersetzt; z. B.:



Nach der Typentheorie entstehen die Salze der Aethersäuren aus letzteren durch Vertretung des freien typischen Wasserstoffs durch ein Metall; z. B.:



Sulfäther.

Sulfäther.

Schwefelverbindungen der Alkoholradicale, analog den Sulfuren der Metalle. Z. B. $\text{C}_4\text{H}_5\text{S}$: Schwefeläthyl, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{S}$: Schwefelamyl. Nach der Typentheorie ist die Formel dieser Verbindungen zu verdoppeln, und werden selbe vom Typus Schwefelwasserstoff abgeleitet, in welchem beide Aequivalente H durch 2 Aeq. eines Alkoholradicals vertreten sind. Sie sind mit anderen Worten Aether, in denen der typische Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; z. B.:



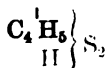
Unter Sulfüren überhaupt versteht man in der organischen Chemie Schwefelverbindungen organischer Radicale. Die Sulfäther sind meist farblose ölartige Flüssigkeiten von höchst widrigem lauchartigen Geruch.

M e r c a p t a n e.

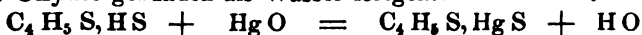
Man versteht darunter in der Regel furchtbar stinkende flüssige und flüchtige schwefelhaltige organische Verbindungen, die nach der Radicaltheorie als die Sulphydrate der Alkoholradicale angesehen werden, und nach dieser Anschauung den Sulphydraten der Metalle vollkommen analog sind. Aethylmercaptan z. B. ist nach der Radicaltheorie Aethylsulphydrat:



Die Typentheorie betrachtet sie als Alkohole, in welchen der typische Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; z. B.:

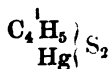


Mit Metalloxyden setzen sich die Mercaptane unter Abscheidung von Wasser in Verbindungen um, die als Doppelverbindungen von Alkoholsulfüren mit Schwefelmetallen angesehen werden können, und weil diese Eigenschaft besonders leicht bei der Einwirkung des Quecksilberoxyds zu Tage tritt, Mercaptide (daher der Name Mercaptan von *Mercurio aptum*) genannt werden. Der Vorgang besteht nach der Anschauung der Radicaltheorie einfach in einer Substitution des Wasserstoffs des Schwefelwasserstoffs durch das Metall, während der Wasserstoff an den Sauerstoff des Oxydes gebunden als Wasser fortgeht:



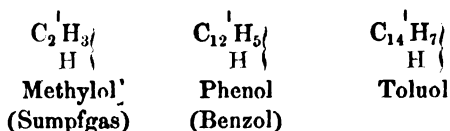
Aethylmercaptan Quecksilberoxyd Aethylmercaptid

Nach der Typentheorie findet dasselbe statt: eine Vertretung des typischen Wasserstoffs durch Metall. Die Formel des Aethylmercaptids ist nach der Typentheorie:



H y d r ü r e

nennt man die Wasserstoffverbindungen organischer Radicale überhaupt, Hydrate. und namentlich der Alkoholradicale. Man bezeichnet sie häufig auch durch die Endsylbe ol, z. B. Phenol, Cumol, Cymol u. s. w., und erhält sie meist durch trockne Destillation einbasischer organischer Säuren mit Kalihydrat oder Natronkalk. Es sind meist ölige, stark lichtbrechende, flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten. Die Typentheorie leitet sie vom Typus Wasserstoff durch Vertretung eines Aequivalentes H durch ein Alkoholradical ab; z. B.:



A l d e h y d e.

Aldehyde.

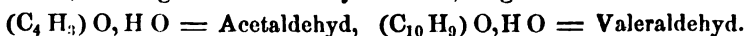
Aldehyde nennt man organische Verbindungen, die unter der Einwirkung oxydirender Agentien aus den Alkoholen durch Austritt von 2 Aeq. H, welche als Wasser fortgehen, entstehen (daher der Name von *Alkohol dehydrogenatus*). Ihre wesentlichen Eigenschaften sind folgende:

Die Aldehyde sind meist flüssige und flüchtige Körper, die an der Luft durch Sauerstoffaufnahme sehr rasch in eigenthümliche Säuren übergehen (vgl. Alkohole); auch Metalloxyden entziehen sie mehr oder minder leicht Sauerstoff, und reduciren insbesondere aus Silberlösungen metallisches Silber in Gestalt schöner Metallspiegel (Silberspiegel); mit Kali behandelt gehen sie in eigenthümliche Harze (Aldehydharze) über, mit Ammoniak vereinigen sie sich zu krystallisirbaren Verbindungen, ebenso mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Die Typentheorie fasst die Aldehyde als Verbindungen auf, die sich vom Typus Wasserstoff $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, und zwar durch Substitution eines Aequivalentes H durch ein einbasisches Säureradical ableiten; z. B.:



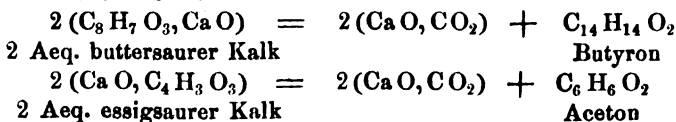
Die Radicaltheorie hat die Aldehyde als Oxydhydrate organischer Radicale, der sogenannten Aldehydradical, aufgefasst:



K e t o n e o d e r A c e t o n e.

Ketone.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Gruppe von Körpern, die beim Erhitzen der Alkalisalze gewisser einbasischer Säuren, der sogenannten Aldehydsäuren, erhalten werden, indem dabei zwei Aequivalente der Säure 2 Aeq. C und 4 Aeq. O als Kohlensäure verlieren, die an die Basis gebunden zurückbleibt, während 1 Aeq. eines sogenannten Ketons oder Acetons entsteht:



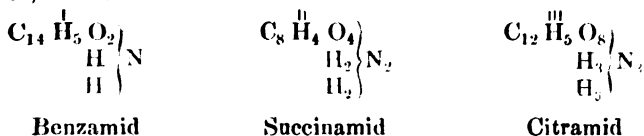
Ueber die Constitution der Ketone, meist flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten, hat die Radicaltheorie keine zu allgemeiner Aner-

kennung gelangte Theorie aufgestellt, nach der Typentheorie werden sie vom Typus Wasserstoff $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\}$ abgeleitet, indem in selbem 1 Aeq. H durch ein einbasisches Säureradical, das andere durch ein einatomiges Alkoholradical vertreten ist; z. B.:



A m i d e.

Unter diesem Namen, mit welchem man die sogenannten Amidbasen nicht verwechseln darf, versteht man eine Gruppe indifferenten und meist krystallisirbarer Verbindungen, welche zuweilen aus den Ammoniumoxydsalzen organischer Säuren durch Austritt von 2 Aeq. H O entstehen, aber auch auf mehrfach andere Weise, so namentlich durch Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak durch Säureradical gebildet werden, und welche nun auch allgemein von der Typentheorie als Ammoniak aufgefasst werden, in welchem der Wasserstoff zum Theil durch Säureradical vertreten ist; z. B.:



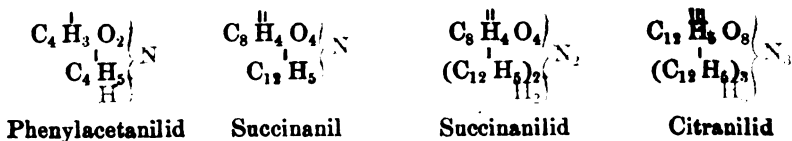
I m i d e

sind Verbindungen, entstanden aus Ammoniak durch Substitution von zwei Aequivalenten H durch ein Aequivalent eines zweiatomigen Säureradicals oder Typus Ammoniak: secundäre Form $\left. \begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{N}_2$, in welchem 3 Aeq. H durch 1 Aeq. eines dreiatomigen Säureradicals, und 2 Aeq. H durch 2 Aeq. einatomiger Radicale vertreten sind; z. B.:



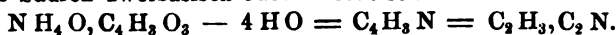
A n i l i d e

ist man übereingekommen solche Verbindungen zu nennen, welche sich vom Typus Ammoniak ableiten, indem der Wasserstoff des letzteren zum Theil durch ein Säureradical, zum Theil durch ein Alkoholradical vertreten ist; z. B.:

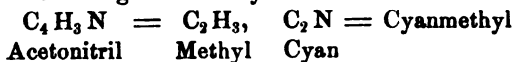


Nitrile

Nitrile. sind Körper, welche aus den Ammoniumoxydsalzen gewisser organischer Säuren durch Verlust von 4 Aeq. HO entstehen, wenn die Säure eine einbasische war, durch Verlust von 8 und respective 12 Aequivalenten, wenn die Säuren zweibasisch oder dreibasisch sind:



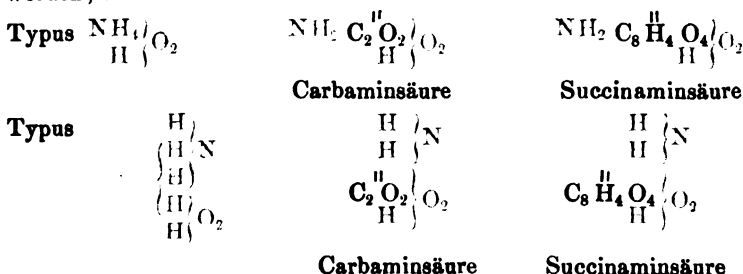
Die Nitrile sind zugleich die Cyanüre der Alkoholradicale:



Aminsäuren.

**Amin-
säuren.**

Man versteht darunter eine Gruppe stickstoffhaltiger organischer Säuren, welche man als aus dem Typus Ammoniumoxydhydrat hervorgehend auffassen kann; da aber der Typus Wasser ein aus den Typen Wasser und Ammonium gemischter Typus ist, so kann man der Anschauung über die Constitution der Aminsäuren einen zweifachen Ausdruck geben. Man kann sie bezeichnen als Ammoniumoxydhydrat, in welchem 2 Aeq.⁴ des Ammoniums durch ein zweibasisches Säureradical vertreten sind, oder man kann sagen, die Aminsäuren entstünden dadurch, dass die zwei Moleküle des Wassers und Ammoniaks durch ein 2 Aeq. H dieser Moleküle vertretendes Säureradical zu einem Molekül vereinigt werden; z. B.:

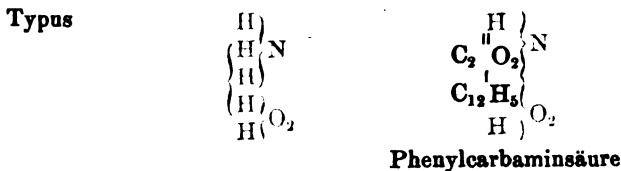


Aetheraminsäuren.

**Aether-
amin-
säuren.**

Die Aetheraminsäuren unterscheiden sich von den Aminsäuren dadurch, dass im Typus Ammoniumoxydhydrat oder Ammoniak-Wasser ausser zwei durch ein zweibasisches Säureradical vertretenen Aequivalenten

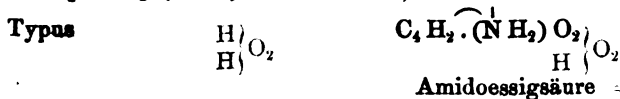
Wasserstoff noch ein drittes Aequivalent H, und zwar durch ein einatomiges Alkoholradical substituirt ist; z. B.:



Amidosäuren der Mittelreihe **Amidosäuren.** *Amidosäuren der Mittelreihe*

Man versteht darunter eine Reihe stickstoffhaltiger organischer Säuren, die sich vom Typus Wasser primäre Formableiten, und zwar in der Art, dass 1 Aeq. H des Radicals einer stickstofffreien Säure durch 1 Aeq. NH₂ (Amid) substituirt ist; z. B.:

Amido-
säuren.



d. h. Essigsäure, in der 1 Aeq. H des Radicals Acetyl: C₄H₇O₂, durch NH₂ vertreten ist.

Sie bilden sich häufig durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chlor-, Brom-, Jodsubstitutionsproducte der Säuren, oder von Schwefelwasserstoff auf Nitrossubstitutionsproducte. Es sind schwache Säuren oder Verbindungen, die sich ebensowohl mit Säuren wie mit Basen verbinden.

Ausser den nun angeführten und erläuterten generischen Bezeichnungen, die sich auf Verbindungen beziehen, über deren Constitution sich bestimmte Anschauungen geltend gemacht haben, gibt es noch andere, die natürliche Familien organischer Stoffe umfassen, welche eine gewisse Gemeinsamkeit der Charaktere zeigen, ohne dass jedoch diese Gemeinsamkeit in ihrer chemischen Constitution, die entweder hier nicht bekannt ist oder nicht in Frage kommt, zu suchen wäre.

Man spricht durch derartige Bezeichnungen übrigens nur aus, dass man gewisse Stoffe nach ihren hervorragenderen Eigenschaften in Familien zusammenfasst, weil man sie noch nicht wissenschaftlich gruppiren kann oder weil es in physiologischer oder pharmaceutischer Beziehung zweckmässig erscheint, sie gemeinsam abzuhandeln. Die wichtigeren solcher Gruppen sind folgende:

1. Kohlehydrate. — Man versteht darunter eine Reihe indifferenten, aus C, H und O bestehender Verbindungen, die in ihrem Verhalten einander nahe verwandt und so zusammengesetzt sind, dass sie H und O

Kohle-
hydrate.

zu gleichen Aequivalenten enthalten, somit gewissermassen als Hydrate des Kohlenstoffs angesehen werden könnten. Ihre allgemeine Formel ist $C_x H_n O_n$. Ihre chemische Constitution ist unbekannt. Ihre nähere Charakteristik siehe im speciellen Theile.

Fette. 2. **Fette.** — Eine generisch-physiologische Bezeichnung für eine Reihe durch den Lebensprocess der Pflanzen und Thiere erzeugter Stoffe von sehr übereinstimmenden Eigenschaften. So wie sie in der Natur vorkommen, sind sie Gemenge gewisser chemischer Verbindungen in wechselnden Verhältnissen. Die Constitution dieser chemischen Verbindungen ist grossentheils gekannt.

Aetherische Oele. 3. **Aetherische oder flüchtige Oele.** — Meistentheils flüssige, zuweilen aber auch feste Körper, wenn sie flüssig sind von öllartiger Consistenz, flüchtig, und von durchdringendem, charakteristischem, zuweilen sehr angenehmem Geruche. Sie sind vorzugsweise Producte des pflanzlichen Organismus, und so wie sie natürlich vorkommen, Gemenge verschiedener theils sauerstofffreier, theils sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, die ihrer Constitution nach häufig verschieden sind. Unter dieser Bezeichnung sind daher chemische Verbindungen von oft sehr verschiedenem Typus, gemeinsamer äusserer Charaktere wegen zusammengeworfen: Aldehyde, Ester, Aethersäuren, Säuren u. s. w.

Harze. 4. **Harze.** — Ebenfalls vielfach natürlich als Producte des Pflanzenlebens erzeugte, aus C, H und O bestehende Stoffe, häufig durch Oxydation der ätherischen Oele entstanden, von gemeinsamen physikalischen Charakteren. Auch sie sind, wie sie natürlich vorkommen, Gemenge verschiedener Verbindungen. Ihre Constitution ist übrigens noch wenig erforscht. Viele sind wichtige Arzneistoffe.

Gerbstoffe. 5. **Gerbstoffe oder Gerbsäuren.** Eine Reihe stickstofffreier organischer Säuren, ausgezeichnet durch herben adstringirenden Geschmack, durch die Fähigkeit, mit Leim und thierischen Membranen unlösliche Verbindungen zu erzeugen (Leder), und durch die meisten Metalloxyde gefällt zu werden. Sie sind Producte des Pflanzenlebens und ihre chemische Constitution ist noch sehr unvollkommen erforscht.

Bitterstoffe. 6. **Bitterstoffe.** — Ternär zusammengesetzte, aus C, H und O bestehende organische, meist krystallisirbare organische Verbindungen von intensiv bitterem Geschmack. Rationelle Formeln fehlen meistens. Einige davon gehören in die nächstfolgende Gruppe.

Glukoside. 7. **Glukoside.** — Alle hierher gehörigen Stoffe sind dadurch charakterisirt, dass sie theils durch Einwirkung von Fermenten, theils durch Säuren und Alkalien sich in Traubenzucker und einen zweiten theils harzartigen, theils krystallisirbaren Stoff spalten, wobei gewöhnlich die Elemente des Wassers aufgenommen werden. Sie bestehen alle aus C, H und O, sind Producte des Pflanzenlebens, und es gehören hierher mehrere Gerbstoffe und die meisten Bitterstoffe, auch einige Harze.

8. Farbstoffe oder Pigmente. — Meist aus C, H und O bestehende amorphe oder krystallisirbare Materien von ausgezeichneter Farbe oder fähig, unter gewissen Bedingungen in gefärbte Stoffe überzugehen. Sie sind meist Producte des Pflanzen- und Thierlebens, und ihrer Zusammensetzung und chemischen Constitution nach im Allgemeinen wenig bekannt. Die pflanzlichen Pigmente, so wie sie gewonnen und verwendet werden, sind Gemenge mehrerer, oft sehr verschiedener Verbindungen. Farbstoffe.

9. Albuminate. — Stoffe, die die wesentlichen und wichtigsten Bestandtheile des Blutes und Fleisches der Thiere bilden, auch im Pflanzenreiche vorkommen, aber noch nie auf künstlichem Wege erzeugt sind. Sie bestehen aus C, H, N, O und S, sind amorph oder organisirt, und leiten sich alle vom Albumin oder Eiweissstoff, als ihrer Muttersubstanz, ab. Ihre chemische Constitution ist noch gänzlich unbekannt. Albuminate.

Die wesentlichen allgemeinen Eigenschaften dieser Familien werden im speciellen Theile noch näher erörtert werden.

Nachstehend geben wir in einem Schema eine übersichtliche Zusammenstellung der wichtigeren Radicale, und dann in einzelnen Tabellen die Ableitung der oben näher entwickelten Gruppen organischer Verbindungen von den Typen der Gerhardt'schen Theorie, wodurch wir das Verständniss und die Uebersicht wesentlich zu fördern und die Einprägung des Systems überhaupt sehr zu erleichtern hoffen.

Alkoholradicale $C_n H_{n+1}$	Säureradicale $C_n H_{n-1} O_2$	Alkoholradicale $C_n H_{n-1}$
einatomig		
$C_2^I H_3 =$ Methyl	$C_2^I H O_2 =$ Formyl	$C_2^I H =$ Formicyl
$C_4^I H_5 =$ Aethyl	$C_4^I H_3 O_2 =$ Acetyl	$C_4^I H_3 =$ Acetoyl
$C_6^I H_7 =$ Propyl	$C_6^I H_5 O_2 =$ Propionyl	$C_6^I H_5 =$ Allyl
$C_8^I H_9 =$ Butyl	$C_8^I H_7 O_2 =$ Butyryl	$C_{10}^I H_9 =$ Angelyl
$C_{10}^I H_{11} =$ Amyl	$C_{10}^I H_9 O_2 =$ Valeryl	
$C_{12}^I H_{13} =$ Caproyl	$C_{12}^I H_{11} O_2 =$ Capronyl	
	$C_{14}^I H_{13} O_2 =$ Oenanthylyl	
$C_{16}^I H_{17} =$ Capryl	$C_{16}^I H_{15} O_2 =$ Capricyl	
	$C_{18}^I H_{17} O_2 =$ Pelargyl	
	$C_{20}^I H_{19} O_2 =$ Caprinylyl	
	$C_{24}^I H_{23} O_2 =$ Lauryl	
	$C_{26}^I H_{27} O_2 =$ Myristyl	
$C_{32}^I H_{33} =$ Cetyl	$C_{32}^I H_{31} O_2 =$ Palmitylyl	
	$C_{36}^I H_{35} O_2 =$ Stearyl	
$C_{54}^I H_{55} =$ Ceryl	$C_{54}^I H_{53} O_2 =$ Cerotyl	
$C_{60}^I H_{61} =$ Myricyl	$C_{60}^I H_{59} O_2 =$ Melissyl	
	<i>Säuren</i> $C_n H_{n-1} O_2$	
		Alkoholradicale einatomig
		$C_{18}^I H_9 =$ Styryl
		$C_{16}^I H_9 =$ Anisoyl
		Dreiatomige $C_n H_{n-1}$
		$C_2^{III} H =$ Formicyl
		$C_4^{III} H_3 =$ Acidyl
		$C_6^{III} H_5 =$ Glyceryl

Alkoholradicale $C_n H_n$	I. Säureradicale $C_n H_{n-2} O_2$ zweiatomig	II. Säureradicale $C_n H_{n-4} O_4$
$C_2^{II} H_2 =$ Methylen	$C_2^{II} O_2 =$ Carbonyl	<i>Säuren</i> $C_n H_{n-2} O_4$
$C_4^{II} H_4 =$ Aethylen	$C_4^{II} H_2 O_2 =$ Glycolyl	$C_4^{II} O_4 =$ Oxalylyl
$C_6^{II} H_6 =$ Propylen	$C_6^{II} H_4 O_2 =$ Lactyl	$C_6^{II} H_2 O_4 =$ Malonylyl
$C_8^{II} H_8 =$ Butylen	$C_8^{II} H_6 O_2 =$ Butylactyl	$C_8^{II} H_4 O_4 =$ Succinylyl
$C_{10}^{II} H_{10} =$ Amylen		$C_{10}^{II} H_6 O_4 =$ Pyrotartrylyl
$C_{12}^{II} H_{12} =$ Caproylen	$C_{12}^{II} H_{10} O_2 =$ Leucyl	$C_{12}^{II} H_8 O_4 =$ Adipylyl
$C_{14}^{II} H_{14} =$ Oenanthylen		$C_{14}^{II} H_{10} O_4 =$ Pimelylyl
$C_{16}^{II} H_{16} =$ Caprylen		$C_{16}^{II} H_{12} O_4 =$ Suberylyl
$C_{18}^{II} H_{18} =$ Pelargylen		$C_{18}^{II} H_{14} O_4 =$ Lepargyl
	<i>Säuren</i> $C_n H_{n-2} O_4$	$C_{20}^{II} H_{16} O_4 =$ Sebacylyl

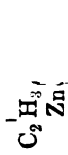
<p>Säureradicale $C_n H_{n-3} O_2$ einatomig Säuren $C_n H_{n-2} O_4$</p> <p>$C_6 H_3 O_2 =$ Acryl $C_{10} H_7 O_2 =$ Angelicyl $C_{14} H_{11} O_2 =$ Damalyl $C_{22} H_{19} O_2 =$ Hypogäyl $C_{26} H_{23} O_2 =$ Oleyl $C_{28} H_{25} O_2 =$ Balänyl $C_{44} H_{41} O_2 =$ Erucyl</p>	<p>Alkoholradicale $C_n H_{n-7}$ einatomig</p> <p>$C_{12} H_5 =$ Phenyl $C_{14} H_7 =$ Benzyl $C_{16} H_9 =$ Xylyl $C_{18} H_{11} =$ Cumenyl $C_{20} H_{13} =$ Cymyl</p>	<p>Säureradicale $C_n H_{n-9} O_2$ einatomig</p> <p>$C_{14} H_5 \cdot O_2 =$ Benzoyl $C_{16} H_7 \cdot O_2 =$ Toluyll $C_{20} H_{11} O_2 =$ Cuminyll</p> <p>Säuren $C_n H_{n-8} O_4$</p>
<p>Säureradicale einatomig</p> <p>$C_{18} H_7 O_2 =$ Cinnamyl $C_{16} H_7 O_4 =$ Anisyl $C_{18} H_7 O_4 =$ Cumaryl</p>	<p>Dreiatomige Säureradicale</p> <p>$C_{12} H_5 O_8 =$ Citryl $C_{12} H_3 O_8 =$ Aconityl $C_{14} H O_8 =$ Meconyl $C_{14} H O_6 =$ Chelidonyl</p>	<p>Metallradicale</p> <p>$(C_2 H_3)_2 As =$ Arsenbimethyl $(C_2 H_3)_4 As =$ Arsenmethylium $(C_4 H_6)_2 As =$ Arsenäthyl $(C_4 H_6)_3 As =$ Arsentriäthyl $(C_4 H_6)_4 As =$ Arsenäthylium $(C_2 H_3)_3 Sb =$ Stibmethyl $(C_2 H_3)_4 Sb =$ Stibmethylium $(C_4 H_6)_3 Sb =$ Stibäthyl $(C_4 H_6)_4 Sb =$ Stibäthylium $(C_{10} H_{11})_3 Sb =$ Stibamyl $(C_{10} H_{11})_2 Sb =$ Stibbiamyl $C_4 H_5 \cdot Sn =$ Stannäthyl $C_4 H_5 \cdot Bi =$ Bismäthyl $(C_4 H_6)_3 Bi =$ Bismtriäthyl $C_4 H_5 \cdot Te =$ Telluräthyl $C_2 H_3 \cdot Hg_2 =$ Hydrargyromethyl $C_4 H_5 \cdot Hg_2 =$ Hydrargyroäthyl $C_{10} H_{11} \cdot Hg_2 =$ Hydrargyramyl $C_6 H_5 \cdot Hg_2 =$ Hydrargyrallyl</p>
<p>Alkoholradicale</p>	<p>Haloidradicale</p> <p>$C_2 N =$ Cyan $C_4 N_2 =$ Bicyan $C_6 N_3 =$ Tricyan $C_{18} N_{13} =$ Mellan</p>	
<p>Zweiatomige Säureradicale</p> <p>$C_6 O_6 =$ Mesoxalyl $C_8 O_4 =$ Mellithyl $C_8 H_4 O_6 =$ Malyll $C_8 H_2 O_4 =$ Fumaryl $C_8 H_4 O_8 =$ Tartryll $C_{10} O_6 =$ Krokonyll $C_{12} H_8 O_{12} =$ Mucyll $C_{14} H_4 O_2 =$ Salicyll $C_{14} H_{10} O_8 =$ Chinyll</p>	<p>Metallradicale</p> <p>$C_6 N_3 \cdot Fe_2 =$ Ferrocyan $C_{12} N_6 \cdot Fe_2 =$ Ferridcyan $C_{12} N_6 \cdot Co_2 =$ Cobaltidcyan $C_4 N_2 \cdot Pt =$ Platincyan $C_{10} N_5 \cdot (NO_2) Fe_2 =$ Nitroferridcyan</p>	

TABELLE II.

Typus Wasserstoff



Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die Radicale. 2. Die Hydrüre. 3. Einige Metallverbindungen der Radicale. 4. Die Aldehyde. 5. Die Ketone. 6. Einige Metallradicale:



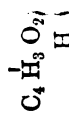
Methylzink

(Metallverbindung)



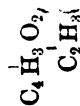
Methylwasserstoff

(Hydrür)

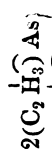


Acetaldehyd

(Aldehyd)

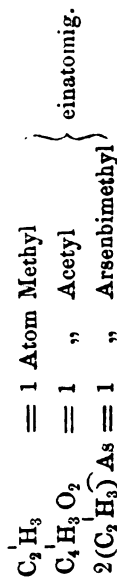


(Keton)



Arsenbimethyl

(Metallradical)



Typus Chlorwasserstoff

I. H/ Cl

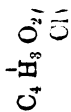
II. H₂/ Cl₂

III. H/ Cl₃

Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die Haloidäther einatomiger Alkohole. 2. Die Chlorüre, Bromüre und Jodüre einatomiger Säureradiale. 3. Die Chlorüre etc. mehratomiger Alkohole. 4. Die Chlorüre mehrbasischer Säureradiale:



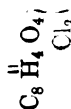
Aethylchlorür
(Haloidäther)



Acetylchlorür



Aethylenchlorür



Succinylchlorür
(Chlorüre zweibasischer Säuren)



Glycerylbromür
(Haloidäther dreiatomiger Alkohole)

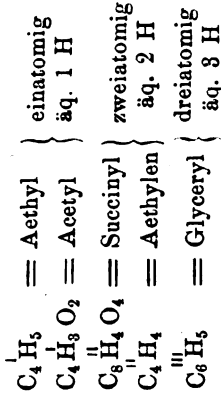


TABELLE IV.

Typus Wasser.

Primäre Form $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O}_2 \right.$

Von dem Typus Wasser primäre Form leiten sich ab: 1. Die einatomigen Alkohole. 2. Die Aether. 3. Die einbasischen Säuren. 4. Die zusammengesetzten Aether. 5. Die gemischten Aether. 6. Die Anhydride ein- und zweibasischer Säuren. 7. Die Amidosäuren:

$\begin{matrix} \text{C}_4 \text{H}_9 \text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \right.$	$\begin{matrix} \text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_3 \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \right.$	$\begin{matrix} \text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_2 \text{O}_2 \\ \text{M} \end{matrix} \left\{ \right.$	$\begin{matrix} \text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_2 \text{O}_2 \\ \text{C}_4 \text{H}_5 \end{matrix} \left\{ \right.$
Aethylalkohol (Alkohole)	Aethyläther (Aether)	Essigsäure Salze (Salze einbas. Säuren)	Essigsaures Aethyl (zusammengesetzte Aether)
$\begin{matrix} \text{C}_4 \text{H}_5 \text{O}_2 \\ \text{C}_{10} \text{H}_{11} \end{matrix} \left\{ \right.$	$\begin{matrix} \text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_2 \\ \text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_2 \end{matrix} \left\{ \right.$	$\begin{matrix} \text{C}_6 \text{H}_4 \text{O}_3 \text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \right.$	$\begin{matrix} \text{C}_4 \text{H}_3 \text{N} \text{H}_5 \text{O}_2 \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \right.$
Aethyl-Amyläther (gemischte Aether)	Essigsäureanhydrid (Anhydride ein- basischer Säuren)	Milchsäureanhydrid (Anhydride zwei- basischer Säuren)	Amidoessigsäure (Amidosäuren)

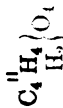
$\text{C}_4 \text{H}_5$	= Aethyl
$\text{C}_{10} \text{H}_{11}$	= Amyl
$\text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_2$	= Acetyl
$\text{C}_6 \text{H}_4 \text{O}_2$	= Lactyl, zweiatomig, d. h. äq. 2 H
M	= ein beliebiges Metall.

einatomig, d. h. äq. 1 H

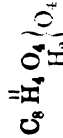
Typus Wasser.

Secundäre Form $\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{O}_4 \\ \text{O}_4 \end{matrix} \right.$

Von dem Typus secundäre Form leiten sich ab: 1. Die zweiatomigen Alkohole oder Glycole. 2. Die zweibasischen Säuren. 3. Die zusammengesetzten Aether zweibasischer Säuren. 4. Die Aethersäuren zweibasischer Säuren.



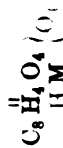
Aethylenalkohol
(zweiatomige Alkohole
oder Glycole)



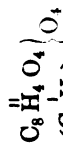
Bernsteinsäure
(zweibasische Säuren)



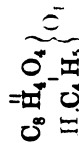
Neutrale bernstein-
saure Salze



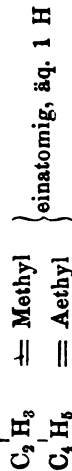
Saure bernstein-
saure Salze



Bernsteinsaures Methyl
(zusammengesetzte Aether
zweibasischer Säuren)



Aetherbernsteinsäure
(Aethersäuren zweibasischer
Säuren)



M = ein beliebiges Metall.

TABELLE VI.

Typus Wasser.

Tertiäre Form H_3/O_k
 H_3/O_k

Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die dreiatomigen Alkohole. 2. Die dreibasischen Säuren und ihre Salze. 3. Die zusammengesetzten Aether dreibasischer Säuren. 4. Die Aethersäuren erster und zweiter Ordnung dreibasischer Säuren.

$\text{C}_6\text{H}_5/\text{O}_c$ H_1/O_c	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8/\text{O}_c$ H_1/O_c	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8/\text{O}_c$ M_3/O_c	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8/\text{O}_c$ $\text{H}_1\text{M}_2/\text{O}_c$
Glycerin (dreiatomige Alkohole)	Citronensäure (dreibasische Säuren)	Neutrale citronensaure Salze	Saure Salze erster Ordnung
$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8/\text{O}_c$ $\text{H}_2\text{M}/\text{O}_c$	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8/\text{O}_c$ $(\text{C}_3\text{H}_3)_3/\text{O}_c$	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8/\text{O}_c$ $\text{H}(\text{C}_3\text{H}_3)_2/\text{O}_c$	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8/\text{O}_c$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3/\text{O}_c$
Saure Salze zweiter Ordnung	Neutraler Citronensäure- Methyläther (neutraler Ester)	Methyläthercitronensäure (Aethersäure erster Ordnung)	Methyläthercitronensäure (Aethersäure zweiter Ordnung)

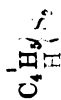
C_6H_6 = Glyceryl } dreiatomig, äq. 3
 $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_8$ = Citryl }
 C_2H_3 = Methyl, einatomig, äq. 1 H
 M = 1 Aeq. eines beliebigen Metalls.

TABELLE VII.

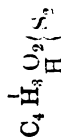
Typus Schwefelwasserstoff.



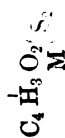
Von dem Typus Schwefelwasserstoff leiten sich ab: 1. Die Mercaptane. 2. Die Sulfäther. 3. Einbasische organische Sulfosäuren, ihre Anhydride und Ester.



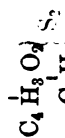
Aethylmercaptan
(Mercaptane)



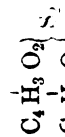
Thiacetsäure
(einbasische Sulfosäure)



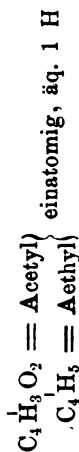
Thiacetsaure Salze



Thiacetsaures Aethyl
(Zus. Aether einbas. Sulfosäuren)



Thiacetsäureanhydrid



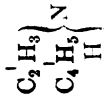
Typus Ammoniak.



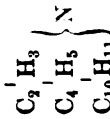
Von dem Typus Ammoniak, primäre Form, leiten sich ab: 1. Die Amid-, Imid- und Nitrilbasen. 2. Die Amide einbasischer Säuren. 3. Die Anilide einbasischer Säuren. 4. Die Imide. 5. Die Anilimide zwei- basischer Säuren.



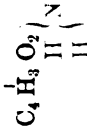
Methylamin
(Amidbase)



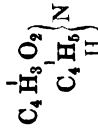
Methyläthylamin
(Imidbase)



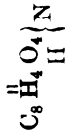
Methyläthylamylamin
(Nitrilbase)



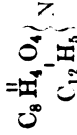
Acetamid
(Amide einbas. Säuren)



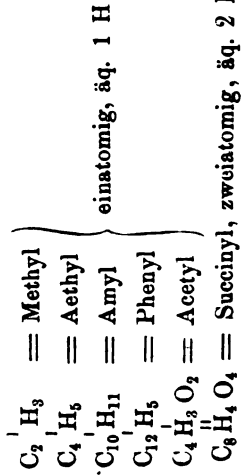
Aethylacetamid
(Anilide einbas. Säuren)



Succinimid
(Imide zweibas. Säuren)



Succinanilimid



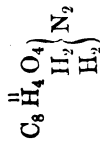
$\text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_4 = \text{Succinyl}$, zweiatomig, äq. 2 H

TABELLE IX.

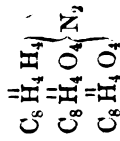
Typus Ammoniak.



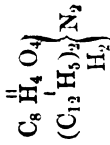
Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die Amide zweibasischer Säuren. 2. Die Anilide zweibasischer Säuren. 3. Die Imide und Anilimide dreibasischer Säuren.



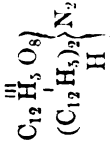
Succinamid
(primäre Amide
zweibas. Säuren)



Trisuccinamid
(tertiäre Amide
zweibas. Säuren)
(Diazotüre)



Succinanilid.
(secundäre Amide
zweibas. Säuren)
(Anilide)



Phenyleitrimid
(Imide oder Anilimide
dreibas. Säuren)

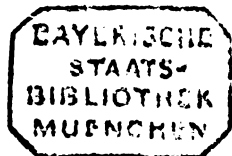
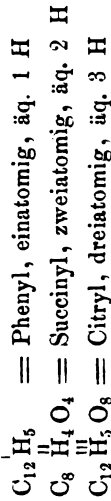
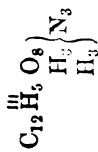


TABELLE X.

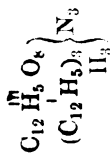
Typus Ammoniak.



Von diesem Typus leiten sich ab: 1. Die Amide dreibasischer Säuren. 2. Die Anilide dreibasischer Säuren.



Citramid
(Amide dreibasischer Säuren)



Citränilid
(Anilide dreibasischer Säuren)

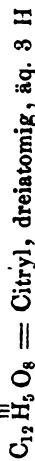
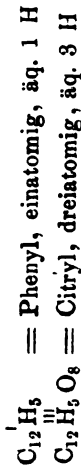
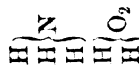
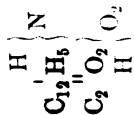
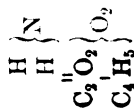
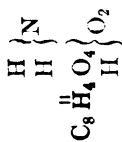
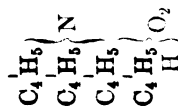


TABELLE XI.

Typus Ammoniak-Wasser
(Ammoniumoxyhydrat)



Von diesem gemischten Typus leiten sich ab: 1. Die Ammoniumbasen. 2. Die Aminsäuren. 3. Die Aetheraminsäuren.



Teträthylumoxyhydrat
(Ammoniumbasen)

Succinaminsäure
(Aminsäuren)

Urethan
(Ester der Carbinaminsäure)

Phenylcarbinaminsäure
(Aetheraminsäuren)

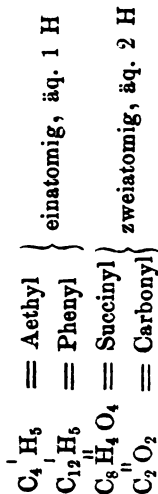
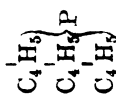


TABELLE XII.

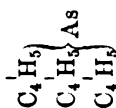
Typus Phosphorwasserstoff



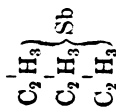
Von diesem Typus und den abgeleiteten: Arsenwasserstoff und Antimonwasserstoff, leiten sich ab: 1. Die Phosphorbasen der Alkoholradicale. 2. Einige Arsen- und Antimonderivate der Alkoholradicale (Metallradicale).



Triäthylphosphin
(Phosphorbase)



Triäthylarsin
(Metallradical)

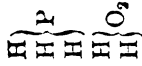


Trimethylstibin
(Metallradical)



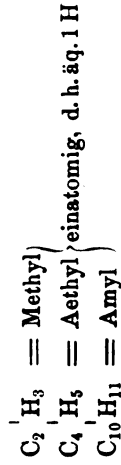
TABELLE XIII.

Typus Phosphorwasserstoff-Wasser



Von diesem Typus und den abgeleiteten, in denen der Phosphor durch Antimon oder Arsen ersetzt ist, leiten sich einige das Ammoniumoxyhydrat in seinem Verhalten nachahmende phosphor-, arsen- und antimonhaltige organische, stark basische Verbindungen ab:

$\begin{array}{l} \text{C}_2 \text{H}_3 \\ \text{C}_2 \text{H}_3 \left\{ \text{P} \right. \\ \text{C}_2 \text{H}_3 \\ \text{C}_2 \text{H}_3 \left\{ \text{O}_2 \right. \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{C}_4 \text{H}_5 \\ \text{C}_4 \text{H}_5 \left\{ \text{As} \right. \\ \text{C}_4 \text{H}_5 \\ \text{C}_4 \text{H}_5 \left\{ \text{O}_2 \right. \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{C}_4 \text{H}_5 \\ \text{C}_4 \text{H}_5 \left\{ \text{Sb} \right. \\ \text{C}_4 \text{H}_5 \\ \text{C}_4 \text{H}_5 \left\{ \text{O}_2 \right. \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{C}_2 \text{H}_3 \\ \text{C}_2 \text{H}_3 \left\{ \text{As} \right. \\ \text{C}_{10} \text{H}_{11} \\ \text{C}_{10} \text{H}_{11} \left\{ \text{O}_2 \right. \\ \text{H} \end{array}$	Phosphomethyl- oxyhydrat	Arsenäthyl- oxyhydrat	Stibäthyl- oxyhydrat	Arsenbimethyl- amylumoxyhydrat
---	--	--	--	-----------------------------	--------------------------	-------------------------	-----------------------------------



Specieller Theil.

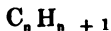
Erster Abschnitt.

A. Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

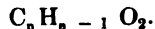
Erste Reihe.

Allgemeine Formel

Alkoholradiale



Säureradiale



I. Alkoholradiale.

(Vergl. Tabelle I, Columnne 1.)

Sie gehören einer homologen Reihe an.

Die hierher gehörigen Radiale bilden eine vielgliedrige homologe Reihe, deren Verbindungen zu den beststudirten und wichtigsten der organischen Chemie zählen.

In ihrem chemischen Charakter gleichen sie dem Wasserstoff; ihre gasförmigen und in Dampf überführbaren Verbindungen zeigen dieselben Condensationsverhältnisse wie die entsprechenden Wasserstoffverbindungen, die isolirt sind sogar zum Theil wie der Wasserstoff brennbare Gase, und sie können auch den Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent ohne Aenderung des Volumens der Verbindungen vertreten. Sie sind einatomig, d. h., sie sind einem Aequivalent Wasserstoff äquivalent, oder mit anderen Worten: sie vertreten 1 H in den Typen.

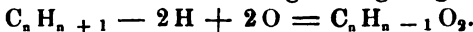
Die Alkoholradicale dieser Reihe verbinden sich mit Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Chlor, Jod, Brom und Fluor, auch mit Metallen. Letztere Verbindungen haben zuweilen den Charakter gepaarter Radicale (metallhaltige Radicale).

Jedem der Alkoholradicale entspricht ein Aether und ein Alkohol, zusammengesetzte Aether oder Ester: Verbindungen von Säuren mit den Alkoholradicalen, und Aethersäuren. Die Verbindungen mit Salzbildnern sind die Haloidäther.

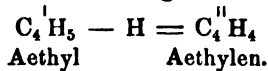
Die Verbindungen der Alkoholradicale mit Schwefel und den übrigen Elementen der Schwefelgruppe verhalten sich den Sulfüren der Metalle analog. Die Schwefelverbindungen bilden so wie einige Schwefelmetalle Sulphydrate, die sogenannten Mercaptane.

Durch den Einfluss oxydirender Agentien gehen die Alkohole unter Verlust von 2 Aeq. Wasserstoff in Aldehyde über, und diese verwandeln sich durch Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in eigenthümliche Säuren.

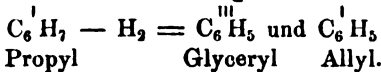
Der Uebergang der Alkoholradicale in die correspondirenden Säureradicale wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:



Durch Verlust von 1 Aeq. Wasserstoff gehen die Alkoholradicale unserer Reihe in dem ölbildenden Gase entsprechende polymere Kohlenwasserstoffe, die selbst zweiatomige Radicale sind, über.



Durch Verlust von 2 Aeq. Wasserstoff verwandeln sie sich in Radicale, die bald ein- bald dreiatomig sind.



Der Wasserstoff in den Alkoholradicalen kann durch Chlor und andere Salzbildner zum Theil oder ganz substituirt werden.

Anderseits haben diese Radicale eine merkwürdige Beziehung zum Ammoniak. Der Wasserstoff im Ammoniak ist nämlich Aequivalent für Aequivalent durch Alkoholradicale vertretbar. Durch eine derartige Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak entstehen die sogenannten Ammoniakbasen oder Amine.

Einige von den Alkoholradicalen sind isolirt dargestellt, und dann bei gewöhnlicher Temperatur entweder gasförmig, oder sehr flüchtige Flüssigkeiten, welche ebenso wie der freie Wasserstoff, dessen Analoga sie sind, unter gewöhnlichen Bedingungen keine ausgesprochenen Affinitäten zeigen, wohl aber unter Mitwirkung von Licht, Wärme und Elektrizität.

Die Alkoholradicale, ihre Verbindungen, ihre Derivate und Substitutionsproducte stehen in mehr oder minder inniger Beziehung zu den Fetten, den ätherischen Oelen, den Alkaloiden, den Kohlehydra-

Verbindungen derselben.

Aether, Alkohole, Ester, Aethersäuren, Haloidäther.

Sulfure und Mercaptane.

Aldehyde und eigenthümliche Säuren.

Durch Verlust von 1 Aeq. H gehen sich zwei-atomige, durch Verlust von 2 Aeq. H in ein- oder dreiatomige neue Radicale über.

Ihr Wasserstoff kann durch Chlor, Brom etc. substituirt werden, und sie können den Wasserstoff im Ammoniak ersetzen.

Einige der Alkoholradicale sind isolirt.

Allgemeine Betrachtungen über die Beziehungen der Alkoholradicale.

ten, und selbst zu den Albuminaten, sie gehören sowohl in theoretisch-chemischer als auch in physiologischer Hinsicht zu den wichtigsten Stoffen der organischen Chemie.

Da sie alle homologen Reihen angehören, so ist auch der Platz für jene Verbindungen und Derivate, die noch nicht entdeckt und dargestellt sind, schon im Voraus genau bestimmt, und ihre Existenz im Wege der Induction erschlossen. Da die physikalischen Eigenschaften der Glieder homologer Reihen je nach der Stellung der Glieder gewisse Gesetzmässigkeiten zeigen (vergl. Siedepunctsregelmässigkeiten), so können wir sogar die Eigenschaften solcher noch gar nicht entdeckter Verbindungen im Voraus bestimmen.

Von dem Momente an, wo ein Körper als Alkohol, als Aether, oder überhaupt als die Verbindung eines Alkoholradicals erkannt ist, ergibt sich von selbst eine grosse Reihe von Stoffen, die aus diesem Körper erhalten werden müssen, und da unter diesen Verbindungen nicht selten solche sind, die man schon dargestellt hat, oder die durch den Lebensprocess der Thiere und Pflanzen erzeugt werden, deren Beziehungen zu Alkoholradicalen aber man bis dahin nicht kannte, so erhält man durch die Einreihung solcher Stoffe in die Verbindungen der Alkoholradicale oft merkwürdige Aufschlüsse. So kannte man vorher die Baldriansäure als einen Bestandtheil der Baldrianwurzel, und als Zersetzungsproduct der Fette durch oxydirende Agentien. Als man aber das gereinigte Kartoffelfuselöl als einen Alkohol, den Alkohol des Amyls, $C_{10}H_{12}O_2$, erkannt hatte, ergab sich, dass die diesem Alkohol von obiger Formel entsprechende Säure keine andere wie die Baldriansäure sein könne. Alkohole gehen in die ihnen correspondirenden Säuren durch Verlust von 2 H und Aufnahme von 2 O über:



Die dem Kartoffelfuselöl entsprechende Säure muss daher die Formel $C_{10}H_{10}O_4$ haben. Dies ist aber die Zusammensetzung des Valerian- oder Baldriansäurehydrats. Sind diese Voraussetzungen richtig, so muss man durch Behandlung des Kartoffelfuselöls mit oxydirenden Agentien Baldriansäure erhalten, was denn in der That auch der Fall ist. So hat ein näheres Studium des ätherischen Oels einer auf New-Jersey wachsenden Pflanze, der *Gaultheria procumbens*, ergeben, dass man es als eine Verbindung eines Alkoholradicals, des Methyls mit Salicylsäure, betrachten könne. Wirklich zerfällt das Gaultheriaöl durch Behandlung mit Kali in Methylalkohol und salicylsaures Kali, und durch Destillation von Methylalkohol, Salicylsäure und Schwefelsäure lässt sich Gaultheriaöl künstlich darstellen.

Mit den Fetten stehen die Verbindungen der Alkoholradicale insofern in naber Beziehung, als einerseits die eigenthümlichen Säuren, welche den Alkoholen correspondiren, zum Theil wirkliche Bestandtheile der Fette sind, zum Theil aber sich aus letzteren durch Oxydationsvorgänge bilden, und als andererseits der chemische Typus der neutralen Fette

Beziehungen zu den Fetten.

selbst wieder, wie weiter unten näher erörtert werden wird, der zusammengesetzten Aether ist.

Von denjenigen Stoffen, die man unter dem Namen der ätherischen Oele zusammenzufassen pflegt, sind einige als Aldehyde, andere als zusammengesetzte Aether erkannt worden, und dadurch der Nachweis geliefert, dass wengleich die Verbindungen der Alkoholradicale zum grossen Theile Kunstproducte sind, sie doch auch durch den Lebensprocess erzeugt werden können.

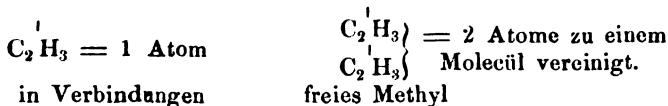
Die Beziehung der Alkoholradicale zu den Kohlehydraten ist eine genetische, insofern aus den Kohlehydraten zunächst durch Gährungsvorgänge und trockne Destillation Alkohole, Aldehyde und andere hierher gehörige Verbindungen erzeugt werden. Doch ist es wohl möglich, dass die Kohlehydrate selbst zu freilich mehratomigen Alkoholen zählen. Auch zu den Albuminaten stehen die Alkoholradicale vorzugsweise in genetischer Beziehung, indem unter deren Oxydationsproducten Aldehyde und Aldehydsäuren nachgewiesen sind.

Von der Beziehung der Alkoholradicale zum Ammoniak war bereits die Rede. Durch Einwirkung von gewissen Verbindungen der Alkoholradicale auf Ammoniak können wir eine grosse Menge organischer Basen oder Alkaloide künstlich darstellen, und es ist sehr wahrscheinlich, dass auch die natürlich vorkommenden Alkaloide zu den Alkoholradicalen in einer ähnlichen Beziehung stehen, wie die sogenannten Ammoniakbasen.

Die Verbindungen der Alkoholradicale bieten nicht nur das genauest erforschte und vollständigste Beispiel der Homologie dar, sondern sie enthalten auch Repräsentanten aller Arten chemischer Verbindungen: Säuren, Basen, indifferente Stoffe, Verbindungen vom Charakter des Wasserstoffs, der Metalloxyde, Haloidsalze, Sulfüre, der Salze u. s. w. Das erste Glied der Reihe der Alkoholradicale, deren allgemeine Formel C_nH_{n+1} ist, ist das Methyl C₂H₃, jedes nächstfolgende Glied enthält je zwei CH mehr. Ziehen wir vom Methyl C₂H₃ C₂H₂ ab, so bleibt H, der typische Repräsentant aller dieser Radicale.

M e t h y l.

Symb. Me.



Das isolirte Methyl ist ein farb- und geruchloses, in Wasser sehr wenig lösliches Gas von 1,036 specif. Gewicht, welches auch bei — 15° C. noch nicht condensirt wird. Es ist brennbar, und brennt angezündet mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme, ähulich dem Grubengas.

In Alkohol ist das Methylgas auch nur wenig löslich, concentrirte

106 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure und Kalilauge wirken darauf nicht ein. Es verbindet sich auch nicht direct mit Sauerstoff, Schwefel, Jod, und im Dunkeln auch nicht mit Chlor. Im Lichte dagegen vereinigen sich gleiche Volumina Chlorgas und Methylgas ohne Volumensverminderung zu Chlorwasserstoffsäure und einem andern noch nicht genau studirten Gase.

Ein Atom Methyl entspricht 2 Volumina, ein Molekül 4 Volumina.

Darstellung.

Man erhält das Methyl, wenn man Jodmethyl mit metallischem Zink in einer zugeschmolzenen Glasröhre längere Zeit einer Temperatur von 150° C. aussetzt. Es bildet sich dabei Jodzink, Zinkmethyl und freies Methyl, welches in dem zugeschmolzenen Rohr durch seinen eigenen Druck verdichtet wird. Beim Oeffnen des Rohrs wird es gasförmig, und kann über Quecksilber aufgefangen werden. Das Methyl bildet sich ausserdem bei der Zersetzung von Cyanäthyl durch Kalium, und bei der Einwirkung galvanischer Ströme auf eine concentrirte Lösung von essigsaurem Kali.

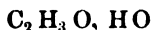
Verbindungen des Methyls.

Die wichtigeren der Verbindungen des Methyls sind nachstehende:

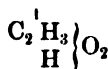
Methylalkohol.

Syn. Methoxyhydrat, Holzgeist, Holzalkohol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Eigenschaften.

Der vollkommen gereinigte Methylalkohol stellt eine farblose, bewegliche Flüssigkeit dar von 0,807 specif. Gew. von eigenthümlichem geistigem Geruch, und brennendem Geschmack. Er siedet bei 65° C., und destillirt ohne Zersetzung über. Der Methylalkohol oder Holzgeist ist brennbar, und brennt mit derselben wenig leuchtenden Flamme, welche den Weingeist charakterisirt. Mit Wasser, Weingeist und Aether mischt er sich in allen Verhältnissen, und wirkt so wie der Weingeist innerlich genommen, im concentrirtesten Zustand als Gift, und verdünnt berauschend. Der Methylalkohol löst etwas Schwefel und Phosphor auf, ferner viele Harze, die Fette und die ätherischen Oele, er verhält sich überhaupt dem Weingeist ausserordentlich analog, so wie dieser löst er Aetzbaryt und Chlorcalcium auf, und verbindet sich damit.

Der Methylalkohol ist ein wahrer Alkohol, und besitzt alle einem solchen zukommende chemische Charaktere. Durch Behandlung mit Säuren geht er in Methyläther über, unter der Einwirkung oxydirender Agentien verliert er zunächst 2 Aeq. H und nimmt 2 Aeq. O auf, und geht dadurch in Ameisensäure über.

Das Aldehyd des Methylalkohols ist noch nicht dargestellt.

In Berührung mit Platinmohr verwandeln sich seine Dämpfe sehr rasch in Ameisensäure unter bemerkbarer Wärmeentwicklung.

Concentrirte Schwefelsäure mit Holzgeist gemischt veranlasst zunächst die Bildung von Methylschwefelsäure, die beim Erhitzen allmählig in Methoxyd, Schwefelsäure-Methyläther, schwefligsaures und kohlen-saures Gas zerfällt.

Durch die Einwirkung der Salzbildner auf Holzgeist entstehen mannigfache Zersetzungsproducte, bei der Destillation von Holzgeist mit Chlorkalk bildet sich Chloroform (s. d.).

Gemische von Holzgeist mit Wasser besitzen ein höheres specifisches Gewicht, wie reiner Methylalkohol. Da die specifischen Gewichte solcher Mischungen in bestimmten Verhältnissen gekannt sind, so kann man nach vorhandenen Tabellen den Gehalt derartiger Mischungen an Methylalkohol leicht finden. Da der Holzgeist mancherlei Anwendung findet, und namentlich in England vielfach statt des Weingeistes benutzt wird, so geben wir nachstehend eine solche Tabelle.

Tabelle über die specifischen Gewichte von Gemischen aus Holzgeist und Wasser bei + 9° C.

Specif. Gew.	Procente Methylalkohol	Specif. Gew.	Procente Methylalkohol
0,8070	100	0,9429	40
0,8871	90	0,9576	30
0,8619	80	0,9709	20
0,8873	70	0,9751	10
0,9072	60	0,9857	5
0,9232	50		

Tabelle über den Gehalt von Mischungen von Methylalkohol und Wasser.

Das Aequivalent des Methylalkohols entspricht 4 Volumina. Die Dampfdichte desselben wurde = 1,120 gefunden.

2 Aeq. Kohlenstoff 2 Vol. 1,6600

4 „ Wasserstoff 8 „ 0,5536

2 „ Sauerstoff 2 „ 2,2112

1 Aeq. Methylalkohol 4 Vol. $\frac{4,4248}{4} = 1,1062$

Volumenverhältnisse.

Der Methylalkohol ist in dem bei der trocknen Destillation des Holzes gewonnenen Holzessig enthalten, jedoch in sehr geringer Menge, kaum mehr wie ein Procent. Um daraus rohen Holzgeist zu gewinnen, wird der Holzessig, der Essigsäure, Aceton, brenzliche Oele und mehrere

Darstellung.

andere Stoffe neben Methylalkohol enthält, mit Kalk neutralisirt und destillirt. Das Destillat: der käufliche Holzgeist, wird mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht, welches sich mit dem Methylalkohol verbindet; bei der Destillation im Wasserbade gehen die übrigen Stoffe über, während obige Verbindung in der Retorte zurückbleibt. Man setzt Wasser zu und destillirt abermals, wobei nun mit dem Wasser Methylalkohol übergeht, den man durch mehrmalige Destillation über Aetzkalk wasserfrei erhält.

Man erhält ferner reinen Methylalkohol durch Destillation von Oxalsäure-Methyläther mit Kalihydrat, oder von Gaultheriaöl (Methylsalicylsäure) mit Kali; er bildet sich ausserdem in reichlicher Menge, wenn man vorzugsweise aus Cellulose bestehende Substanzen mit der gleichen Menge Kalihydrat und etwas Wasser allmählig bis zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt.

Auf synthetischem Wege erhält man Methylalkohol durch längeres Erhitzen von Chlormethyl mit Kalilauge bis auf 100° C. Das Erhitzen muss aber mehrere Tage lang fortgesetzt werden.



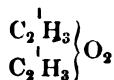
Methyläther.

Syn Methyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Eigen-
schaften.

Farbloses, ätherartig riechendes Gas von 1,617 specif. Gew. und bei - 16° C. noch nicht verdichtbar. Es ist entzündlich, und brennt mit wenig leuchtender, blassblauer Flamme. Gegen Pflanzenfarben ist es vollkommen neutral, und in Wasser ist es sehr löslich. Wasser absorbirt davon bei + 18° C. sein 37faches Volumen. In Weingeist ist es noch viel löslicher wie in Wasser. Trocken mit Chlorgas gemengt, explodirt es mit grosser Heftigkeit. Mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet sich der Methyläther direct, in Schwefelsäurehydrat ist er in reichlicher Menge löslich.

Nach der Formel $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}$ entspräche er 2 Vol., nach der Formel $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_2$ 4 Vol.

Darstel-
lung.

Man erhält das Methyloxyd durch Erhitzen von Holzgeist mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure; man destillirt das Gemenge, und leitet die Dämpfe durch Kalilauge, welche schweflige Säure und andere Stoffe zurückhält.

Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Methyls.

Die hierher gehörigen Verbindungen sind sehr zahlreich, und von ihrem allgemeinen Charakter gilt das, was bereits im allgemeinen Theile S. 78, 79 über zusammengesetzte Aether und Aethersäuren angegeben wurde.

Wir werden hier nur die wichtigeren und zwar nur diejenigen mit anorganischen Säuren beschreiben, die mit organischen Säuren aber bei den betreffenden Säuren abhandeln.

Einbasische Säuren geben mit 1 Aeq. Methyl, zweibasische mit 2 Aeq. Methyl, und dreibasische mit 3 Aeq. Methyl neutrale Methyläther.

Die wichtigeren Bildungsweisen der neutralen zusammengesetzten Aether überhaupt und jener des Methyls sind folgende:

1. Destillation der betreffenden Säure mit dem Alkohol mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure,
2. Erhitzen eines Salzes der Säure mit anorganischer Basis mit Schwefelsäure und dem Alkohol, wobei ein schwefelsaures Salz und ein zusammengesetzter Aether entsteht,
3. Destillation einer Aethersäure mit dem Salze der betreffenden Säure,
4. Sättigen des Alkohols mit chlorwasserstoffsäurem Gase und nachherige Destillation mit der gewünschten Sauerstoffsäure, auch wohl durch Vermischen der Säure mit concentrirter Salzsäure und dem Alkohol,
5. Erhitzen des einfachen Aethers mit der Säure, oder des Alkohols mit der Säure in zugeschmolzenen Glasröhren,
6. Erhitzen der Jodverbindung des Alkoholradicals mit dem trocknen Silberoxydsalz der Säure.

Bildungsweisen der zusammengesetzten Aether.

Die Aethersäuren im Allgemeinen und jene des Methyls erhält man meist durch Mischen der concentrirten Säure und längeres Stehenlassen oder Erwärmen. Die Flüssigkeit wird dann mit Kalk, Baryt oder Bleioxyd gesättigt, wodurch die überschüssige Säure entfernt wird, die mit diesen Basen unlösliche Niederschläge giebt, während die Aethersäure damit lösliche Salze liefert. Die die Aethersäure enthaltende Lösung wird abfiltrirt und durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure die Basis abgeschieden.

der Aethersäuren.

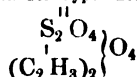
Schwefelsäure-Methyläther.

Syn. Schwefelsaures Methyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, ölige, knoblauchartig riechende Flüssigkeit von 1,324 spec. Gew., bei 188° C. siedend. Durch kaltes Wasser langsam; durch Schwefelsäure-Methyläther.

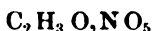
kochendes sehr rasch in Methylalkohol und Methylschwefelsäure sich umsetzend.

Man erhält diesen Aether durch Destillation von 1 Thl. Holzgeist mit 8 — 10 Thln. Schwefelsäure, Waschen des öligen Destillats mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und wiederholte Rectification über gepulverten Aetzbaryt.

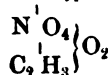
Salpetersäure-Methyläther.

Syn. Salpetersaures Methoxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Salpeter-
säure-
Methyl-
äther.

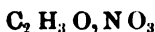
Farblose, schwach ätherartig riechende Flüssigkeit von 1,182 spec. Gew. und bei 66° C. siedend. Brennt angezündet mit gelber Flamme, der Dampf derselben detonirt bis auf 180° C. erhitzt. In Wasser wenig löslich.

Wird erhalten durch Vermischen von 1 Thl. Salpeter mit $\frac{1}{2}$ Thl. Methylalkohol und 1 Thl. Schwefelsäure, wobei sich die Masse so erhitzt, dass der Aether von selbst überdestillirt.

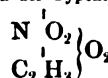
Salpetrigsäure-Methyläther.

Syn. Salpetrigsaures Methylöxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Salpetrig-
säure-
Methyl-
äther.

Bei — 12° C. siedende Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur ein angenehm riechendes Gas.

Entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in Methylalkohol, sowie auch bei der Zersetzung des Brucins (s. d.) mit Salpetersäure.

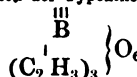
Borsäure-Methyläther.

Syn. Borsaures Methoxyd.

Nach der Radicaltheorie:



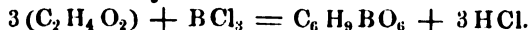
Nach der Typentheorie:



Borsäure-
Methyl-
äther.

Farblose, penetrant riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, bei 72° C. siedend. Sie brennt mit grüner Flamme, Borsäuredämpfe ausstossend. Durch Wasser wird sie zersetzt.

Man erhält den Borsäuremethyläther durch Einwirkung von Chlorbor auf wasserfreien Methylalkohol:



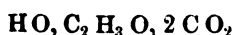
Aethersäuren des Methyls.

Nachstehende verdienen hier zunächst Erwähnung:

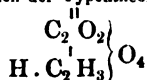
Methyl-Kohlensäure

Syn. Saures kohlensaures Methoxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



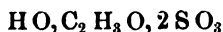
ist nur in Verbindung mit Baryt, als Barytsalz bekannt. Dasselbe stellt Methyl-Kohlen-säure. perlmutterglänzende Schuppen dar, welche durch Wasser leicht in Methylalkohol und doppelt kohlensauren Baryt zersetzt werden.

Man erhält den methylkohlensauren Baryt, indem man in eine Auflösung von Baryt in Methylalkohol trocknes Kohlensäuregas einleitet.

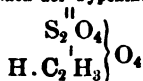
Methyl-Schwefelsäure.

Syn. Saures schwefelsaures Methoxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



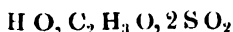
Sehr stark saure Flüssigkeit, bei vorsichtigem Verdunsten in farblosen Prismen krystallisierend, die sich in Wasser leicht lösen. Mit Basen bildet sie leicht krystallisiert zu erhaltende Salze. Das Kalk-, Baryt- und Bleisalz sind in Wasser leicht löslich. Methyl-Schwefel-säure.

Man stellt die Methylschwefelsäure dar, indem man 1 Thl. Holzgeist mit Schwefelsäurehydrat vermischt, mit Wasser verdünnt und die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt sättigt. Man filtrirt und dampft ab, wobei sich der methylschwefelsaure Baryt in Krystallen ausscheidet. Löst man dieses Salz in Wasser, fällt den Baryt durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure aus und verdunstet im luftleeren Raume, so erhält man die Methyl-Schwefelsäure.

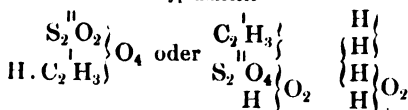
Methyldithionsäure.

Syn. Methyl-schweflige Säure, saures schwefligsaures Methoxyd. Methylunter-schwefelsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

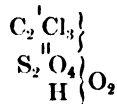


Methyldi-thionsäure.

(n. Kekulé) Typus.

Stark saure, ölige Flüssigkeit, welche bis auf 130° C. erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Bildet mit Basen neutrale lösliche Salze.

Man erhält diese Aethersäure durch Behandlung von Methylbisulfür mit Salpetersäure. Man gewinnt sie endlich aus rein anorganischen Stoffen, was ein hohes theoretisches Interesse gewährt. Bringt man nämlich Schwefelkohlenstoff mit feuchtem Chlorgas zusammen, so bildet sich allmählich ein krystallinischer Körper, der, mit verdünntem Kali behandelt, das Kalisalz einer Säure gibt, die keine andere ist, als die Trichlormethylthionsäure:



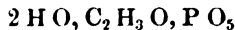
aus dieser kann durch Zink unter Mitwirkung des galvanischen Stroms allmählich sämmtliches Chlor entfernt, und wieder durch Wasserstoff ersetzt werden. Hierbei entsteht zuerst Bichlormethyl-, dann Chlormethylthionsäure.

Monomethylphosphorsäure.

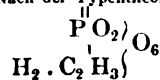
Mono-
methyl-
phosphor-
säure.

Diese Säure ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur in einigen Salzen. Die Formel der freien Säure wäre:

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



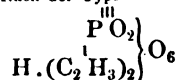
Das Kalksalz krystallisirt mit 4 Aeq. Wasser in glänzenden Blättchen, das Barytsalz ebenso.

Bimethylphosphorsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Bimethyl-
phosphor-
säure.

Sehr saurer Syrup, beim Erhitzen in Methylalkohol und Phosphorsäure zerfallend. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser.

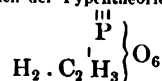
Man erhält beide Säuren durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Methylalkohol.

Methyl-phosphorige Säure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Methyl-
phospho-
rige Säure.

Fadenziehender, sehr saurer Syrup, beim Erhitzen in Holzgeist und

phosphorige Säure zerfallend. Ihre Salze sind sämmtlich amorph, sehr leicht löslich in Wasser.

Die methyl-phosphorige Säure bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorür, PCl_3 , auf Methylalkohol.

Eine sehr interessante Aethersäure des Methyls: Methylsalicylsäure, ist das in der Parfümerie angewandte höchst fein und lieblich riechende Gaultheriaöl, *Winter-green-oil*, wir werden seine nähere Beschreibung aber erst dann geben, wenn wir die Verbindungen des uns jetzt noch unbekanntes Radicals Salicyl besprechen.

Haloidäther des Methyls.

Chlormethyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farbloses Gas, bei $-18^\circ C.$ noch nicht verdichtbar, ätherartig riechend und mit grünesäumter Flamme brennend. In Wasser wenig löslich. Durch längere Einwirkung von Chlor geht es unter Substitution des Wasserstoffs in verschiedene gechlorte Producte über (s. unten). (Chlor-methyl.)

Man erhält das Chlormethyl durch Erhitzen von 1 Thl. Holzgeist mit 2 Thln. Kochsalz und 3 Thln. Schwefelsäure. Das sich entwickelnde Gas wird über Wasser aufgefangen. Von Weingeist wird es in reichlicher Menge gelöst.

Brommethyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose Flüssigkeit von durchdringend ätherischem Geruch, 1,664 specif. Gew. und $13^\circ C.$ Siedepunkt. Etwas in Wasser, leicht in Weingeist löslich. (Brom-methyl.)

Man erhält diese Verbindung, wenn man bei einer Temperatur von $+5^\circ C.$ und bei Abschluss des Sonnenlichtes 50 Thle. Brom in 200 Thln. Holzgeist auflöst, und darauf 7 Thle. trocknen Phosphors allmählich in kleinen Stücken einträgt. Man lässt die Temperatur um einige Grade steigen, und destillirt bei guter Abkühlung. Durch Rectification des Destillats, Waschen des Rectificats mit Wasser von 0° und mit alkalischem Wasser, endlich Rectification über Chlorcalcium wird die Verbindung rein erhalten.

Jodmethyl.

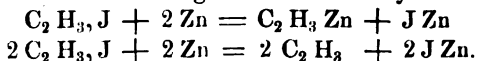
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Jodmethyl. Neutrales, farbloses, mit Wasser nicht mischbares Liquidum von 2,199 specif. Gew. und 43,8° C. Siedepunkt. Das Jodmethyl besitzt einen stechend-ätherischen Geruch, lässt sich schwierig entzünden und verbrennt unter Entwicklung violetter Joddämpfe. In Wasser ist es wenig, in Weingeist leicht löslich. Beim Erhitzen mit metallischem Zink in einer zugeschmolzenen Glasröhre zerlegt es sich in Methyl und Zinkmethyl:



Die Darstellung des Jodmethyls entspricht der des Brommethyls. In eine Lösung von 8 Thln. Jod in 12 — 15 Thln. wasserhaltigem Methylalkohol trägt man allmählich Phosphor in kleinen Stücken ein, wobei sich das Jodmethyl als eine untere Schicht abscheidet. Man destillirt mit Wasser und setzt zu dem Destillate so lange Jod, als noch Entfärbung eintritt, reinigt das Jodmethyl durch Waschen mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium.

Fluormethyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Fluor-
methyl.

Farbloses, leicht entzündliches Gas von 1,186 specif. Gew. und angenehm ätherischem Geruche. Mit einem brennenden Körper berührt brennt es mit bläulicher Flamme unter Entwicklung von Fluorwasserstoff. In Wasser leicht löslich. Greift Glas nicht an.

Das Fluormethyl erhält man durch Destillation eines Gemenges von Schwefelsäure, Fluorkalium und Holzgeist.

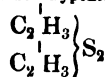
Schwefelverbindungen des Methyls.

Methylsulfür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Methyl-
sulfür.

Sehr dünne, bewegliche, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,845 specif. Gew. und 41° C. Siedepunkt. Wird durch Chlor in einen chlor- und schwefelhaltigen Körper verwandelt. Man erhält diese Verbindung, indem man in eine Auflösung von Einfach-Schwefelkalium in

Methylalkohol Chlormethylgas bis zur Sättigung einleitet, und dann unter starker Abkühlung unter fortwährendem Zuleiten des Gases destillirt.

Die Typentheorie verdoppelt die Formel des Methylsulfürs, aus demselben Grunde aus dem sie die Formel des Methyläthers und der Aether überhaupt verdoppelt, um nämlich das Aequivalent auf 4 Vol. zu beziehen. Die Formel C₂H₃S entspricht nämlich 2 Vol., die Formel C₄H₆S₂ dagegen 4 Vol.

Auch ein Methylbi- und Methyltrisulfür: C₂H₃S₂ und C₂H₃S₃, sind dargestellt. Sie verhalten sich im Allgemeinen dem Methylsulfür ähnlich.

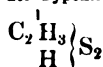
Methyl-Mercaptan

Syn. Methylsulphydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



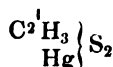
Farblose Flüssigkeit von durchdringend widrigem Geruch, leichter als Wasser und bei 21° C. siedend. In Wasser nur wenig löslich. Mit Quecksilberoxyd verbindet es sich sogleich zu Schwefelmethyl-Quecksilbersulfid, oder Methylmercaptid.

Methyl-
mercaptan

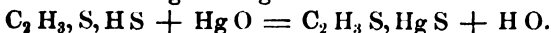
Methyl-
mercaptid.



oder



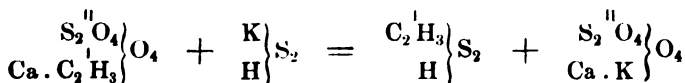
und zwar nach der Formelgleichung:



Das Methylmercaptid krystallisirt aus Weingeist in glänzend weissen Blättern.

Das Methylmercaptan wird dargestellt, indem man 1 Thl. einer Lösung von methylschwefelsaurem Kalk mit 1 Thl. einer Lösung von Kaliumsulfhydrat destillirt, das Destillat mit Kalilauge wäscht und über Chlorcalcium rectificirt.

Den Vorgang versinnlicht typisch die Gleichung:



Methyl und Wasserstoff.

Methylwasserstoff.

Syn. Sumpfgas, Grubengas.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



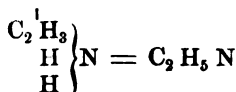
Diese Verbindung wurde bereits im I. Theile dieses Werkes S. 297 beschrieben.

Methyl-
Wasserstoff.

Ammoniakbasen des Methyls.

Das Radical Methyl vermag den Wasserstoff des Ammoniaks Aequivalent für Aequivalent zu vertreten. Die durch diese Substitution entstandenen Verbindungen: die Methylamine, sind Salzbasen von dem Charakter des Ammoniaks. Sie werden im Allgemeinen erzeugt bei der Einwirkung der Haloidverbindungen des Methyls auf Ammoniak, oder bereits theilweise substituirte Ammoniake.

Methylamin.



Methylamin.

Das Methylamin ist das löslichste aller bekannten Gase.

Coërcibles, farbloses Gas von durchdringend ammoniakalischem Geruch und stark alkalischer Reaction. Bis unter 0° abgekühlt, zu einer Flüssigkeit condensirbar, brennbar, von 1,08 specif. Gew. Das Methylamin ist das löslichste aller bekannten Gase; Wasser absorbirt davon mehr als sein 1000faches Volumen. Die Lösung riecht wie das Gas, schmeckt caustisch, reagirt stark alkalisch und neutralisirt Säuren vollständig. Mit Salzsäuregas gibt das Methylamingas dicke, weisse Nebel, ganz so wie Ammoniak, und vereinigt sich damit zu salzsaurem Methylamin. Kalium, in dem Gase erhitzt, verwandelt sich in Cyankalium unter Abscheidung von Wasserstoff.

Hierdurch, durch seine Brennbarkeit und durch seine Zersetzung in Cyanwasserstoffsäure, Methylwasserstoff, Wasserstoff und Cyanammonium beim Durchleiten durch ein glühendes Porzellanrohr unterscheidet sich das Methylamin vom Ammoniak.

Das Methylamin ist wie das Ammoniak eine sehr starke Salzbase, die mit Säuren Salze von dem Typus der Ammoniaksalze bildet. Gegen eine grosse Anzahl von Metalloxyden verhält sich die wässrige Lösung des Methylamins wie Ammoniak.

Salze des Methylamins.

Die Salze des Methylamins sind leicht löslich, zum Theil sogar zerfliesslich. Alle sind flüchtig.

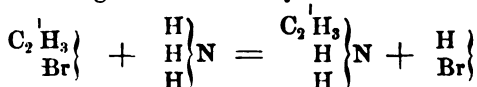
Mit einer concentrirten Auflösung von Platinchlorid geben Methylaminsalze einen orangegelben krystallinischen Niederschlag von Methylamin-Platinchlorid: $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}, \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_2$, das in heissem Wasser löslich, in Alkohol aber unlöslich ist. Auch ein Methylamin-Goldchlorid kann dargestellt werden. Mit Platinchlorür gibt das Methylamin ähnliche Platinbasen, wie das Ammoniak selbst.

Das chlorwasserstoffsäure Methylamin: $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}, \text{HCl}$, krystallisirt in zerfliesslichen, grossen, farblosen Blättern, die in absolutem Alkohol löslich sind (Unterschied von Chlorammonium). Das schwefelsäure und salpetersäure Salz sind ebenfalls in Wasser leicht löslich und krystallisirbar.

Kali entwickelt aus den Methylaminsalzen Methylamin.

Methylamin bildet sich bei mannichfachen Zersetzungsvorgängen, so bei der Einwirkung von siedender Kalilösung, oder schmelzendem Kalihydrat auf cyansaures oder cyanursaures Methyloxyd, ferner von Natronkalk und von Salpetersäure auf Caffeïn, Morphin, Codeïn, Opianin. Es wird erzeugt durch Behandlung von Brommethyl mit Ammoniak:

Bildung
und Dar-
stellung.

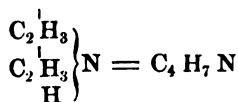


eine Reaction, welche für die Bildung aller dieser sogenannten Ammoniakbasen der Alkoholradicale typisch ist.

Methylamin findet sich unter den Producten der trocknen Destillation der Knochen, des essigsauen Kalks, und soll auch im Steinkohlentheer enthalten sein. Bei der Einwirkung von Salmiak auf Methylalkohol bei 300° C. erhält man Chlormethylamin.

Bei der Darstellung des Methylamins leitet man das auf die eine oder andere Weise entwickelte Methylamin (am besten durch Kochen von cyansaurem Methyloxyd mit Kali) bei guter Abkühlung in eine Wasser enthaltende Vorlage, sättigt mit Salzsäure, dampft zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf und bringt zur Krystallisation. Das erhaltene salzsaure Methylamin wird gut getrocknet, mit dem doppelten Gewichte Aetzkalk gemengt und erhitzt. Das übergehende Gas wird über Quecksilber aufgefangen.

Dimethylamin.

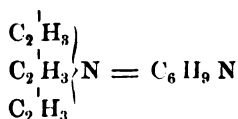


Das Dimethylamin ist dem Methylamin sehr ähnlich. Es ist ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, zwischen — 10° bis — 15° C. siedend, brennbar, und besitzt einen äusserst starken ammoniakalischen Geruch.

Dimethyl-
amin.

Das salzsaure Salz ist ebenfalls zerfliesslich, das Dimethylaminplatinchlorid gelb und in Wasser schwer löslich. Man erhält das Dimethylamin durch Einwirkung von Kalk auf saures schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak, oder durch Erhitzen der letzteren Verbindung für sich in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° bis 160° C.

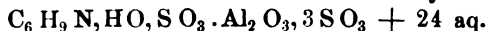
Trimethylamin.



Trimethylamin.

Farbloses, nach Häringslake riechendes, in Wasser leicht lösliches Gas von stark alkalischer Reaction. Die wässrige Lösung schmeckt bitterlich, bläut geröthetes Lackmus und besitzt den Geruch des Gases. Das Trimethylamin bildet mit Säuren leicht lösliche Salze. Das salzsaure Trimethylamin ist zerfliesslich, löslich in Alkohol und gibt mit Platinchlorid gelbes Trimethylaminplatinchlorid.

Wird eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Trimethylamin mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde vermischt, so bildet sich ein dem Ammoniak-Alaun entsprechender Trimethylamin-Alaun in grossen, dem gewöhnlichen Alaun ähnlichen octaëdrischen Krystallen:



Trimethylamin-Alaun.

Vorkommen.

Das Trimethylamin findet sich in grosser Menge in der sogenannten Häringslake, und wurde ausserdem im Kraute von *Chenopodium vulvaria*, den Blüten von *Crataegus oxyacantha*, in *Secale cornutum*, im Knochenöl, Steinkohlentheeröl, im Spiritus alter anatomischer Präparate, im Menschenharn und im Kalbsblute nachgewiesen. Auch unter den Destillationsproducten des Guano, im Saft der Runkelrübenblätter und in gefaulter Hefe hat man es nachgewiesen. Aus der Lake gesalzener Häringe gewinnt man das Trimethylamin, indem man dieselbe mit Aetzkali der Destillation unterwirft, das mit Salzsäure neutralisirte Destillat im Wasserbade abdampft, den Rückstand mit Weingeist von 90 Proc. behandelt, der viel Salmiak ungelöst lässt, den weingeistigen Auszug verdampft und mit Aetzkali in einer Retorte erhitzt. Das übergelassene Trimethylamin lässt man von Wasser absorbiren. — Künstlich bildet es sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylamin.

Darstellung.

Ammoniumbasen des Methyls.

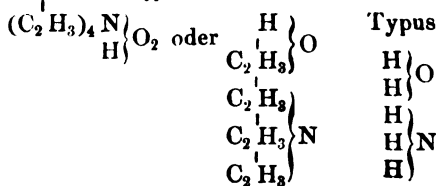
Tetramethylumoxyhydrat.

Syn. Tetramethylammoniumoxyhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Tetramethylumoxyhydrat.

Das Tetramethylumoxyhydrat ist eine zerfliessliche, weisse, stark alkalische Krystallmasse, welche an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht und erhitzt sich zersetzt. Das alkalische Destillat enthält Trimethylamin.

Tetramethylumjodür.

- Man erhält das Tetramethylumoxyhydrat aus dem Tetramethylumjodür: $C_8 C_{12} N J$, durch Behandlung desselben mit Silberoxyd, wobei Jodsilber gebildet wird. Man erhält das Tetramethylumjodür,

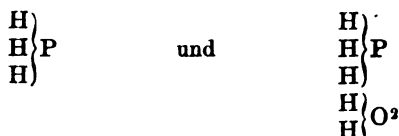
indem man Ammoniak auf überschüssiges Jodmethyl einwirken lässt. Es bildet in Wasser schwer, in Alkohol und Aether kaum lösliche Krystalle. — Das Tetramethylumchlorür gibt mit Platinchlorid prächtig orangerothe Octaëder von Tetramethylum - Platinchlorid: C₈H₁₂NCl, PtCl. — Auch das salpetersaure Salz ist dargestellt.

Phosphorbasen des Methyls.

Durch die Einwirkung von Phosphorcalcium auf Chlormethyl, und ebenso durch die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Zinkmethyl bilden sich im hohen Grade interessante flüchtige phosphorhaltige Körper, die die schlagendsten Analogien mit den Ammoniak- und Ammoniumbasen darbieten, und sich, ebenso wie letztere vom Typus Ammoniak und Ammoniak-Wasser, vom Typus Phosphorwasserstoff und Phosphorwasserstoff-Wasser durch Substitution des Wasserstoffs durch Methyl ableiten. Die Existenz dieser Verbindungen ist gerade deshalb so wichtig, weil dadurch der Parallelismus der Verbindungen des Phosphors und des Stickstoffes in einer früher nicht geahnten Weise beleuchtet wird.

Allgemeine
Betrachtungen
über
die
Phosphor-
basen.

Sowie wir demnach unter Ammoniakbasen basische Verbindungen von dem Charakter des Ammoniaks verstehen, die aus dem Ammoniak durch Substitution von H durch Alkoholradicale entstehen, und unter Ammoniumbasen Ammoniumoxydhydrat, in dem der Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist, so verstehen wir unter Phosphorbasen Körper von basischen, dem Ammoniak ähnlichen Eigenschaften, die sich aus den Typen:



Phosphorwasserstoff Phosphorwasserstoff-Wasser
in ganz analoger Weise durch Substitution des Wasserstoffs durch Alkoholradicale ableiten.

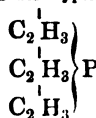
Diese Phosphorbasen sind im Allgemeinen flüchtige Oele von scharf ausgesprochenem eigenthümlichen Geruch und stark basischem Charakter, die in ihrem chemischen Verhalten und in ihren Verbindungen die vollkommenste Analogie mit den Ammoniak- und Ammoniumbasen zeigen.

Trimethylphosphin.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



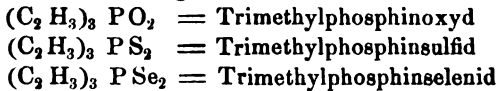
Farblose, durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit, das Licht stark Trimethyl-
phosphin.

brechend, von penetrantem Geruch, in Wasser unlöslich und darauf schwimmend. Ihr Siedepunkt liegt zwischen 40° bis 42° C. An der Luft raucht sie und entzündet sich leicht. Bei der Destillation des Trimethylphosphins bekleiden sich die Wände der Retorte mit Krystallen, welche aus Trimethylphosphinoxyd bestehen.

Obwohl ohne alkalische Reaction ist das Trimethylphosphin in seinem Verhalten zu Säuren doch als eine starke Base charakterisirt. Mit Säuren verbindet es sich unter starker Wärmeentwicklung zu krystallisirbaren Salzen. Das chlorwasserstoffsäure Trimethylphosphin gibt mit Platinchlorid eine orangegelbe Doppelverbindung von Trimethylphosphin-Platinchlorid: $C_6 H_9 P. H Cl. Pt Cl_2$.

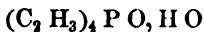
Man erhält das Trimethylphosphin durch Behandlung von Phosphorchlorür mit Zinkmethyl, wobei Chlorzink und Trimethylphosphin entstehen, die, wie es scheint, eine Doppelverbindung eingehen. Aus dieser wird das Trimethylphosphin durch Kali ausgetrieben.

Das Trimethylphosphin verbindet sich mit Sauerstoff, mit Schwefel und Selen zu Verbindungen von den Formeln:

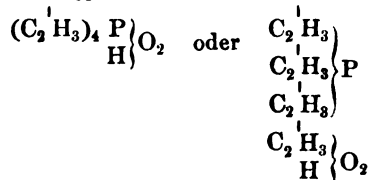


Phosphomethyliumoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:

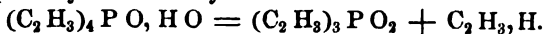


Nach der Typentheorie:



Sehr stark caustische, zerfliessliche Masse von dem Charakter der Kalilauge. Verbindet sich mit Säuren, mit Platin- und Goldchlorid. Das Phosphomethyliumjodür erhält man auf dieselbe Weise wie die entsprechende Methylverbindung durch Einwirkung von Jodmethyl auf Trimethylphosphin. Aus der Jodverbindung erhält man durch Silberoxyd das Oxydhydrat.

Das Phosphomethyliumoxyd zersetzt sich beim Erhitzen in Trimethylphosphinoxyd und Methylwasserstoff:



Metallverbindungen des Methyls.

Die Verbindungen des Methyls mit Metallen sind wie die Metallverbindungen der Alkoholradiale überhaupt sehr merkwürdig. Einige davon sind nämlich selbst gepaarte Radiale und verbinden sich mit

Allgemeines über die Metallverbindungen der Alkoholradiale.

Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod u. s. w. Die Oxyde dieser gepaarten metallhaltigen Radicale sind zuweilen starke Basen, den Metalloxyden in allen Verhältnissen entsprechend, höhere Oxyde aber sind zuweilen Säuren.

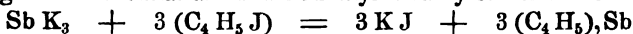
Die Verbindungen der Alkoholradicale mit Arsen und Antimon zeigen zum Theil denselben Charakter und dasselbe Verhalten wie die Ammoniak-, Ammonium- und Phosphorbasen, und es reiht sich demnach Arsen und Antimon auch in dieser, so wie in manchen anderen schon früher erkannten Beziehungen dem Stickstoff und Phosphor an, so dass N, P, As, Sb in der That eine natürliche Gruppe — in ihren Verbindungen und ihrer „Atomigkeit“, man verzeihe den barbarischen Ausdruck, mehr oder weniger vollständigen Parallelismus zeigender — Elemente bilden, die für die Entwicklung der organischen Chemie in hohem Grade wichtig geworden sind. Diesen Elementen in vielen Beziehungen ähnlich verhält sich auch das Zinn.

Die Verbindungen der Alkoholradicale mit einigen anderen Metallen dagegen, so namentlich mit Zink, stellen keine gepaarten Radicale dar, sondern sind Verbindungen im gewöhnlichen Sinne des Wortes.

Die Bildungsweisen der Metallverbindungen der Alkoholradicale sind sehr mannigfache.

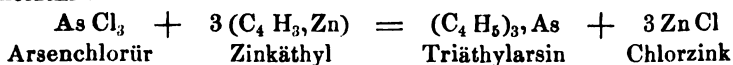
Der allgemeinste Weg zur Darstellung der gepaarten metallhaltigen Radicale ist der, auf die Jodverbindungen der Alkoholradicale Legirungen der betreffenden Metalle mit Kalium oder Natrium, oder die Chlorüre der betreffenden Metalle auf die Zinkverbindung der Alkoholradicale einwirken zu lassen.

So gibt Antimonkalium und Jodäthyl Triäthylstibin und Jodkalium:



Antimonkalium Jodäthyl Jodkalium Triäthylstibin

Arsenchlorür und Zinkäthyl setzen sich um in Triäthylarsin und Chlorzink:

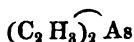


Methyl und Arsen.

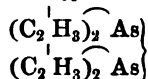
Arsenbimethyl.

Syn. Kakodyl. Methylarseniür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



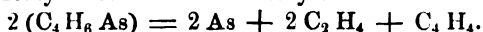
Dieser von Robert Bunsen entdeckte Körper verhält sich wie ein Radical, und war das erste Beispiel eines metallhaltigen Alkoholradicals. Es verbindet sich mit O, S, Cl, Br etc. ganz nach Art der Metalle. Der

Arsenbimethyl.

Namen Kakodyl von $\kappaακός$ und $ύλη$ hat es wegen seines furchtbar stinkenden Geruchs und seiner giftigen Eigenschaften erhalten.

Das Kakodyl findet sich in der unter dem Namen Cadet's rauchende Flüssigkeit oder Alka-sin schon seit nahezu 100 Jahren bekannten Flüssigkeit, welche bei trockner Destillation von essigsäuren Alkalien mit arseniger Säure erhalten wird.

Das reine Arsenbimethyl oder Kakodyl ist eine wasserhelle, höchst ekelhaft riechende Flüssigkeit, welche bei 170°C . siedet. Bei -5°C . wird sie fest, und bildet quadratische glänzende Prismen. An der Luft raucht sie und entzündet sich von selbst unter Verbreitung dicker weisser Dämpfe. Auch in Chlorgas entzündet sich das Kakodyl. Es ist schwerer als Wasser und darin wenig löslich, in Alkohol und Aether aber ist es leicht löslich. In hoher Temperatur zerfällt es in metallisches Arsen, Methylwasserstoff und Aethylen:

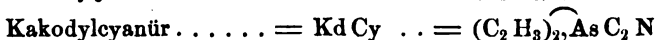
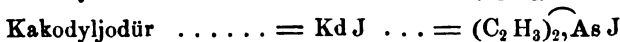
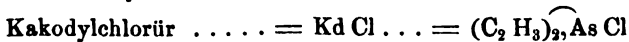
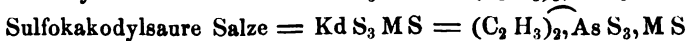
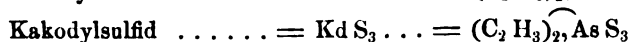
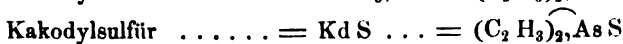
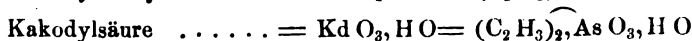
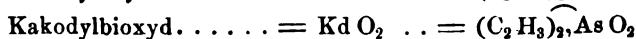
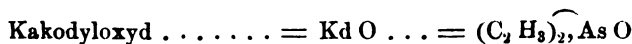
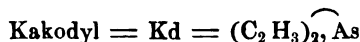


Darstellung. 57

Das Arsenbimethyl erhält man durch längeres Erhitzen des Kakodylchlorürs mit Zinkspähnen in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Das sich dabei bildende Chlorzink wird durch Kochen mit Wasser aus der erstarrten Masse ausgezogen und das sich dabei abscheidende Kakodyl über Aetzkalk getrocknet, in einer Kohlensäure-Atmosphäre destillirt und durch Rectification gereinigt.

Das Kakodyl hat sehr starke Affinitäten und geht zahlreiche Verbindungen ein. Man hat ihm das Symbol Kd gegeben, was insofern nicht unzweckmässig ist, als dadurch die Formeln seiner Verbindungen einfacher und übersichtlicher werden. Nachstehende Tabelle gibt eine Uebersicht der wichtigeren bisher dargestellten Kakodylverbindungen.

Schema der Kakodylverbindungen.



Eigenschaften der wichtigeren Kakodylverbindungen.

Kakodyloxyd bildet sich durch Oxydation des Kakodyls bei langsamem Luftzutritt, durch Reduction der Kakodylsäure mittelst phosphoriger Säure, und bei der Destillation arseniger Säure mit essigsäurem

Kali (Alkarsin). Es ist eine höchst giftige, stinkende, schwere, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, die an der Luft von selbst unter Entwicklung starker Dämpfe verbrennt, bei 150° C. siedet, bei — 23° C. krystallinisch erstarrt. Verbindet sich mit Säuren und mit Basen.

Kakodylsäure erhält man am besten durch Oxydation von unter Wasser befindlichem Kakodyloxyd mit Quecksilberoxyd, welches letzteres dabei zu Metall reducirt wird. Die Kakodylsäure krystallisirt in grossen, farblosen Prismen, schmeckt und reagirt sauer, und ist geruchlos. Sie ist nicht giftig, in Wasser und Alkohol löslich. Verbindet sich mit Basen zu wohlcharakterisirten Salzen.

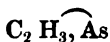
Kakodylsulfür und Kakodylsulfid sind höchst widrig riechende Verbindungen, von denen die erste eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit darstellt, während die zweite krystallisirbar ist. Sie bilden sich unmittelbar durch Zusammenbringen von Kakodyl und Schwefel.

Die Sulfokakodylsäure ist nur in ihren Salzen bekannt, die man durch Zersetzung gewisser kakodylsauren Salze mit Schwefelwasserstoff erhält.

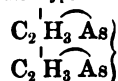
Kakodylchlorür ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringend reizendem Geruch. Kakodylchlorid bildet lange, farblose Krystalle, sich sehr leicht von selbst zersetzend. Aehnlich verhalten sich die Brom- und Jodverbindungen.

Arsenmonomethyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Das Oxyd, die Säure, das Sulfid, zwei Chloride und ein Jodid dieses Radicals sind in der jüngsten Zeit (1858) dargestellt. Ihr Charakter ist im Allgemeinen der der Kakodylverbindungen. Die Arsenmonomethylsäure ist zweibasisch. Das krystallisirbare Oxyd besitzt einen starken Geruch nach Asafötida, das Arsenmonomethylbichlorid ist flüssig, und seine Dämpfe greifen die Schleimhäute auf eine furchtbare Weise an.

Arsenmonomethyl und seine Verbindungen.

Die Formeln der bis nun dargestellten Verbindungen sind:

Arsenmonomethyloxyd . . .	$C_2 H_3 \widehat{As} O_2$
Arsenmonomethylsäure . . .	$C_2 H_3 \widehat{As} O_4, 2 H O$
Arsenmonomethylchlorür . . .	$C_2 H_3 \widehat{As} Cl_2$
Arsenmonomethylchlorid . . .	$C_2 H_3 \widehat{As} Cl_4$
Arsenmonomethylsulfid . . .	$C_2 H_3 \widehat{As} S_2$
Arsenmonomethyljodür . . .	$C_2 H_3 \widehat{As} J_2$

Arsenmethylumoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:
 $(C_2 H_3)_4 As O, HO$

Nach der Typentheorie:
 $(C_2 \overset{|}{H}_3)_4 \overset{|}{As} \left. \begin{matrix} \\ H \end{matrix} \right\} O_2$ oder $\left. \begin{matrix} C_2 \overset{|}{H}_3 \\ C_2 \overset{|}{H}_3 \\ C_2 \overset{|}{H}_3 \\ C_2 \overset{|}{H}_3 \\ H \end{matrix} \right\} As \left. \begin{matrix} \\ \\ \\ \\ H \end{matrix} \right\} O_2$

Arsenmethylumoxydhydrat.

Bei der Destillation von Jodmethyl mit Arsennatrium bildet sich neben Kakodyl Arsenmethylumjodür, $(C_2 H_3)_4 \overset{|}{As}$, J. Durch Behandlung der wässerigen Lösung des letzteren mit Silberoxyd wird das Arsenmethylumoxydhydrat in zerfliesslichen Tafeln erhalten. Es sind mehrere Salze desselben dargestellt.

Methyl und Antimon.

Mit Antimon geht das Methyl ebenfalls gepaarte Verbindungen von dem Charakter metallhaltiger Radicale ein. Sie leiten sich vom Typus Ammoniak und Ammoniumoxydhydrat ab, durch Vertretung des Stickstoffs durch Antimon und des Wasserstoffs durch Methyl.

Trimethylstibin.

Syn. Antimontrimethyl. Stibmethyl.

Nach der Radicaltheorie:
 $(C_2 H_3)_3, Sb$

Nach der Typentheorie:
 $\left. \begin{matrix} C_2 \overset{|}{H}_3 \\ C_2 \overset{|}{H}_3 \\ C_2 \overset{|}{H}_3 \end{matrix} \right\} Sb$

Trimethylstibin.

Farblose, schwere Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, an der Luft rauchend, sich von selbst entzündend, und mit weisser Flamme unter Abscheidung von Antimon verbrennend. In Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich,

Man erhält es, indem man wasserfreies Jodmethyl mit einem Gemenge von Antimonkalium und Quarzsand aus einem kleinen Kolben destillirt. Es tritt eine heftige Reaction ein, in Folge deren das überschüssige Jodmethyl sich verflüchtigt. Bei stärkerem Erhitzen destillirt das Stibmethyl über. Die Zusammensetzung seiner Verbindungen ergibt sich aus folgendem Schema:

Verbindungen desselben.

- Trimethylstibinoxyd . . . $(C_2 H_3)_3 \overset{|}{Sb}, O_2$
- Trimethylstibinsulfid . . . $(C_2 H_3)_3 \overset{|}{Sb}, S_2$
- Trimethylstibinchlorid . . . $(C_2 H_3)_3 \overset{|}{Sb}, Cl_2$

Trimethylstibinjodid . . . (C₂H₃)₃, Sb, J₂

Trimethylstibinbromid . . . (C₂H₃)₃, Sb, Br₂

Trimethylstibinoxydsalze

schwefelsaures . . . (C₂H₃)₃, Sb, O₂, 2 SO₃

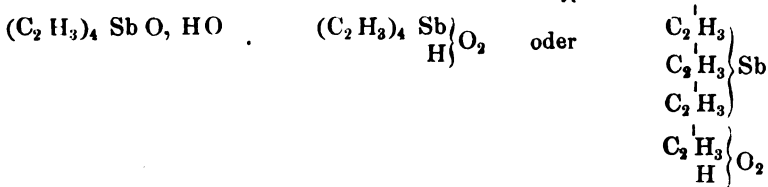
Das Trimethylstibin sättigt sonach 2 Aeq. Säure zu neutralen Salzen.

Stibmethylumoxydhydrat.

Syn. Antimonotetramethyloxydhydrat.

Nach der Radikaltheorie:

Nach der Typentheorie:



Die Verbindungen des Stibmethylumoxyds gewähren durch ihre ausserordentliche Aehnlichkeit mit den entsprechenden Ammoniumoxydverbindungen ein besonderes Interesse. Die bis nun dargestellten Verbindungen sind folgende:

Die Verbindungen des Stibmethylums zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den correspondirenden Ammoniumverbindungen.

Stibmethylumjodür . . . (C₂H₃)₄, Sb, J

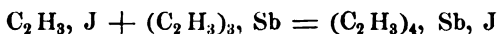
Stibmethylumchlorür . . . (C₂H₃)₄, Sb, Cl

Stibmethylumplatinchlorid (C₂H₃)₄, Sb, Cl. PtCl₂

Stibmethylumsulfür . . . (C₂H₃)₄, Sb, S

Stibmethylumoxydsalze (C₂H₃)₄, Sb O, \bar{A} *)

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der Stibmethylumverbindungen ist das Stibmethylumjodür, welches bei der Einwirkung des Jodmethyls auf Trimethylstibin entsteht. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



Das Stibmethylumjodür bildet grosse, tafelförmige, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle von salzig-bitterem Geschmack. Durch Behandlung mit Silberoxyd gehen sie in

Stibmethylumjodür.

Stibmethylumoxydhydrat über. Dasselbe stellt eine krystallinische in Wasser leicht lösliche Masse dar, die sich den caustischen Alkalien in allen Beziehungen ähnlich verhält. Es ist ätzend, die Haut schlüpfrig machend, an der Luft unter Kohlensäureabsorption zerfliessend, nur bei vorsichtigem Erhitzen flüchtig. Es reagirt stark al-

Stibmethylumoxydhydrat.

*) \bar{A} eine beliebige Sauerstoffsäure.

kalisch, verbindet sich mit Säuren zu Salzen, und treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus.

Stibmethylumoxydsalze.

Die Stibmethylumoxydsalze haben eine so grosse Aehnlichkeit mit den Kali- und Ammoniumoxydsalzen, dass es auf nassem Wege nicht leicht ist, sie von einander zu unterscheiden. Sie sind leicht löslich in Wasser, schmecken bitter, und zersetzen sich erst über 140°C. erhitzt. Sie stossen dann einen weissen Dampf aus, der sich an der Luft entzündet. Das kohlen-sauré Salz ist zerfliesslich. Kali und Natron scheiden aus allen Salzen Stibmethylumoxydhydrat aus, das einem in Salzsäure getauchten Glasstab genähert, weisse Nebel bildet.

Stibmethylumchlorür.

Das Stibmethylumchlorür krystallisirt in Tafeln; seine Lösung mit Platinchlorid vermischt, gibt einen orange-gelben, krystallinischen, in Alkohol und Aether unlöslichen Niederschlag von Stibmethylum-Platinchlorid.

Stibmethylumsulfür ist ein amorphes grünes Pulver von starkem mercaptanähnlichen Geruch, in Wasser und Weingeist leicht löslich.

In den Stibmethylumverbindungen wird das Antimon durch die gewöhnlichen Reagentien nicht angezeigt, auch wirken sie weder giftig noch brechen-erregend.

Methyl und andere Metalle.

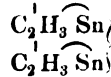
Stannmethyl.

Syn. Zinnmethyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



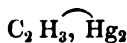
Stannmethyl.

Von diesem Radical ist die Sauerstoff-, Chlor-, Brom- und Jod-Verbindung dargestellt. Letztere ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen. Man erhält das Jodür durch Einwirkung von metallischem Zinn auf Methyljodür. Das Product ist ein Gemenge von Stannmethyljodür, $C_2 H_3 \overbrace{Sn}, J$, und Bistannmethyljodür, $2(C_2 H_3 \overbrace{Sn}), J$.

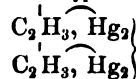
Die Salze des Stannmethyl-oxyds sind nur unvollkommen studirt.

Hydrargyromethyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

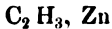


Hydrargyromethyl.

Von diesem Radical sind nur die Jod-Verbindung, das salpetersaure Oxyd und das Chlorür bekannt. Das Jodür bildet sich, wenn Jodmethyl und Quecksilber längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt werden.

Zinkmethyl.

Nach der Radicaltheorie:

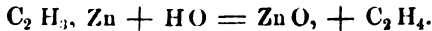


Nach der Typentheorie:



Das Zinkmethyl ist kein gepaartes Radical, sondern eine einfache chemische Verbindung beider Bestandtheile. Es stellt eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von durchdringend widerwärtigem Geruch dar, welche sich an der Luft von selbst entzündet, und unter Bildung von wolligem Zinkoxyd mit grünlich blauer Flamme verbrennt. Das Zinkmethyl theilt zwar anderen brennbaren Gasen seine Selbstentzündlichkeit nicht mit, damit gemengt verbrennen aber diese Gase mit einer Flamme, aus der sich auf hineingehaltene kalte Körper schwarze Flecken von metallischem Zink absetzen. Seine Dämpfe sind sehr giftig.

Mit Wasser zerlegt es sich mit grosser Heftigkeit in Zinkoxyd und Methylwasserstoff:

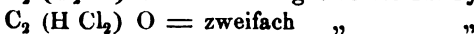
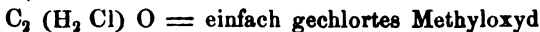


Das Zinkmethyl entsteht, wenn man Jodmethyl in einem zugeschmolzenen starken Glasrohre mit metallischem Zink längere Zeit bis auf 150° C. erhitzt. Hierbei bildet sich Methyl, Jodzink und Zinkmethyl. Letzteres wird in einer Atmosphäre von Wasserstoff bei gelinder Wärme abdestillirt, nachdem das Methyl entwichen ist.

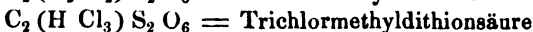
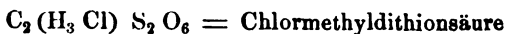
Gechlorte Derivate der Methylverbindungen.

Durch die Einwirkung des Chlors auf verschiedene Methylverbindungen entstehen durch Substitution des Wasserstoffs zahlreiche nur zum Theil genau studirte Producte.

So bilden sich durch Einwirkung von Chlor auf Methyloxyd Verbindungen, in denen ein, zwei und drei Aequivalente H durch Chlor vertreten sind, nämlich:



Aus der Methylthionsäure werden durch Einwirkung von Chlor erhalten:



Durch die Einwirkung von Chlor auf Chlormethyl entstehen



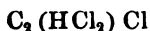
Unter diesen gechlorten Derivaten des Chlormethyls ist das zweifach gechlorte Chlormethyl praktisch wichtig, und verdient daher eine besondere Berücksichtigung.

Zweifach gechlortes Chlormethyl.

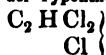
Syn. Bichlormethylchlorür, Formylchlorid.

Chloroform, Chloroformium (officinell).

Nach der Radicaltheorie:

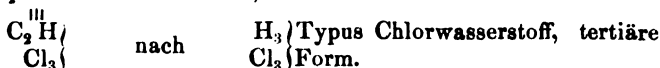


Nach der Typentheorie:



Chloroform.

Das zweifach gechlorte Chlormethyl oder Formylchlorid kann nach gewissen Reactionen auch als das Chlorid des dreiatomigen Radicals Formicyl C_2H betrachtet werden, und erhält dann die Formel:



Das Chloroform ist ein farbloses, eigenthümlich süßlich ätherisch riechendes, brennend schmeckendes öliges Liquidum von 1,48 specif. Gew. und 61° C. Siedepunkt. Es ist mit Wasser nicht mischbar, nur schwer entzündlich, vermittelt eines Dochtes aber mit grünesäumter Flamme brennend, Wasser nimmt davon einen süßen Geschmack an, Alkohol und Aether lösen es leicht auf, in concentrirter Schwefelsäure ist es unlöslich. Seine Dampfdichte ist 4,199.

Physiologische Wirkungen des Chloroforms und

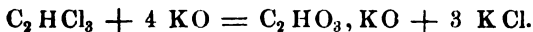
Die physiologischen Wirkungen des Chloroforms sind sehr merkwürdig. Eingeathmet ruft es nämlich bald mehr bald minder rasch einen Zustand von Gefühl- und Bewusstlosigkeit hervor, der so vollständig ist, dass die schwersten chirurgischen und geburtshülflichen Operationen an auf diesem Wege anästhesirten Individuen ausgeführt werden können, ohne dass dieselben sich dessen durch Schmerz bewusst werden.

Anwendung desselben in der Medicin.

Auch äusserlich applicirt wirkt es schmerzstillend. Es wird daher in der Chirurgie und Medicin angewendet. In ersterer, um Patienten vor der Ausführung blutiger und schmerzhafter Operationen durch Einathmen seiner Dämpfe gefühl- und bewusstlos zu machen: sie zu chloroformiren, in letzterer als äusserliches schmerzstillendes Mittel.

Lösungsvermögen des Chloroforms.

Das Chloroform löst Jod, Schwefel, Phosphor, Fette, Harze, und vorzüglich gut Kautschuk auf. Durch Chlorgas verwandelt es sich im Sonnenlichte in dreifach gechlortes Chlormethyl, C_2Cl_4 , durch weingeistige Kalilösung geht es in der Wärme in ameisensaures Kali und Chloralkalium über:



In der Rothglühhitze wird das Chloroform in Salzsäure, Chlor und andere Producte zersetzt.

Bildung und Darstellung,

Das Chloroform entsteht bei der Einwirkung von Chlorgas auf Chlormethyl: ausserdem aber bildet es sich auch bei der Einwirkung des

Chlors auf Methylwasserstoff, bei der Destillation von Methylalkohol, Aethylalkohol, essigsauerm Kali, Aceton und gewissen ätherischen Oelen mit Chlorkalk, bei der Behandlung der Trichloressigsäure mit Kali oder Ammoniak, und bei mehreren anderen chemischen Umsetzungen.

Die bequemste Art seiner Darstellung ist folgende:

Ein Gemenge von 3 Thln. Weingeist, 100 Thln. Wasser und 50 Thln. Chlorkalk wird aus einer kupfernen Destillirblase der Destillation unterworfen. So wie die Destillation beginnt, entfernt man, um Uebersteigen zu verhüten, das Feuer, welches durch die, die chemische Reaction begleitende Hitze überflüssig wird. Das Destillat bildet zwei Schichten. Die untere, das Chloroform enthaltende, wäscht man mit Wasser, dann mit einer Lösung von kohlen-sauerm Natron, entwässert dann durch Chlorcalcium, und rectificirt. Die leichtere Schicht enthält ebenfalls noch etwas Chloroform, welches durch Destillation erhalten werden kann.

Das käufliche Chloroform ist auf mannigfache Weise verunreinigt. Man erkennt reines an folgenden Charakteren: Reines Chloroform fällt in Wasser zu Boden, ohne dasselbe zu trüben, ist neutral gegen Pflanzenfarben, reducirt aus einem Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure kein Chromoxyd, wird durch Kali und concentrirte Schwefelsäure nicht gebräunt, und durch salpetersaures Silber nicht gefällt, darf endlich mit weingeistiger Kalilösung erhitzt, kein brennbares Gas unter plötzlicher Wärmeentwicklung liefern.

Prüfung
auf seine
Reinheit.

In der Technik wird das Chloroform namentlich zur Auflösung gewisser Harze angewendet.

Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Jod- und Brommethyl entstehen ebenfalls mehrere Substitutionsprodukte, worunter das dem Chloroform correspondirende Jodoform und Bromoform besondere Erwähnung verdienen.

Gebromte
und gejo-
dete Deri-
vate der
Methyl-
verbin-
dungen.

Aus dem Jodmethyl entstehen, indem darin der Wasserstoff durch Chlor, Brom und Jod substituirt wird:

C₂ (HCl₂), J = zweifach gechlortes Jodmethyl

C₂ (HBr₂), J = „ gebromtes „

C₂ (HJ₂), J = „ gejedetes „ oder Jodoform.

Aus dem Brommethyl entsteht durch Substitution von 2 Aeq. H durch Brom: C₂ (HBr₂), Br. = Bromoform.

Zweifach gejedetes Jodmethyl.

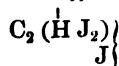
Syn. Bijodmethyljodür. Formyljodid.

Jodoform.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Auch für diese dem Chloroform entsprechende Verbindung gilt das Jodoform.

über die Formel des Chloroforms Gesagte. Man kann sie betrachten als das Jodid des dreiatomigen Radicals Formicyl:



Das Jodoform bildet sich unter gleichzeitiger Entstehung von Jodkalium, wenn man Methyl- oder Aethylalkohol mit Jod sättigt, und dann concentrirte Kalilösung bis zur Entfärbung zumischt. Es soll sich auch bei der Einwirkung von Jod und doppelt kohlen-saurem Kali auf Kohlenhydrate und Albuminate bilden. Perlmutterglänzende, schwefelgelbe, nach Safran riechende Krystalle, bei 115° C. schmelzend, und bei stärkerer Erhitzung sich zum Theil unzersetzt verflüchtigend. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Das in allen Stücken analoge

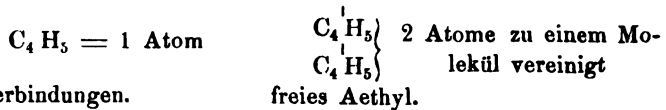
Bromoform.

Bromoform: $\text{C}_2(\text{HBr}_2)$, Br. — bildet sich bei der gleichzeitigen Einwirkung von Aetzkali und Brom auf Methyl-, Aethylalkohol, oder Aceton.

Klare, angenehm riechende und süß schmeckende Flüssigkeit von 2,13 specif. Gew., ist weniger flüchtig, wie Chloroform, sonst diesem vielfach ähnlich.

A e t h y l.

Symb. Ae.



Eigen-schaften.

Das Aethyl ist ein farbloses coërcibles Gas, welches bei einem Drucke von $2\frac{1}{2}$ Atmosphären und + 3° sich zu einer farblosen beweglichen, bei ungefähr — 23° siedenden Flüssigkeit verdichtet. Das Aethylgas besitzt einen schwachen ätherartigen Geruch, ist in Wasser beinahe unlöslich, dagegen in Weingeist leicht löslich. Aus der weingeistigen Lösung wird es durch Wasser ausgeschieden; es ist brennbar, und brennt mit heller leuchtender Flamme. Rauchende Schwefelsäure, concentrirte Salpetersäure und Chromsäure wirken darauf nicht ein, auch vereinigt es sich nicht direct mit Sauerstoff und anderen Metalloiden. Chlor macht davon eine Ausnahme.

Das Aethyl ist das Radical des Weingeistes.

Das specifische Gtwichit des Aethyls ist 2,046, ein Atom desselben entspricht daher 2 Vol., ein Molekül dagegen 4 Volumina. Das Aethyl ist das Radical des Weingeistes oder Alkohols, dessen Studium dem aller übrigen Alkohole vorherging und dazu Veranlassung gab.

Bildung und Darstellung.

Das freie Aethyl erhält man aus dem Jodäthyl durch Einwirkung der Sonnenstrahlen, oder durch Einwirkung des metallischen Zinks bei höherer Temperatur. Auf erstere Weise erhält man das Aethyl nicht rein, sondern durch etwa 30 Proc. Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas

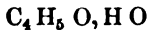
verunreinigt, welche durch partielle secundäre Zersetzung des Aethyls entstehen: $2(C_4H_6) = C_4H_6, H + C_4H_4$. Geht die Zersetzung des Jodäthyls im Sonnenlichte bei Gegenwart von Quecksilber vor sich, so bindet sich das freiwerdende Jod an Quecksilber, und die Zersetzung geht regelmässiger und stetiger vor sich. Die Darstellung des Aethyls aus Jodäthyl und metallischem Zink geschieht in derselben Weise, wie die des Methyls. Beim Oeffnen der Röhre entweicht zuerst Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas, hierauf kommt reines Aethyl, welches über Quecksilber aufgefangen wird.

Verbindungen des Aethyls.

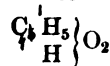
Aethylalkohol.

Syn. Alkohol, Weinalkohol, Weingeist, *Spiritus vini alcoholicus* (offic.), Aethyloxyhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Im reinen wasserfreien Zustande stellt der Aethylalkohol oder Alkohol schlechtweg eine farblose dünne Flüssigkeit von angenehmen geistigen Geruch und brennenden Geschmack dar, deren specifisches Gewicht bei 20°C. 0,7978 ist. Der Alkohol ist flüchtig und siedet schon bei +78°C. Auch durch die stärkste künstliche Kälte (— 100°C.) konnte er nicht zum Gefrieren gebracht werden, weshalb er in den Weingeistthermometern zur Bestimmung sehr niederer Temperaturgrade angewendet wird. Der Alkohol ist leicht entzündlich und brennt mit blassblauer, wenig leuchtender Flamme. Innerlich wirkt er als heftiges Gift, mit Wasser verdünnt berauschend; er ist das wirksame Princip aller berausenden geistigen Getränke. Eigen-schaften.

Zum Wasser zeigt der Alkohol eine sehr grosse Anziehung. Er entzieht selbes der atmosphärischen Luft und mischt sich damit in allen Verhältnissen. Beim Vermischen von Alkohol mit Wasser findet Erwärmung und Contraction des Gemisches statt. Mit dem Wassergehalte erhöht sich das specifische Gewicht und der Siedepunkt des Alkohols.

Das, was man im gewöhnlichen Leben Weingeist oder Spiritus heisst, ist ein Gemische von variablen Mengen Wasser und Alkohol, zuweilen durch geringe Mengen anderer Stoffe verunreinigt. In der pharmaceutischen Praxis führen diese Gemische verschiedene Namen, je nach ihrem Gehalte an Alkohol. Weingeist oder Spiritus ist ein Gemische von Alkohol und Wasser.

Absoluter Alkohol oder *Spiritus vini alcoholicus* ist wasserfreier Alkohol.

Spiritus vini rectificatissimus ein Weingeist, der 80—85 Proc. Alkohol enthält.

Spiritus vini rectificatus enthält etwa 60 Proc. Alkohol.

Spiritus vini oder Branntwein enthält 20 — 30 Proc. Alkohol.

Auch organischen Substanzen entzieht der Alkohol mit grosser Be-
gierde Wasser, und hierauf beruht seine Anwendung als Conservations-
mittel anatomischer Präparate, die er übrigens auch dadurch vor der
Fäulniss schützt, dass er die Albuminate coagulirt.

Mit Aether mischt sich der Alkohol in allen Verhältnis-
sen, und ist, ähnlich dem Wasser, ein sehr allgemeines Auflösungs-
mittel für anorganische und organische Stoffe, so namentlich für
Jod, Alkalien, Schwefelalkalien, Zucker, Harze, ätherische Oele, Seifen,
organische Basen. Viele der alkoholischen Lösungen heilkräftig ge-
haltener Stoffe sind unter dem Namen Tinkturen officinell. So ist
die *Tinctura kalina* eine Auflösung von Kalihydrat in *Spiritus vini*
rectificatissimus, der *Spiritus saponatus* eine weingeistige Lösung von
ölsaurem Natron, die *Tinctura jodi* eine Auflösung von Jod in
Weingeist, der *Opodeldoc* eine alkoholische Auflösung von gewöhnli-
cher Seife mit Ammoniak, Camphor und einigen Aromaticis versetzt, die
Hoffmann'schen Tropfen eine Mischung von Aether und Weingeist,
das *Elixir acidum Halleri* ein Gemisch von Schwefelsäure und Wein-
geist. Die Auflösungen vieler Harze in Alkohol verwendet man als so-
genannte Lacke zum Ueberziehen verschiedener Gegenstände.

Von anorganischen Salzen sind einige in Alkohol löslich, andere
aber unlöslich.

Auch für Gase besitzt der Alkohol im Allgemeinen ein sehr beträcht-
liches Auflösungsvermögen, so namentlich für Stickstoffoxydul, ölbilden-
des Gas, Cyangas, Aethyl, Chlormethyl, Ammoniak, Salzsäure, Fluorbor
und andere mehr.

Mit einigen Salzen vereinigt er sich chemisch in der Art, dass er
gewissermaassen die Rolle des Krystallwassers spielt, so namentlich mit
Chlorcalcium und salpetersaurer Magnesia. Diese Verbindungen werden
Alkoholate genannt.

Seine Dampfdichte wurde 1,589 gefunden; er entspricht demnach

4 Volumina, denn:

4 Aeq. C	:	4 Vol.	. .	3,3200
6 " H	. .	12 "	. .	0,8304
2 " O	. .	2 "	. .	2,2120

$$\frac{1 \text{ Aeq. Alkohol} \quad 6,3624}{4} = 1,5906$$

eine Zahl, welche von der durch den Versuch gefundenen wenig ab-
weicht.

Unter der Einwirkung chemischer Agentien erleidet der Alkohol
zahlreiche Zersetzungen, die hier alle aufzuzählen, um so weniger am
Platze wäre, als eben der Alkohol der Ausgangspunkt für die meisten
Aethyl- und einige andere chemische Verbindungen ist, die aus ihm

Auf seiner
wasserent-
ziehenden
Kraft be-
ruht seine
Anwen-
dung als
Conserva-
tionsmittel
anatomischer Prä-
parate.
Er ist ein
sehr all-
gemeines
Auf-
lösungs-
mittel.
Tinkturen.

Lacke.

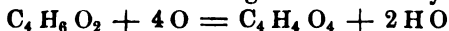
Er absor-
birt viele
Gase.

Alkoho-
late.

Volumen-
verhält-
nisse.

unter dem Einflusse sehr mannigfacher Affinitätswirkungen entstehen, und die wir, insofern sie besonderes Interesse gewähren, im Verlaufe dieses Werkes noch besprechen werden.

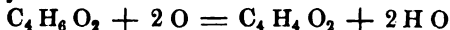
Im wasserfreien Zustande und mit wenig Wasser gemischt zeigt der Alkohol wenig Neigung, sich zu oxydiren. Mit Wasser stark verdünnt geht er aber an der Luft bald in Essigsäure durch Oxydation über: Oxydation
des
Alkohols.



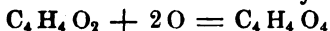
Sehr rasch erfolgt die Oxydation des Alkohols durch Platinmohr. Eine Platindrahtspirale, in den Docht einer brennenden Weingeistlampe befestigt, fährt fort zu glühen, wenn man die Flamme rasch ausbläst, indem der Alkohol dabei in mehrere Oxydationsproducte sich verwandelt. (Döbereiner's Glühlampe.)

Die Oxydation des verdünnten Weingeistes zu Essigsäure an der Luft ist Grund des Sauerwerdens weingeistarmer geistiger Getränke. Das Sauer-
werden
geistiger
Getränke
beruht auf
der Oxy-
dation des
Alkohols zu
Essigsäure.

Die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure aber ist keine directe, sondern es wird zuerst Aldehyd gebildet, welches sich rasch weiter zu Essigsäure oxydirt.



Alkohol Aldehyd



|Aldehyd Essigsäure.

Alkoholometrie. Wegen seiner mannichfachen technischen Anwendungen ist der Weingeist Handelsware, und wird fabrikmässig gewonnen. So wie er aber in den Handel kommt, ist er stets ein Gemisch von Alkohol und variablen Mengen Wasser, und enthält nicht selten ausserdem auch noch andere Verunreinigungen, namentlich Fuselöl (Amylalkohol). Sein Handelswerth sinkt und steigt mit seinem Alkoholgehalte. Es ist daher wünschenswerth, ein Verfahren zu besitzen, mittelst dessen man schnell und ohne besondere manuelle Schwierigkeiten den Gehalt des Weingeistes an Alkohol am besten nach Raumtheilen oder Volumprocenten ermitteln kann. Die zu diesem Zwecke ersonnenen Methoden fasst man unter der Bezeichnung Alkoholometrie zusammen. Den gewöhnlichen alkoholometrischen Methoden liegt die Thatsache zu Grunde, dass das specifische Gewicht des Weingeistes sich mit seinem Wassergehalte erhöht. Würde beim Vermischen von Wasser mit Alkohol keine Contraction des Gemisches eintreten, so liessen sich die specifischen Gewichte der Gemische berechnen, so aber mussten zur Entwerfung einer Tabelle, die genau angiebt, was der Alkoholgehalt eines Weingeistes von bestimmtem specifischen Gewichte ist, die specifischen Gewichte solcher Gemische bei gleichen Temperaturen durch Versuche bestimmt werden. Alkoholometrie.

Nachstehende Tabelle gibt an, wie viel Raumtheile absoluten Alkohols in 100 Raumtheilen eines Weingeistes von einem bestimmten, in der ersten Columne angegebenen specifischen Gewichte bei einer bestimmten Temperatur, nämlich bei + 15⁵/₈° C., enthalten sind. Der Gehalt des

134 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicalc.

Weingeistes an Alkohol wird deshalb nach Raumtheilen berechnet, weil der Weingeist im Handel selten gewogen, sondern meist gemessen, d. h. dem Volumen nach bestimmt wird. Man drückt die Volumina Alkohol, welche ein Weingeist enthält, durch das Wort Grade aus. Ein 80 gradiger Weingeist ist sonach ein solcher, welcher 80 Volumprocente Alkohol enthält.

Nachstehende Tabelle ist von Tralles entworfen.

Tralles
Tabelle.

100 Volumina enthalten Volumina Alkohol oder Alkoholometergrade	Specif. Gewicht bei 15 ⁵ / ₈ ° C.	100 Volumina enthalten Volumina Alkohol oder Alkoholometergrade	Specif. Gewicht bei 15 ⁵ / ₈ ° C.
0	0,9991	27	0,9679
1	0,9976	28	0,9668
2	0,9961	29	0,9657
3	0,9947	30	0,9646
4	0,9933	31	0,9634
5	0,9919	32	0,9622
6	0,9906	33	0,9609
7	0,9893	34	0,9596
8	0,9881	35	0,9583
9	0,9869	36	0,9570
10	0,9857	37	0,9556
11	0,9845	38	0,9541
12	0,9834	39	0,9526
13	0,9823	40	0,9510
14	0,9812	41	0,9494
15	0,9802	42	0,9478
16	0,9791	43	0,9461
17	0,9781	44	0,9444
18	0,9771	45	0,9427
19	0,9761	46	0,9409
20	0,9751	47	0,9391
21	0,9741	48	0,9373
22	0,9731	49	0,9354
23	0,9720	50	0,9335
24	0,9710	51	0,9315
25	0,9700	52	0,9295
26	0,9689	53	0,9275

100 Volumina enthalten Volumina Alkohol oder Alkoholometergrade	Specif Gewicht bei 15 $\frac{5}{8}$ ° C.	100 Volumina enthalten Volumina Alkohol oder Alkoholometergrade	Specif. Gewicht bei 15 $\frac{5}{8}$ ° C.
54	0,9254	78	0,8685
55	0,9234	79	0,8658
56	0,9213	80	0,8631
57	0,9192	81	0,8603
58	0,9170	82	0,8575
59	0,9148	83	0,8547
60	0,9126	84	0,8518
61	0,9104	85	0,8488
62	0,9082	86	0,8458
63	0,9059	87	0,8428
64	0,9036	88	0,8397
65	0,9013	89	0,8365
66	0,8989	90	0,8332
67	0,8965	91	0,8299
68	0,8941	92	0,8265
69	0,8917	93	0,8230
70	0,8892	94	0,8194
71	0,8867	95	0,8157
72	0,8842	96	0,8118
73	0,8817	97	0,8077
74	0,8791	98	0,8034
75	0,8765	99	0,7988
76	0,8739	100	0,7939
77	0,8712		

Bestimmt man das specifische Gewicht eines Weingeistes bei derselben Temperatur, auf welche sich obige Tabelle bezieht, nämlich 15,625° C. oder 12,5° R., so kennt man dadurch unmittelbar seinen Alkoholgehalt. Hätten wir z. B. das specifische Gewicht eines Weingeistes bei 15 $\frac{5}{8}$ ° C. = 0,8575 gefunden, so wäre sein Alkoholgehalt nach obiger Tabelle = 82 Volumenprocente. Wird aber das specifische Gewicht eines Weingeistes bei einer anderen, als der obigen Temperatur bestimmt, so muss eine Reduction stattfinden. Der Weingeist ist eine Flüssigkeit, deren Volumen mehr wie das anderer Flüssigkeiten von der Temperatur abhängig ist. 9 Maasse Weingeist von 0° C. bis zu 100° C. erwärmt, werden zu 10 Maassen. Schon der Unterschied der Temperatur in den ver-

Reduction
der Werthe
bei ver-
schiedenen
Tempera-
turen.

schiedenen Jahreszeiten hat auf das Volumen des Weingeistes einen bemerkbaren Einfluss; im hohen Sommer ist das Volumen des Weingeistes um 5 Procent grösser wie im Winter. Da nun die specifischen Gewichte der Körper nichts weiter sind, wie die absoluten Gewichte gleicher Volumina derselben, so wird der Weingeist bei einer niedrigeren Temperatur ein höheres specifisches Gewicht zeigen, und bei einer höheren Temperatur ein geringeres. Würde man daher obige Tabelle ohne Rücksicht auf die Temperatur benutzen, so würde man im ersten Falle den Alkoholgehalt zu niedrig, und im zweiten Falle zu hoch finden.

Es gibt Tabellen, welche innerhalb der Temperaturgrenzen von 0° C. bis $+30^{\circ}$ C. den wahren Gehalt an Alkohol angeben, der den specifischen Gewichten bei anderen, als der sogenannten Normaltemperatur entspricht. Einfacher kommt man aber durch die Anwendung nachstehender Regel zum Ziele:

Praktische
Regeln
für die
Reduction.

1. Man multiplicire die Anzahl der Temperaturgrade, um welche der Weingeist bei der specifischen Gewichtsbestimmung wärmer war als $15\frac{5}{8}^{\circ}$ C. oder $12,5^{\circ}$ R., mit der Zahl 0,4, und ziehe das erhaltene Product von den Alkoholprocenten ab, die dem gefundenen specifischen Gewichte nach obiger Tabelle entsprechen würden.

2. Man multiplicire die Anzahl der Temperaturgrade, um welche der Weingeist bei der specifischen Gewichtsbestimmung kälter war als $15\frac{5}{8}^{\circ}$ C. = $12,5^{\circ}$ R., mit der Zahl 0,4, und addire das erhaltene Product den Alkoholprocenten hinzu, die dem gefundenen specifischen Gewichte nach obiger Tabelle entsprechen würden.

Alkoholometer.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Weingeistes wendet man gewöhnlich das Aräometer an, und zwar ein solches mit rationeller Scala, auf dem sich die specifischen Gewichte selbst aufgetragen finden, oder ein solches mit empirischer Scale: ein Alkoholometer, auf dem sich gleich die Volumenprocente selbst aufgetragen finden. Gewöhnlich besitzen die Alkoholometer eine doppelte Scale, die eine, nach Tralles die Volumenprocente, und die andere, nach Richter, die Gewichtsprocente angehend. In der pharmaceutischen und technischen Praxis wendet man auch wohl die für Flüssigkeiten leichter als Wasser bestimmten Aräometer von Baumé und Beck an, die so construiert sind, dass der Punkt, bis zu welchem das Instrument in Wasser einsinkt, mit 0 bezeichnet ist, der Punkt aber, bis zu welchem es in einer Flüssigkeit von 0,850 specif. Gew. einsinkt, mit 30. Der Abstand ist sonach in 30 gleiche Theile eingetheilt, und die Scale in diesem Verhältnisse aufgetragen. Diese Aräometer geben sonach den Alkoholgehalt eines Weingeistes in Graden an. Ein Weingeist von 30 Graden Beck wäre demnach ein solcher von 0,850 specif. Gew., d. h. von 84 Volumenprocenten. Im Interesse Derjenigen, die mit derartigen Instrumenten arbeiten, oder die den Handelswerth eines Weingeistes nach derartigen Graden angeben finden, theilen wir nachstehende Tabelle mit, welche die den Graden von Beck und Baumé entsprechenden specifischen Gewichte angibt.

Aräometer
von
Baumé
und Beck.

Sie geben
den Alko-
holgehalt
des Wein-
geistes in
empiri-
schen Gra-
den an.

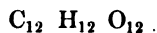
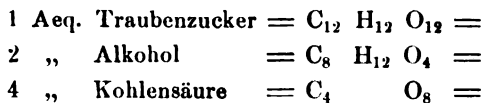
Aräometer- grade	Spec. Gew. Baumé	Specif. Gew. Beck	Aräometer grade	Specif. Gew. Baumé	Specif. Gew. Beck	Tabelle für die Aräo- meter von Baumé und Beck.
0	—	1,0000	29	0,881	0,8542	
1	—	0,9941	30	0,875	0,8500	
2	—	0,9883	31	0,869	0,8457	
3	—	0,9826	32	0,864	0,8415	
4	—	0,9770	33	0,859	0,8374	
5	—	0,9714	34	0,854	0,8333	
6	—	0,9659	35	0,849	0,8292	
7	—	0,9604	36	0,844	0,8252	
8	—	0,9550	37	0,839	0,8212	
9	—	0,9497	38	0,834	0,8173	
10	1,000	0,9444	39	0,829	0,8133	
11	0,992	0,9392	40	0,824	0,8095	
12	0,986	0,9340	41	0,820	0,8061	
13	0,979	0,9289	42	0,816	0,8018	
14	0,972	0,9239	43	0,811	0,7981	
15	0,965	0,9189	44	0,807	0,7944	
16	0,959	0,9139	45	0,803	0,7907	
17	0,952	0,9090	46	0,799	0,7871	
18	0,946	0,9042	47	0,795	0,7834	
19	0,939	0,8994	48	0,792	0,7799	
20	0,933	0,8947	49	0,788	0,7768	
21	0,927	0,8900	50	0,784	0,7727	
22	0,921	0,8854	51	—	0,7692	
23	0,915	0,8808	52	—	0,7658	
24	0,909	0,8762	53	—	0,7623	
25	0,903	0,8717	54	—	0,7589	
26	0,897	0,8673	55	0,763	0,7556	
27	0,892	0,8629	56	—	0,7522	
28	0,886	0,8585				

Bildung und Gewinnung des Alkohols. Der Alkohol findet sich in der Natur nicht, dagegen bildet er sich bei der sogenannten geistigen Gährung: der Spaltung des Traubenzuckers in Alkohol und Kohlensäure unter dem Einflusse der als Ferment wirkenden Bier- oder Weinhefe, bei Gegenwart von Wasser und einer mittleren Temperatur. Indem wir bezüglich der näheren Details dieser Zerzetzung auf das was im allgemeinen Theile über Gährung gesagt wurde (S. 68), und auf den

Bildung
und Dar-
stellung.

Traubenzucker verweisen, bemerken wir hier nur, dass der Traubenzucker unter obigen Bedingungen geradeauf in 2 Aeq. Alkohol und 4 Aeq. Kohlensäure (2 org. Aeq.) zerfällt; nach folgendem Schema:

Bildung
des Alko-
hols durch
geistige
Gährung.



Auf dieser Zerlegung des Zuckers beruht die Bereitung der geistigen Getränke, des Branntweins und Weingeistes aus Traubensaft, Cerealien, Kartoffeln, den Waschwassern des Krapps, aus Queckenwurzel (*Triticum repens*), und aus den Früchten des Vogelbeerbaums (*Sorbus aucuparia*). Das Stärkmehl der Cerealien und Kartoffeln wird zu diesem Behufe durch den Maischprocess vorher in Zucker verwandelt. Die Quelle des durch geistige Gährung erhaltenen Weingeistes ist daher stets eine zuckerhaltige Flüssigkeit, die man entweder dadurch in Gährung versetzt, dass man sie sich selbst unter geeigneten Bedingungen überlässt (Wein), wenn sie nämlich Hefe aus sich selbst zu erzeugen im Stande ist, oder dadurch, dass man Hefe zusetzt. Aus so gegohrenen Flüssigkeiten wird der Weingeist durch Destillation mit viel Wasser gemischt gewonnen. Solche gegohrene Flüssigkeiten sind auch das Material für die Darstellung des Weingeists im Grossen. Dadurch, dass man die Destillate derselben der wiederholten Rectification unterwirft, und immer nur die ersten Antheile des Destillats auffängt, erhält man einen mehr und mehr alkoholreicheren Weingeist. Da aber diese wiederholten Destillationen sehr zeitraubend, und für den technischen Betrieb unvortheilhaft sind, so benutzt man zur Darstellung des Weingeists im Grossen in den Spiritusfabriken Apparate, mittelst welcher man aus der gegohrenen Maische durch eine einzige Destillation schon einen Weingeist von 75 bis 85 Volumprocenten Alkohol erhält. Diese Apparate sind so construirt, dass die unmittelbar auf einander folgenden Destillationen durch den Dampf der vorhergehenden in einem und demselben Apparate erfolgen, und dass man die Weingeistdämpfe in gewissen Theilen des Apparats unvollkommen abkühlt, wodurch sich eine alkoholärmere Flüssigkeit verdichtet, während eine alkoholreichere noch dampfförmig bleibt, die dann für sich allein verdichtet, ein alkoholreicheres Destillat gibt, und so fort. Die nähere Beschreibung dieser Apparate gehört in die Technologie.

Destilla-
tion des
Weingeists
in den
Spiritus-
fabriken.

Darstel-
lung
des abso-
luten Al-
kohols.

Der so erhaltene Weingeist ist immer noch wasserhaltig; es lassen sich nämlich selbst die letzten Antheile Wasser durch fortgesetzte Destillationen nicht mehr entziehen. Um absoluten Alkohol zu erhalten, behandelt man Weingeist von 80 — 90 Volumenprocenten mit wasserentziehenden Mitteln: Chlorcalcium, geglühter Pottasche, gebranntem Kalk, entwässertem Kupfervitriol, schüttelt damit den Weingeist wieder-

holt, lässt ihn mehrere Tage in verschlossenen Flaschen darüber stehen und destillirt dann.

Man hat früher geglaubt, der Alkohol entstehe immer zunächst und ausschliesslich durch geistige Gährung, er lässt sich aber, wie neuere Versuche gezeigt haben, auch auf synthetischem Wege erzeugen und zwar aus ölbildendem Gase: C₄H₄ (Aethylen) und concentrirter Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber.

Synthetische Darstellung des Alkohols.

Zu diesem Behufe füllt man einen luftleer gepumpten Kolben mit ölbildendem Gase, gibt dann concentrirte Schwefelsäure und metallisches Quecksilber hinzu, und schüttelt längere Zeit. Verdünnt man mit Wasser und destillirt, so enthält das Filtrat Alkohol.

Durch Zersetzungen zahlreicher Aethylverbindungen erhält man ebenfalls Weingeist.

Der Weingeist findet in der Pharmacie, Medicin, Technik, in der praktischen Chemie und im gewöhnlichen Leben eine sehr ausgedehnte Anwendung. Er dient zur Bereitung von Arzneien (Tincturen, *Extracta vinosa*, *Vina* etc.), als Auflösungsmittel, namentlich für Harze (Firnisse und Lacke), zur Conservation anatomischer Präparate, als Auflösungs-, Scheidungs- und Fällungsmittel in der analytischen Chemie, verdünnt als Getränk (Branntwein), als Brennmaterial in den Weingeistlampen etc. Er ist endlich das wirksame Princip der geistigen Getränke.

Anwendungen des Weingeists.

Geistige Getränke.

Es gehören hierher: Wein, Branntwein, Liqueure, Obstweine, Bier und der Kumis der Tartaren.

Geistige Getränke.

Der Wein ist der gegohrene Saft der reifen Weintrauben. Sein Alkoholgehalt schwankt zwischen 7 — 24 Proc. Ausserdem enthält er Wasser, Gummi, Zucker, sogenannte Extractivstoffe (amorphe nicht näher gekannte organische Materien), saures weinsaures Kali, sowie Weinsäure und anorganische Salze. — Das sogenannte Bouquet oder die Blume des Weines ist bedingt durch die Gegenwart kleinerer Mengen flüchtiger, wahrscheinlich zu den zusammengesetzten Aetherarten gehörender Stoffe. Die Farbe der rothen Weine rührt von dem blauen Farbstoff der Hül- sen der blauen oder schwarzen Trauben her, mit welchen man den Traubensaft, um rothen Wein zu erzeugen, gähren lässt, wobei dieser blaue Farbstoff durch die freie Säure des Weines in Roth umgewandelt wird. Die südlichen Weine sind die alkohol- und zuckerreichsten, die Rheinweine und Moselweine unter den edleren Weinen die alkohol- ärmsten. Ueber Champagner vergl. weiter unten.

Wein

Unter Branntwein überhaupt versteht man durch Destillation wein- geisthaltiger Flüssigkeiten gewonnene Producte. Der Kartoffelbrannt- wein ist aus der Kartoffelmische gewonnen, der Kornbranntwein aus Cerealien, Cognac durch Destillation von französischen Weinen. Taffia oder Rataffia aus dem in Gährung versetzten unkrystallisir-

Branntwein.

140 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

baren Zucker: der Melasse der Zuckerfabriken, Rum aus den bei der Zuckerraffinerie erhaltenen unkrystallisirbaren Syrupen. Der sogenannte Arrak ist entweder ein aus dem gegohrenen Saft der Blütenkolben der Arekapalme gewonnener Branntwein mit mancherlei Zusätzen, — oder aus gemalztem und in Gährung versetztem Reis dargestellt. Rum und Arrak werden in Europa vielfach nachgeahmt, indem man Weingeist durch Caramel braun färbt, und durch Buttersäure- oder Ameisensäureäther aromatisirt. Den Zwetschenbranntwein (Slibowitza der Slaven) bereitet man in Ungarn und Croatien aus reifen Pflaumen, die mit Wasser zerrührt und in Gährung versetzt werden. Das Kirschwasser erhält man aus den mit den Kernen zerstoßenen und gegohrenen Kirschen.

Liqueure.

Dadurch, dass man Branntwein über aromatische Pflanzenstoffe, welche ätherische Oele enthalten, destillirt, erhält man die aromatischen gebrannten Wasser, so z. B. den Gin, Genièvre oder Wachholderbranntwein durch Destillation von Branntwein über zerstoßene Wachholderbeeren. Liqueure sind aromatische Branntweine mit Zucker versetzt.

Die schlechteren Sorten des gewöhnlichen Branntweins enthalten mehr oder weniger Amylalkohol (Fuselöl), von welchem man sie durch Filtration durch Knochenkohle befreien kann. Rum und Arrak enthalten färbende Materien und eigenthümliche nicht näher gekannte Arome, die aromatisirten Branntweine ätherische Oele.

Obstweine.

Die Obstweine: Aepfel-, Birnenwein, werden aus gegohrenem Aepfel- und Birnensaft dargestellt. Ihr Alkoholgehalt ist geringer, wie der der Weine.

Bier.

Das Bier ist ein weingeistiges Getränk, welches durch Gährung von heiss bereiteten Auszügen von gekeimter Gerste (Malz), auch wohl Weizen (Weizenbier) mit (braune Biere), oder ohne (Weissbiere) Zusatz von Hopfen auf einem ziemlich umständlichen Wege gewonnen wird. Die Hauptoperationen der Bierfabrikation sind: 1. Das Malzen, d. h. die künstlich herbeigeführte Keimung der Gerste, und das Darren des Malzes. 2. Das Maischen: die Extraction des Malzes mit Wasser. 3. Das Kochen dieser Flüssigkeit, der Bierwürze mit Hopfen (bei den Braunbieren), und 4. die Gährung, welche durch die Bierhefe eingeleitet wird. Während des Keimens der Gerste erhält das Stärkmehl derselben die Eigenschaft, sich leicht in Zucker zu verwandeln; es scheint sich während des Keimprocesses ein Stoff zu bilden, welcher nach Art der Fermente auf das Stärkmehl einwirkt, und den man Diastas genannt hat. Unter dem Einflusse dieses Stoffes verwandelt sich das Stärkmehl während des Maischens grösstentheils in Zucker, während ein anderer geringerer Theil in Stärkegummi übergeht. Das Kochen der Bierwürze mit Hopfen geschieht, um dem Biere eine grössere Haltbarkeit und den ihm eigenthümlichen aromatisch-bitteren Geschmack zu geben. Durch die Gährung wird der Zucker grösstentheils in Weingeist und Kohlensäure

zerlegt, von welchen Producten ersteres ganz, letzteres wenigstens zum Theil im Biere bleibt. Die sogenannten Weissbiere sind nicht, oder sehr schwach gehopfte Biere.

Das Nähere über Bierfabrikation gehört in das Gebiet der chemischen Technologie.

Die Bestandtheile des Bieres sind: Alkohol, Kohlensäure, Wasser, Zucker, Stärk gummi, Hopfenbestandtheile und anorganische Salze. Der Weingeistgehalt der bairischen Biere beträgt durchschnittlich 3 — 4 Proc., der der Doppelbiere 5 — 7 Proc., der der englischen Biere 5 — 8 Proc.

Aus der Milch der Kühe und Stuten bereiten die Baschkiren und Kalmücken ein weingeistiges Getränk, indem sie durch ein Ferment selbe in Gährung versetzen, und dann destilliren. Dieses Getränk, eine Art Branntwein, führt den Namen Kumis oder Arsa.

Kumis,
Arsa.

Aethyläther.

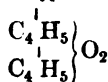
Syn. Aethyloxyd. Aether.

Schwefeläther. *Aether sulfuricus* (offic.).

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauche führt das Aethyloxyd den Namen Aether.

Das Aethyloxyd oder der Aether ist eine farblose, wasserhelle, sehr bewegliche stark lichtbrechende Flüssigkeit, von eigenthümlichem durchdringend erfrischendem Geruche und brennendem Geschmacke. Er ist sehr leicht; sein specifisches Gewicht ist 0,736 bei 0°, er ist sehr flüchtig und siedet schon bei einer Temperatur von 35,5° C. In Folge dieser grossen Flüssigkeit verdunstet er sehr rasch, und erzeugt dabei bedeutende Verdunstungskälte. Wenn man die Kugel eines Thermometers mit Baumwolle umwickelt, und darauf Aether träufelt, so sinkt das Quecksilber um viele Grade. Lässt man etwas Aether auf der Hand verdunsten, so empfindet man sehr beträchtliche Kälte. Bis auf — 31° C. abgekühlt erstarrt der Aether krystallinisch. Der Aether ist in hohem Grade entzündlich, und brennt mit leuchtender Flamme. Sein Dampf, mit Luft gemengt, bildet ein explosives Gasmengenge.

Eigen-
schaften.

Eingeathmet bewirken die Dämpfe des Aethyloxyds einen rauschähnlichen Zustand, der bald in mehr oder minder vollkommene Gefühl- und Bewusstlosigkeit übergeht, daher seine frühere Anwendung zur Anästhesie in der Chirurgie und Geburtshülfe, doch zieht man jetzt allgemein das Chloroform vor, da es weniger üble Nachwirkungen hat, wie der Aether.

Sein
Dampf mit
Luft ge-
mischt bil-
det ein
explosives
Gas-
mengenge.
Physiologi-
sche Wir-
kungen.

In Wasser ist der Aether wenig löslich, mischt sich auch damit nicht und schwimmt auf demselben. Mit Alkohol und Holzgeist mischt er sich dagegen in allen Verhältnissen. Der Aether löst Schwefel, Phosphor, Brom und Jod, und einige Eisensalze auf, und ist das Hauptlösungsmittel für Fette, Harze und ätherische Oele, weshalb er in der praktischen organischen Chemie und Pharmacie eine ausgedehnte Anwendung findet. Seine Dampfdichte ist 2,557, die Formel: C_4H_5O , entspricht daher 2, die Formel: $C_8H_{10}O_2$ 4 Volumina.

Er ist das Hauptlösungsmittel für Fette, Harze und ätherische Oele.

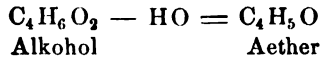
Zersetzungen.

An der Luft nimmt der Aether allmählich saure Reaction an, in Folge partieller Oxydation; eine ähnliche Oxydation findet Statt, wenn Aether von heissen Flächen tropfenweise verdunstet; noch rascher erfolgt seine Oxydation in Berührung mit metallischem Platin und atmosphärischer Luft (Glühlampe, vgl. Bd. I. S. 520). Bringt man in eine Flasche, auf deren Boden sich etwas Aether und Wasser befindet, eine erhitzte Platinspirale, so wird der Sauerstoff, der in der Flasche enthaltenen Luft activ, d. h. ozonisirt. Durch eine glühende Röhre geleitet, wird er ebenfalls zersetzt. Chlor, Brom und Jod geben damit zahlreiche Substitutionsprodukte.

Bildung und Darstellung.

Das Aethyloxyd bildet sich beim Erhitzen von Aethylalkohol (Weingeist) mit solchen Agentien, welche wasserentziehend wirken, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Fluorbor, Zinkchlorid, Zinnchlorid. Zur zweckmässigen Darstellung des Aethers benutzt man aber immer die concentrirte Schwefelsäure.

Wenn man für den Aether die Formel: C_4H_5O , annimmt, so schiene die Theorie der Aetherbildung durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol auf den ersten Blick sehr einfach:



Wir werden aber später sehen, dass die Sache nicht so einfach ist, wie sie scheint, und dass die bei der Aetherbildung stattfindenden Vorgänge verwickelter sind.

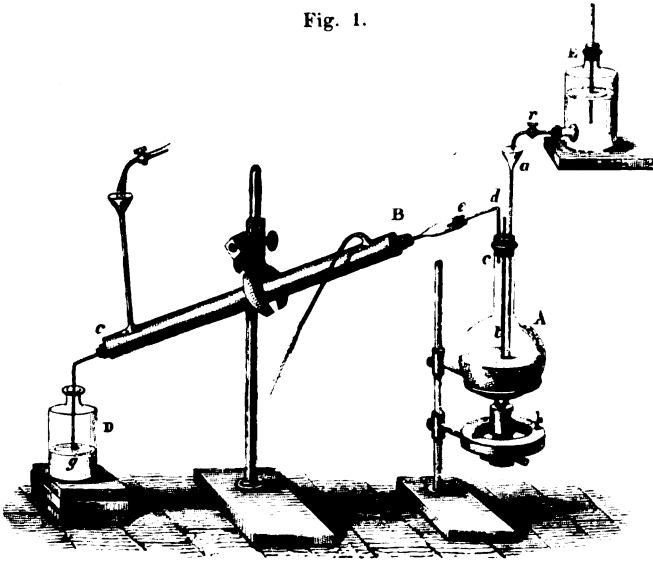
Zweckmässigste Methode der Darstellung des Aethers.

Das zweckmässigste Verfahren zur Gewinnung des Aethers ist folgendes:

Ein Gemisch von 9 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 5 Thln. Weingeist von 85 Proc. wird in einem mit Kühler versehenen Destillationsapparate zum Sieden erhitzt, und in demselben Maasse, als Flüssigkeit aus der Retorte oder dem Kolben abdestillirt, durch eine in den Tubulus eingepasste unter das Flüssigkeitsniveau reichende und mit einem Weingeistreservoir communicirende Röhre gerade so viel Weingeist in dünnem Strahle zufließen gelassen, als Flüssigkeit überdestillirt, so dass das Flüssigkeitsniveau stets dasselbe bleibt. Wird die Operation gut geleitet, so ist die Temperatur der siedenden Flüssigkeit constant 140° C.

Der Kolben *A* enthält die Mischung von Weingeist und Schwefelsäure, er steht durch den Vorstoss *e* mit dem Liebig'schen Kühler *B* in Verbindung, das Destil-

Fig. 1.



lat sammelt sich in der Flasche *D*. Durch die in den Kolben gepasste Trichter-
röhre *a* lässt man aus dem Weingeistreservoir *E* durch Oeffnung des Hahnes *r* all-
mählich Weingeist nachfließen.

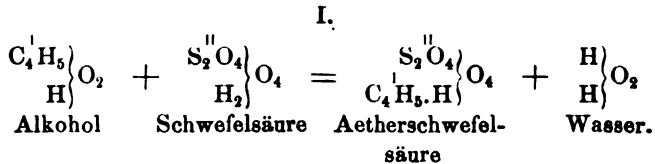
Das Destillat enthält Aether, Wasser und Alkohol, bei nicht gut-
geleiteter Operation andere Zersetzungsproducte: Weinöl, schweflige
Säure etc., in der Retorte bleibt unveränderte Schwefelsäure, welche so-
nach grosse Mengen von Alkohol in Aether zu verwandeln vermag.
Dies könnte aber nicht der Fall sein, wenn die Schwefelsäure das
Wasser aus dem Alkohol aufnähme, und ihn dadurch in Aether verwand-
delte, denn dann müsste sie ja immer wasserhaltiger werden, und dadurch
ihre wasserentziehende Kraft allmählich einbüßen. Weil sich auf diese
Weise die Aetherbildung nicht genügend erklären liess, hat man sie lange
zu den katalytischen Erscheinungen gerechnet. Liebig war der erste,
welcher sie auf Affinitätsvorgänge zurückführte, indem er nachwies, dass
bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol zuerst Aether-
schwefelsäure gebildet werde, welche der Ausgangspunkt für die Bil-
dung des Aethers sei.

Theorie
der Aether-
bildung.

Nach der nun herrschenden Ansicht ist die Aetherbildung
das Product zweier gleichzeitiger neben einander laufender chemischer
Processen, die obgleich zeitlich nicht getrennt, doch theoretisch von ein-
ander gehalten werden müssen.

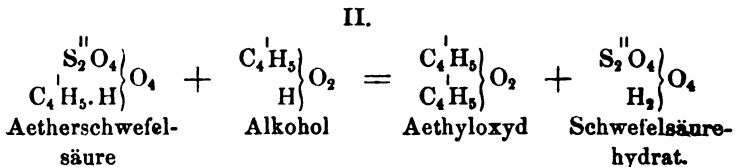
Die Aether-
bildung be-
ruht auf
zwei gleich-
zeitigen
Vorgängen.
a. der Um-
setzung
von Al-
kohol und
Schwefel-
säure in
Aether-
schwefel-
säure und
Wasser;

1. Beim Zusammenkommen von Alkohol und Schwefelsäure-
hydrat bildet sich Aetherschwefelsäure und Wasser:



b. der Um-
setzung
von Al-
kohol und
Aether-
schwefel-
säure in
Aethyl-
oxyd und
Schwefel-
säure.

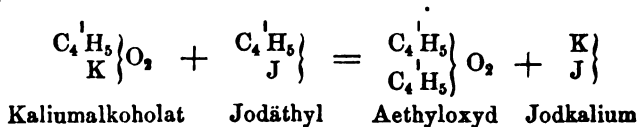
2. Aetherschwefelsäure und ein zweites Molekül Alkohol setzen sich um in Aethyloxyd und Schwefelsäurehydrat. Es findet sonach Regeneration des letzteren statt.



Kömmt das so regenerirte Schwefelsäurehydrat wieder mit neuem Alkohol zusammen, so bildet sich wieder Aetherschwefelsäure und Wasser, die Aetherschwefelsäure zerlegt sich mit Alkohol wieder in Aether und Schwefelsäure, und so geht der Process fort und fort. Diese Theorie erklärt, warum das Wasser mit dem Aether übergeht, warum die Schwefelsäure immer ihre ätherbildende Kraft behält, und warum eine begrenzte Menge davon hinreicht, grosse Quantitäten von Alkohol in Aether zu verwandeln *).

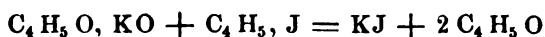
Das auf die oben angegebene Weise erhaltene Destillat wird zur Reindarstellung des Aethers mit dem gleichen Volumen Wasser und etwas Kalkmilch geschüttelt, und hierauf einer abermaligen Destillation unterworfen. Das erste $\frac{1}{3}$ des Destillats enthält nun fast reinen aber noch wasserhaltigen Aether, den sogenannten officinellen Aether. Um diesem das Wasser zu entziehen lässt man ihn über Chlorcalcium oder gebrannten Kalk einige Tage in verschlossenen Gefässen stehen, und destillirt.

Aether erhält man ferner durch Erhitzen von Jodquecksilber mit Alkohol in zugeschmolzenen Glasröhren, und durch Behandlung von Kaliumalkoholat mit Jodäthyl, wobei geradeauf Jodkalium und Aethyloxyd gebildet werden:



*) Wir haben zur Erläuterung des Aetherbildungsprocesses absichtlich die typischen Formeln gewählt, da sie gerade hier vortrefflich geeignet sind, den Platzwechsel der Moleküle und Atome zu versinnlichen, und zugleich einen der Gründe deutlich machen, aus denen die Anhänger der Typentheorie die Formel des Aethers doppelt so gross annehmen, wie die Anhänger der Radicaltheorie.

Auch diese Zersetzung wird von den Anhängern der Typentheorie als Grund für die Verdoppelung der Formel des Aethers geltend gemacht. Die Radicaltheorie fasst den Vorgang nachstehender Formelgleichung entsprechend auf:



Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Aethyls.

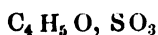
Neutrale Ester.

Ueber ihre Constitution, Bildung und allgemeinen Eigenschaften gilt das bei den Estern des Methyls Gesagte.

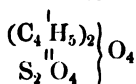
Schwefelsäure-Aethyläther.

Syn. Schwefelsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



farblose, brennend schmeckende, aromatisch riechende Flüssigkeit von 1,12 specif. Gewicht, mit Wasser nicht mischbar, nur schwierig unzersezt destillirbar. Ist in rauchender Salpetersäure ohne Zersetzung löslich, und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt.

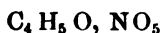
Schwefel-
säure-
Aethyläther

Man erhält diesen Ester durch directe Einwirkung von Aethyläther auf wasserfreie Schwefelsäure in der Kälte.

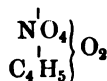
Salpetersäure-Aethyläther.

Syn. Salpetersaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit von süßlich-brennendem Geschmack, 1,11 specif. Gewicht und bei 85° C. siedend. Rasch und stärker erhitzt, explodirt sie, sie ist brennbar, in Wasser unlöslich.

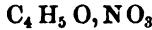
Salpeter-
säure-
Aethyläther.

Wird dargestellt, indem man ein Gemisch von gleichen Theilen concentrirter Salpetersäure und Weingeist von 85 Volumprocenten, in welchem letzterem man $\frac{1}{10}$ Thl. Harnstoff aufgelöst hat, der Destillation unterwirft.

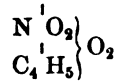
Salpetrigsäure-Aethyläther.

Syn. Salpetrigsaures Aethyloxyd. Salpeteräther. *Spiritus nitroso-aethereus. Spiritus nitri dulcis* (officinell).

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie.



Salpetrigsäure-Aethyläther.

Blassgelbe, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit von 0,947 spec. Gew. Schon bei 16,4° siedend. Erzeugt starke Verdunstungskälte, und ist sehr leicht entzündlich. Mit Wasser mischt er sich nicht, mit Alkohol aber in allen Verhältnissen.

Der Salpeteräther der Officinen ist eine Auflösung des Salpetrigsäure-Aethyläthers in Weingeist. Vorsicht bei seiner Aufbewahrung.

Der Salpeteräther der Pharmacie: *Spiritus nitrico-aethereus, nitroso-aethereus*, auch *nitri dulcis*, ist nach den gewöhnlich dafür gegebenen Vorschriften dargestellt, eine Auflösung des reinen Esters in Weingeist.

Darstellung des reinen Aethers,

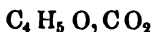
Der Salpetrigsäure-Aethyläther zersetzt sich mit der Zeit und wird unter Entwicklung von Stickstoffgas sauer. Er zersprengt daher sehr leicht die Gefässe, in denen er aufbewahrt wird, und ist aus diesem Grunde in kleinen, nur zum Theil gefüllten Fläschchen an kühlen Orten aufzubewahren. Man erhält den Salpetrigsäure-Aethyläther, indem man salpetrigsaures Gas in Alkohol einleitet, der mit einer Kältemischung umgeben ist. Mittelst einer Gasleitungsröhre steht das den Alkohol enthaltende Gefäss mit einer ebenfalls in einer Kältemischung stehenden Vorlage in Verbindung. Der grösste Theil des gebildeten Esters findet sich nach beendeter Operation in dieser Vorlage. Durch Schütteln mit Wasser, Decantiren und Rectification über Chlorcalcium wird er gereinigt. Den *Spiritus nitroso-aethereus* der Officinen erhält man durch Vermischen des auf die eine oder andere Weise dargestellten reinen Esters mit Weingeist. Nach den meisten Pharmacopöen aber wird er durch Destillation von *Spiritus vini rectificatissimus* mit concentrirter Salpetersäure dargestellt, und enthält dann ausser freier Säure, von der er durch Schütteln mit kohlensaurem Kali befreit werden kann, gewöhnlich noch Aldehyd und Essigäther.

des *Spiritus nitroso-aethereus.*

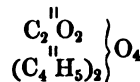
Kohlensäure-Aethyläther.

Syn. Kohlensaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



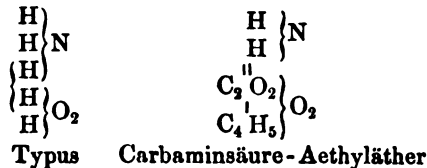
Nach der Typentheorie:



Kohlensäure-Aethyläther.

Farblose bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennend aromatischem Geschmack, von 0,975 spec. Gew. und bei 12,5° siedend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Dieser Ester ist schwer entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Durch eine alko-

holische Kalilösung wird er in kohlen-saures Kali und Alkohol umgesetzt: Wässriges Ammoniak verwandelt ihn in Carbaminsäure-Aethyl-äther oder Urethan C₄H₅O, C₂H₅NO₃, dessen Formel typisch vom gemischten Typus Ammoniak-Wasser abgeleitet wird, und demnach geschrieben werden kann:



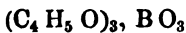
Der Carbaminsäure-Aethyläther bildet grosse farblose, unter 100° schmelzende Krystalle. Ausserdem entsteht bei dieser Zersetzung Alkohol.

Man gewinnt den Kohlensäureäthyläther durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Oxalsäureäther. Er wird aber sonst noch auf mehrfache Weise gebildet; so bei der Einwirkung von Wasser auf Chlor-kohlensäure-Aether, bei der Zersetzung des Alkohols durch flüssiges Chloreyan; bei der Destillation von äthylkohlen-saurem Kali und äthyl-schwefelsaurem Kali, endlich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf kohlen-saures Silberoxyd.

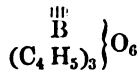
Borsäure-Aethyläther.

Syn. Borsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, brennend gewürzhaftem Geschmack, 0,885 spec. Gew. und 119° Siedpunkt. Ist entzündlich und brennt mit schön grüner Flamme unter Entwicklung weisser Borsäuredämpfe. Löst sich in Wasser, Weingeist und Aether, zersetzt sich aber in wässriger Lösung bald in Borsäure und Alkohol. Auch an der Luft erleidet er diese Zersetzung.

Man erhält den Borsäure-Aethyläther bei der Einwirkung von dreifach Chlorbor auf Alkohol.

Es scheinen auch noch andere Verbindungen des Aethyls mit der Borsäure zu existiren. Sie sind aber noch nicht genügend studirt.

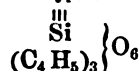
Kieselsäure-Aethyläther.

Syn. Kieselsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose klare Flüssigkeit von angenehmem Geruch, 0,983 spec. Kieselsäure-Aethyläther.

148 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Gew. und 165° Siedpunkt. Mit weisser Flamme brennbar, in Wasser unlöslich, zersetzt sich aber damit in Alkohol und gallertige Kieselsäure. An feuchter Luft erfolgt dieselbe Zersetzung unter Abscheidung einer durchsichtigen Kieselgallerte, die allmählich so hart wird, dass sie Glas ritzt.

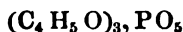
Man erhält den Kieselsäureäthyläther durch Einwirkung von Chlor-silicium auf Alkohol.

Es gibt noch zwei andere Verbindungen des Aethyls mit Kieselsäure: $(C_4 H_5 O)_3$, $2 Si O_3$, und $(C_4 H_5 O)_3, 4 Si O_3$.

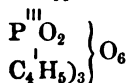
Phosphorsäure-Aethyläther.

Syn. Phosphorsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie :



Nach der Typentheorie :



Phosphor-
säure-
Aethyl-
äther.

Farblose, angenehm ätherisch-riechende Flüssigkeit von ekelhaftem Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, bei etwa 100° siedend.

Man erhält diesen Ester durch trockene Destillation des biäthylphosphorsauren Bleioxyds, in geringer Menge auch bei der Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure auf Alkohol, und von Jodäthyl auf phosphorsaures Silberoxyd.

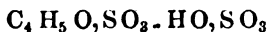
Auch ein Pyrophosphorsäure-Aethyläther ist dargestellt.

Aethersäuren des Aethyls.

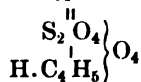
Aethyl-Schwefelsäure.

Syn. Aetherschwefelsäure. Weinschwefelsäure. Saures schwefelsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie :



Nach der Typentheorie :

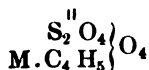


Aethyl-
schwefel-
säure.

Klare dickliche, sehr stark saure Flüssigkeit von 1,315 spec. Gew., Kohlensäure und schweflige Säure aus ihren Salzen austreibend. Diese Säure ist wenig beständig, und zerfällt beim Erhitzen in Schwefelsäurehydrat und Aether. Verdünnt zerlegt sie sich beim Erwärmen in verdünnte Schwefelsäure und Alkohol. Dieselbe Zersetzung erleidet sie bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft.

Aethyl-
schwefel-
saure
Salze.

Die Aethylschwefelsäure ist eine starke Säure, und bildet mit Basen meist schön krystallisirte Salze, deren allgemeine typische Formel, wenn *M* ein beliebiges Metall bedeutet:



ist.

Die äthylschwefelsauren Salze sind in Wasser und meist auch in Alkohol leicht löslich, und geben bei der trocknen Destillation mit Kalkhydrat ein schwefelsaures Salz und Alkohol.

Der äthylschwefelsaure Kalk krystallisirt in wasserhaltigen vierseitigen Tafeln, und ist in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung, mit kohlensaurem Kali gefällt, gibt äthylschwefelsaures Kali: grosse wasserhelle Tafeln.

Der äthylschwefelsaure Baryt ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich, und unterscheidet sich dadurch und durch seine Krystallisationsfähigkeit vom schwefelsauren Baryt. Mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, liefern die äthylschwefelsauren Salze je nach der Concentration der Schwefelsäure Aether oder Alkohol. Man erhält die Aethyl-Schwefelsäure, indem man gleiche Gewichttheile Weingeist von 85% und Schwefelsäurehydrat unter Vermeidung der Erhitzung vermischt, das Gemisch nach 24 Stunden mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt sättigt. Es scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab, während der äthylschwefelsaure Baryt in Lösung bleibt. Man filtrirt, und verdampft zur Krystallisation. Der auskrystallisirte äthylschwefelsaure Baryt, genau bis zur Ausfällung des Baryts mit Schwefelsäure versetzt gibt nach der Trennung des schwefelsauren Baryts die Aethylschwefelsäure, die im luftverdünnten Raume bis zur Syrupsconsistenz verdunstet wird.

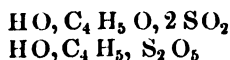
Darstellung
der Aethyl-
Schwefel-
säure.

Die Aethyl-Schwefelsäure ist der Ausgangspunkt für die Darstellung des Aethers.

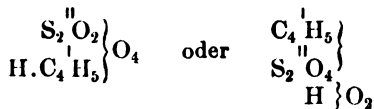
Aethyl-Dithionsäure.

Syn. Aether-schweflige Säure. Aethylunterschwefelsäure. Saures schwefligsaures Aethyloxyd.

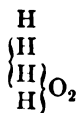
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Letztere Formel leitet sich von dem gemischten Typus Wasserstoff-Wasser



Aethyl-
Dithion-
säure.

ab, der durch das zweiatomige Radical Sulfuryl S₂O₄ zusammengehalten wird, und in welchem ausserdem noch 1 H durch Aethyl substituirt ist.

Oelartige Flüssigkeit, in Wasser und Alkohol leicht löslich, von unangenehm saurem Geschmack. In starker Kälte krystallisirbar. In hoher Temperatur wird sie zersetzt.

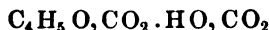
Ihre Salze sind in Wasser sämmtlich leicht löslich, krystallisirbar und ziemlich beständig.

Man erhält diese Aethersäure durch Oxydation des zweifach Schwefeläthyls, des Mercaptans und des Schwefelcyanäthyls mit Salpetersäure. Man stellt zuerst das Bleisalz dar, und zerlegt dieses durch Schwefelwasserstoff.

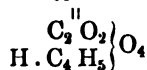
Aethyl-Kohlensäure.

Syn. Doppelt kohlensaures Aethyloxyd. Aether-Kohlensäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



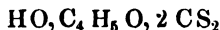
Aethyl-Kohlen-säure.

Ist im freien Zustande nicht, wohl aber in Verbindung mit Kali als äthyl-kohlensaures Kali bekannt. Dieses in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Salz erhält man, wenn man in eine Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol Kohlensäuregas bis zur Sättigung einleitet. Mit Wasser zerlegt es sich in Alkohol und doppelt kohlensaures Kali.

Aethyl-Sulfokohlensäure.

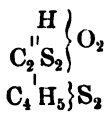
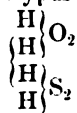
Syn. Xanthogensäure. Aethyl-Schwefelkohlenstoffsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Typus



Schwefelwasserstoff-Wasser.

Aethyl-Sulfokohlensäure.

Farblose, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von unangenehmem Geruch, Lackmus zuerst röthend, dann bleichend, treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien aus, ist leicht entzündlich, und zerlegt sich beim Kochen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff.

Ihre Salze sind zum Theil in Wasser löslich. Beim Erhitzen werden sie zersetzt.

Man erhält diese Aethersäure als Kalisalz durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff in feinen, seideglänzenden Nadeln. Durch Zerlegung dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure wird die freie Säure gewonnen.

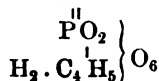
Aethyl-Phosphorsäure.

Syn. Aetherphosphorsäure. Saures phosphorsaures Aethyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, syrupdicke, sehr saure Flüssigkeit, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, deren verdünnte wässrige Lösung in der Siedhitze nicht zersetzt wird. In concentrirter Lösung erhitzt, zerfällt sie in Aether, Alkohol, ölbildendes Gas und Phosphorsäure. Sie löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung, coagulirt Eiweiss, und treibt die Kohlensäure aus den kohlensuren Salzen aus.

Aethyl-
phosphor-
säure.

Die äthylphosphorsuren Salze sind sehr beständig, zum Theil krystallisirbar; einige davon sind in Wasser schwer löslich. Die Aethyl-Phosphorsäure bildet sich beim Erwärmen eines Gemisches von syrupförmiger Phosphorsäure und Alkohol; man verdünnt mit Wasser, setzt kohlensuren Baryt bis zur Sättigung zu, bringt die Lösung des äthylphosphorsuren Baryts zur Krystallisation, und zersetzt dieses Salz durch Schwefelsäure.

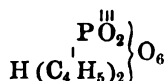
Biäthyl-Phosphorsäure.

Syn. Diäthyloxydphosphorsäure. Biäthylphosphorsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Unkrystallisirbarer, stark saurer Syrup, beim Erwärmen sich zersetzend. Ihre Salze sind krystallisirbar, und so weit man sie kennt, in Wasser löslich.

Biäthyl-
Phosphor-
säure.

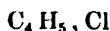
Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Alkohol oder Aether neben Aethylphosphorsäure und Phosphorsäure-Aethyläther, am besten, wenn man wasserfreie Phosphorsäure allmählich Alkoholdampf absorbiren lässt.

Haloidäther des Aethyls.

Chloräthyl.

Syn. Aethylchlorür. Leichter Salzäther.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, bei + 11° C. Chloräthyl.

152 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicalc.

schon siedend, von durchdringend ätherartigem Geruch und 0,874 specif. Gew. Verbrennt mit grünesäurter Flamme. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Man erhält das Chloräthyl, indem man absoluten Alkohol mit Salzsäuregas sättigt, und hierauf im Wasserbade destillirt. Das Destillat leitet man in eine tubulirte, halb mit Wasser gefüllte Flasche, und aus dieser in eine schmale cylindrische Flasche, die in einer Kältemischung steht. Das Destillat wäscht man mit Wasser, und rectificirt es über Magnesia.

Jodäthyl.

Syn. Aethyljodür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typeutheorie:

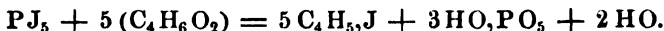


Jodäthyl.

Farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, 1,946 specif. Gew. und 72,2° C. Siedepunkt. In Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich, und daraus durch Wasser wieder fällbar. Das Jodäthyl ist nicht entzündlich, ausserordentlich empfindlich aber gegen das Licht. Schon im zerstreuten Tageslichte färbt es sich durch Jodausscheidung roth. Im directen Sonnenlichte zerfällt es geradeauf in Jod und Aethylgas. Noch rascher erfolgt diese Zersetzung, wenn man Jodäthyl zugleich mit einem anderen Körper, der das sich ausscheidende Jod bindet, z. B. Quecksilber den Sonnenstrahlen aussetzt. Das Jodäthyl ist ein für die Entwicklung der organischen Chemie sehr wichtiger Körper. Es ist nämlich der Ausgangspunkt für die Darstellung sehr interessanter Verbindungen: der Aethylmetalle, Aethylamine, der intermediären Aether (s. unten) u. a. m.

Darstellung des Jodäthyls.

Es gibt mehrere Methoden zur Darstellung des Jodäthyls, die meist darauf beruhen, Alkohol durch Jodphosphor zu zersetzen, wobei Jodäthyl, Phosphorsäure und Wasser entstehen:



Ein zweckmässiges Verfahren ist folgendes: in einem, von eiskaltem Wasser umgebenen Gefässe werden 7 Thle. Phosphor mit 35 Thln absoluten Alkohols übergossen, und der Mischung nach und nach 23 Thle. Jod zugefügt. Die von diesem Rückstande abgegossene Flüssigkeit wird im Wasserbade destillirt, das Destillat mit Wasser gewaschen, abermals bis zur schwachen Färbung mit Jod versetzt, und durch Chlorcalcium entwässert. Durch Rectification über Chlorcalcium, Quecksilber und Bleioxyd wird es von noch vorhandenen Spuren Wassers, Jods und Jodwasserstoffsäure befreit.

Bromäthyl.

Syn. Aethylbromür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit von 1,4 specif. Gew. und 40,7° C. Siedepunkt. Wenig löslich in Wasser, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Schwierig, aber mit schön grüner Flamme brennbar. Die Darstellung des Bromäthyls ist der des Jodäthyls analog.

Bromäthyl.

Intermediäre Aether des Aethyls und Aethylate.

Unter intermediären Aethern versteht man Verbindungen, welche nach der Radicaltheorie als Verbindungen zweier Aether, nach der Typentheorie als Wasser angesehen werden, in dem beide typische Wasserstoffatome durch zwei verschiedene Alkoholradicale substituiert sind. Ihre Existenz wird von der Typentheorie als eine ihrer Stützen betrachtet.

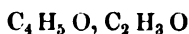
Intermediäre Aether und Aethylate.

Aethylate sind Alkohol, in dem der typische Wasserstoff durch ein Metall vertreten ist. Die Radicaltheorie betrachtet sie als Verbindungen des Aethyloxyds mit Metalloxyden.

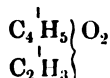
Aethyl-Methyläther.

Syn. Aethyloxyd-Methyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:

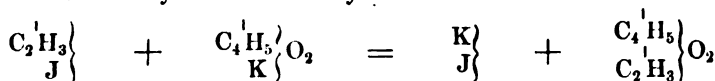


Nach der Typentheorie:



Erhält man durch Einwirkung von Jodäthyl auf Kalium-Methylat, oder von Jodmethyl auf Kaliumäthylat.

Aethyl-Methyläther.



Bei 11° C. siedende ätherische Flüssigkeit.

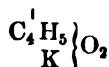
Kaliumäthylat.

Syn. Aethyloxyd-Kali.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose Krystallmasse, bei Luftabschluss beständig, mit Wasser aber sich in Alkohol und Kalihydrat zerlegend.

Kaliumäthylat.

154 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Das Natriumäthylat besitzt ähnliche Eigenschaften. Man erhält beide Verbindungen durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf absoluten Alkohol. Sie dienen, wie aus Obigem erhellt, vorzüglich zur Erzeugung der intermediären Aether. Mit Jodäthyl zerfallen sie in Aether und Jod-Kalium oder -Natrium.

Schwefelverbindungen des Aethyls.

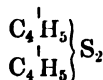
Aethylsulfür.

Syn. Einfach Schwefeläthyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Aethyl-
sulfür.

Farblose, unangenehm lauchartig riechende Flüssigkeit, bei 73° C. siedend. Verbindet sich mit Sublimat und Platinchlorid. In Wasser beinahe unlöslich.

Man erhält das einfach Schwefeläthyl durch Einleiten von Chloräthyl in eine alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium unter Erwärmen. Das Schwefeläthyl destillirt mit Weingeist gemengt über, und wird aus dem Destillate durch Wasser abgeschieden.

Auch ein Aethylbi- und -Trisulfür existiren. Sie entstehen bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit zweifach oder dreifach Schwefelkalium, wobei sie in gelben öligen Tropfen überdestilliren.

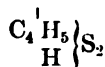
Aethyl-Mercaptan.

Syn. Aethylsulfhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Aethyl-
Mercaptan.

Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von furchtbar stinkendem Geruch, der so penetrant ist, dass die Verdunstung weniger Tropfen genügt, um einen ganzen Saal mit ihm nachhaltig zu erfüllen. Das Aethylmercaptan ist sehr flüchtig, es siedet nämlich schon bei 36°. Beim raschen Verdunsten an der Luft erstarrt der Rest durch die starke Verdunstungskälte zu einer blättrigen Krystallmasse. Es löst sich wenig in Wasser, schwimmt auf demselben (sein spec. Gew. ist 0,835), ist aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit vielen Metalloxyden setzt es sich unter Abscheidung von Wasser sogleich in Mercaptide oder Schwefeläthyl-Schwefelmetalle (vgl. Mercaptane S. 81) um, am leichtesten mit Quecksilberoxyd und Gold.

Aethyl-
Mercap-
tide.

Quecksilber-Mercaptid $\begin{matrix} C_4 H_5 \\ Hg \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_4 H_5 \\ Hg \end{matrix}} \right\} S_2$ oder C₄H₅S, HgS

Queck-
silber-
Mercaptid.

bildet sich beim directen Zusammenbringen von Quecksilberoxyd und Mercaptan in einem mit Eis umgebenen Gefässe. C₄H₅S, HS + HgO = C₄H₅S, HgS + HO. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt. Weisse glänzende Blättchen, bei 86° C. schmelzend, und sich in höherer Temperatur zersetzend.

Auch ein Gold- und Kalium-Mercaptid sind dargestellt. Mit Selen und Tellur geht das Aethyl ebenfalls Verbindungen ein. Die Verbindungen mit Selen sind denen des Schwefels analog; auch ein Selen-mercaptan gibt es. Das Telluräthyl dagegen verhält sich wie ein Metallradical (s. unten).

Auch mit
Selen und
Tellur geht
das Aethyl-
Verbindun-
gen ein.

Aethyl und Wasserstoff.

Aethylwasserstoffgas.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farb- und geruchloses Gas von 1,057 spec. Gew., bei 18° C. noch nicht verdichtet, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich aber in Alkohol. Verbindet sich im Lichte mit Chlor.

Aethyl-
wasserstoff.

Diese Verbindung entsteht bei Gegenwart von Wasser durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl.

Ammoniakbasen des Aethyls.

Alles, was im allgemeinen Theile über Ammoniakbasen überhaupt, und was bei den Methylverbindungen über Charakter und Bildung der Methylamine gesagt wurde, bezieht sich auf die Aethylamine ebenso gut, und soll daher hier nicht wieder besonders erwähnt werden.

Aethylamin.



Leicht bewegliche bei 18° C. siedende Flüssigkeit, von stark ammoniakalischem Geruch, in Wasser in allen Verhältnissen löslich. Es schmeckt caustisch, reagirt stark alkalisch und verbindet sich mit Säuren zu den Aethylaminsalzen. Im wasserfreien Zustande ist es brennbar, und brennt mit gelblicher Flamme. Gegen Metallauflösungen verhält es sich

Aethyl-
amin.

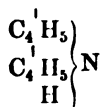
wie Ammoniak und Methylamin. Doch löst es im Ueberschuss den in Alaunlösungen erzeugten Niederschlag wieder auf.

Die Aethylaminsalze sind leicht löslich und zum Theil krystallisirbar. Das chlorwasserstoffsäure Aethylamin krystallisirt in grossen zerfliesslichen Blättern, und ist in ätherhaltigem Alkohol leicht löslich, wodurch es vom Salmiak leicht unterschieden und getrennt werden kann. Mit Platinchlorid gibt es Aethylamin-Platinchlorid: $C_4H_7N, HCl + PtCl_2$, in orangegelben Tafeln. Aehnliche Doppelverbindungen geht es mit Quecksilber- und Goldchlorid ein. Das schwefelsäure und salpetersäure Salz sind zerfliesslich. Auch gegen Platinchlorür verhält sich das Aethylamin wie Ammoniak.

Das Aethylamin treibt aber beim Erwärmen aus den Ammoniaksalzen das Ammoniak vollständig aus.

Bildungs- und Darstellungsweise des Aethylamins ist der des Methylamins vollkommen analog.

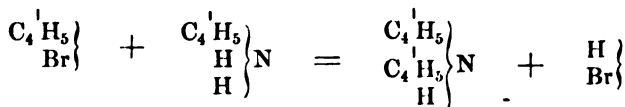
Diäthylamin.



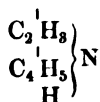
Diäthylamin.

Brennbare, bei $59^\circ C$. siedende, in Wasser leicht lösliche und alkalisch reagirende Flüssigkeit. Bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze, ist aber eine schwächere Base wie das Aethylamin.

Man erhält es durch Einwirkung von Bromäthyl auf Aethylamin wobei sich das bromwasserstoffsäure Diäthylamin in gelben Nadeln abscheidet.



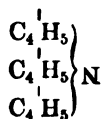
Methyläthylamin



Ist noch wenig bekannt.

Methyläthylamin.

Triäthylamin.



Leichte, farblose, stark alkalische, flüchtige und brennbare Flüssigkeit, die in Wasser nicht sehr löslich ist. Bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze. Das Platindoppelsalz ist ausserordentlich löslich in Wasser, aus der Lösung krystallisirt es in prachtvollen morgenrothen Krystallen.

Triäthylamin.

Man erhält das Triäthylamin durch Einwirkung von Bromäthyl auf Diäthylamin, ferner und am leichtesten durch Erhitzen von Teträthylumoxydhydrat.

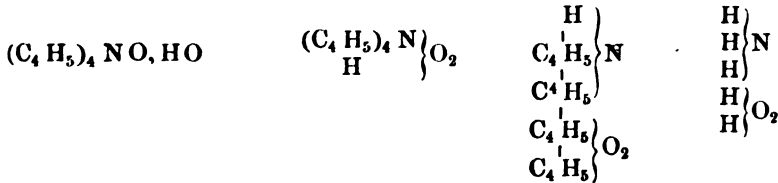
Teträthylumoxydhydrat.

Syn. Teträthylammoniumoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:

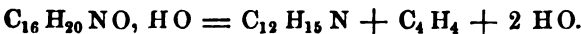
Nach der Typentheorie:

Typus:



Feine nadelförmige sehr zerfliessliche Krystalle. Die Lösung derselben in Wasser besitzt einen bitteren, aber zugleich kaustischen Geschmack. Die concentrirte Lösung riecht wie Kalilauge, greift die Haut an, verseift Fette, und verhält sich auch gegen Metalllösungen wie die Alkalien. In Chromoxydaufösungen aber entsteht ein Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht auflöst. Das Teträthylumoxydhydrat ist nicht flüchtig, und zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 100°C. in Wasser, Triäthylamin und Aethylen (ölbildendes Gas).

Teträthylumoxydhydrat.



Mit Säuren bildet es krystallisirbare, sehr leicht lösliche Salze. Das Platindoppelsalz krystallisirt in dem Ammoniumplatinchlorid ähnlichen orangegelben octaëdrischen Krystallen. Ausser dem Teträthylumjodür gibt es noch ein Tri- und Pentajodid; ersteres bildet bläulich schwarze auf der Oberfläche lasurblaue Krystalle, letzteres metallisch glänzende dunkelgefärbte.

Das Teträthylumjodür, C₁₆H₃₀NJ, erhält man durch Erwärmung einer Mischung von Triäthylamin und Jodäthyl. Behandelt man es mit Silberoxyd, so scheidet sich Jodsilber ab, und die stark alkalische Lösung enthält nun Teträthylumoxydhydrat, welches durch Verdunsten der Lösung unter der Luftpumpe krystallisirt erhalten werden kann.

Phosphorbasen des Aethyls.

Von ihnen gilt alles, was von den entsprechenden Verbindungen der

Methylreihe gesagt wurde, insbesondere, was ihren allgemeinen Charakter, ihre Bildung und Darstellung betrifft.

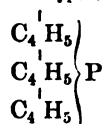
Die wichtigsten Verbindungen sind folgende:

Triäthylphosphin.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



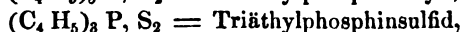
Triäthyl-
phosphin

Farblose, durchsichtige, äusserst bewegliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen und 0,812 spec. Gew. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; riecht durchdringend, fast betäubend, im verdünnten Zustande sehr ähnlich den Hyacinthen. Bei längerer Einwirkung bewirkt der Geruch Kopfweh und Schlaflosigkeit. Das Triäthylphosphin siedet bei 127,5° C., kann aber nur in einer sauerstofffreien Atmosphäre unzersetzt destillirt werden, da es sehr begierig Sauerstoff anzieht. Mit Sauerstoff bildet es sogleich dicke weisse Dämpfe, und entzündet sich damit sogar zuweilen. Mit Sauerstoff gemengt, bildet sein Dampf ein explosives Gemenge. Ebenso entzündet es sich im Chlorgas.

Das Triäthylphosphin ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, an der Luft aber wird es sauer, indem es sich oxydirt. Mit Säuren verbindet es sich langsam aber unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, die sich sogar bis zur Entzündung steigern kann. Die meisten der Verbindungen mit Säuren sind krystallisirbar, aber sehr zerfliesslich. Die salzsaure Verbindung bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz.

Verbin-
dungen
des
Triäthyl-
phosphins.

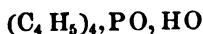
Das Triäthylphosphin verbindet sich mit Sauerstoff, Schwefel und Selen zu folgenden Verbindungen:



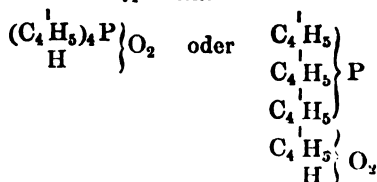
Das Triäthylphosphin wird in ganz analoger Weise erhalten, wie das Trimethylphosphin, nämlich durch Einwirkung des Phosphorchlorürs auf Zinkäthyl.

Phosphäthylumoxyhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Entspricht in allen Beziehungen dem Teträthylum- und Phosphomethylumoxydhydrat. Wie letzteres wird es aus dem Jodür dargestellt. Das Phosphäthylumjodür erhält man durch Behandlung von Triäthylphosphin mit Jodäthyl, als ein weisses Krystallpulver; die Jodverbindung durch Silberoxyd zersetzt, liefert unter Abscheidung von Jodsilber das Oxydhydrat. Letzteres ist sehr zerfliesslich, schmeckt bitter, und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an. Mit Säuren bildet es krystallisirbare Salze, mit Platinchlorid bildet die salzsaure Lösung eine orangegelbe Doppelverbindung. Aehnliche Verbindungen gibt auch Goldchlorid. Die bisher dargestellten interessanten Verbindungen sind folgende:

Phosphäthylumjodür	(C ₄ H ₅) ₄ , P J
Phosphäthylum-Platinchlorid	(C ₄ H ₅) ₄ , P Cl, Pt Cl ₂
Phosphäthylum-Goldchlorid	(C ₄ H ₅) ₄ , P Cl, Au Cl ₃
Phosphomethyl-Triäthylum-Platinchlorid	C ₂ H ₅ . (C ₄ H ₅) ₃ , P Cl, Pt Cl ₂

Metallverbindungen des Aethyls.

Auch hier können wir uns auf die allgemeinen Bemerkungen beziehen, die wir den betreffenden Methylverbindungen vorangeschickt haben. Die wichtigeren derartigen Verbindungen sind folgende:

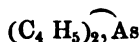
Aethyl und Arsen.

Die Arsenäthyle sind den Arsenmethylen proportional zusammengesetzt.

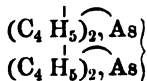
Arsenbiäthyl.

Syn. Aethylkakodyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Gelbliches, knoblauchartig riechendes, in Wasser unlösliches Liquidum, in Alkohol und Aether leicht löslich und zwischen 185 — 195° C. siedend. Bei Zutritt der Luft entzündet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verbindet sich mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel, und ist wegen seiner grossen Affinität zum Sauerstoff ein kräftiges Reductionsmittel. Es reducirt die Oxyde der edlen Metalle und reducirt Schwefelsäure zu schwefliger Säure.

Arsenbiäthyl.

Seine Verbindungen sind im Allgemeinen denen des Methylkakodyls entsprechend, jedoch weniger vollständig studirt.

Die Arsenbiäthylsäure, (C₄H₅)₂, AsO₃, HO, bildet sich, wenn eine weingeistige Lösung des Arsenbiäthyls längere Zeit der Luft ausgesetzt

160 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

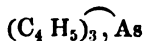
ist. Sie ist krystallisirbar, zerfliesslich, und verbindet sich mit Metall-oxiden zu wohlcharakterisirten Salzen.

Man erhält das Arsenbiäthyl neben Arsentriäthyl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium. Das Arsenbiäthyl geht bei der Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre gegen das Ende der Destillation über.

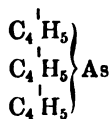
Arsentriäthyl.

Syn. Triäthylarsin.

Nach der Radicaltheorie:



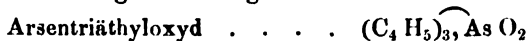
Nach der Typentheorie:



Arsen-
triäthyl.

Farblose bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem Arsenbiäthyl gleich verhaltend. Siedet bei 140° C., wird aber dabei zum Theil zersetzt. Raucht an der Luft und oxydirt sich. Salpetersäure verwandelt es in salpetersaures Triäthylarsin-oxyd.

Seine Verbindungen sind folgende:



Das Arsentriäthyl-oxyd verbindet sich mit Salpetersäure. Sonstige Verbindungen desselben mit Säuren kennt man nicht.

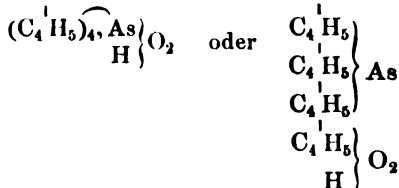
Arsenäthylumoxydhydrat.

Syn. Arsenteträthyl-oxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Arsen-
äthylum-
oxyd-
hydrat.

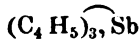
Das Arsentriäthyl vereinigt sich mit Jodäthyl direct zu Arsenäthylumjodür, und dieses geht durch Behandlung mit Silberoxyd unter Bildung von Jodsilber in Arsenäthylumoxydhydrat über, welches beim Eindampfen als weisse zerfliessliche Masse zurückbleibt. Es besitzt alkalische Reaction, zieht Kohlensäure aus der Luft an, und neutralisirt Säuren vollständig.

Aethyl und Antimon.

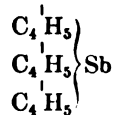
Triäthylstibin.

Syn. Antimonäthyl, Stibäthyl.

Nach der Radicaltheorie:

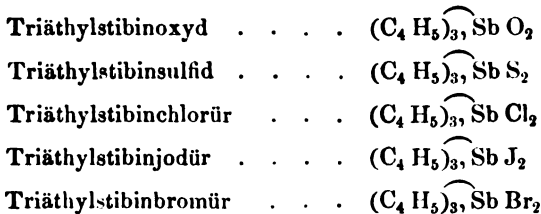


Nach der Typentheorie:



Wasserhelle dünne Flüssigkeit von 1,324 specif. Gewicht, bei 158°C. Triäthylstibin. siedend. Riecht zwiebelartig, raucht an der Luft, und verbrennt bald mit leuchtender Flamme. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es oxydirt sich schon beim Stehen seiner alkoholischen Lösung an der Luft.

Man erhält es auf ähnliche Weise wie das Trimethylstibin. Auch die Zusammensetzung seiner Verbindungen ist der der Trimethylstibinverbindungen analog. Die wichtigsten sind:



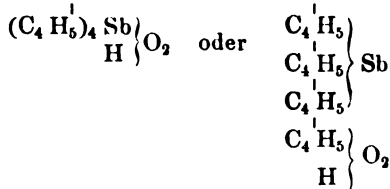
Das Triäthylstibinoxyd verbindet sich mit Säuren zu Salzen, welche 2 Aeq. Säure enthalten.

Stibäthylumoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



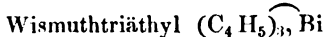
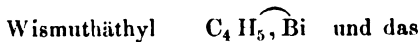
Bildungsweise, allgemeiner Charakter und Eigenschaften dieser Verbindung sind analog denen des Arsen- und Stibmethylum- und des Arsen-äthylumoxydhydrats. stibäthylumoxydhydrat.

Aethyl und sonstige Metalle.

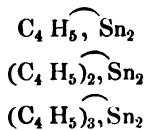
Ausser mit Arsen und Antimon bildet das Aethyl auch mit anderen Metallen gepaarte Radiale, so mit Wismuth, Tellur, Zinn, Quecksilber und Blei.

Wismuth-
und
Zinn-
äthyl.

So mit Wismuth das



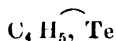
Mit Zinn scheint sich das Aethyl in mehreren Verhältnissen verbinden zu können, und zwar scheinen nachstehende Verbindungen zu bestehen:



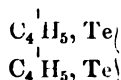
Das

Telluräthyl

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Tellur-
äthyl.

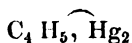
erhält man durch Destillation von Tellurkalium und äthylschwefelsaurem Kali in einer Kohlensäureatmosphäre.

Das Telluräthyl ist eine rothe Flüssigkeit, die einen unangenehmen Geruch besitzt. Es ist schwerer als Wasser, siedet unter 100° C. und ist leicht entzündlich; es brennt mit weisser Flamme und verbreitet dabei Dämpfe von telluriger Säure. In Salpetersäure löst es sich zu salpetersaurem Telluräthyl oxyd auf. Das Telluräthyl oxyd vereinigt sich auch mit anderen Säuren, und das Telluräthyl geht mit Chlor, Brom und Jod Verbindungen ein.

Das

Hydrargyräthyl

Syn. Quecksilberäthyl



Hydrar-
gyräthyl.

ist dem Hydrargyromethyl in allen Beziehungen analog.

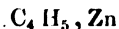
Die Verbindung desselben mit Sauerstoff, das Hydrargyräthyl oxyd: $\text{C}_4 \text{H}_5, \widehat{\text{Hg}_2} \text{O}$, erhält man als Hydrat durch Zersetzung des Hydrargyräthyljodürs mit Silberoxyd. Es ist ein öliges, in Wasser und Weingeist leicht lösliches Liquidum, das sich schlüpfrig anfühlt, auf der

Haut Blasen zieht, alkalisch reagirt, das Ammoniak aus seinen Salzen austreibt und die Lösungen mehrerer Metallsalze fällt.

Die Bleiäthyle verhalten sich den Zinn- und Wismuthäthylen Bleiäthyle. ähnlich. Das Plumbäthyl, (C₄H₉)₂Pb₂, verbindet sich mit Chlor, Brom, Jod und Sauerstoff. Das Oxyd bildet mit Säuren Salze.

Zinkäthyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche bei 118° C. siedet, und ein specif. Gewicht von 1,182 hat. An der Luft entzündet es sich und verbrennt mit weisser leuchtender Flamme; durch Wasser wird es in Aethylwasserstoff und Zinkoxydhydrat umgesetzt.

Es entsteht durch die Einwirkung von Jodäthyl auf Zink in höherer Temperatur.

Schmilzt man Zinkäthyl mit Natrium in Glasröhren ein, und lässt die Stoffe mehrere Tage auf einander einwirken, so findet eine Zersetzung statt, in Folge deren sich metallisches Zink abscheidet, während die Flüssigkeit nun eine Verbindung von Zinkäthyl mit Natriumäthyl zu enthalten scheint, deren Formel 2(C₄H₉, Zn), C₄H₉, Na wäre. An der Luft fängt diese Verbindung Feuer und verbrennt mit Explosion. Durch Abkühlung der sie enthaltenden Flüssigkeit auf 0° C. erhält man sie krystallisirt. Die Krystalle schmelzen aber schon bei 27° C.

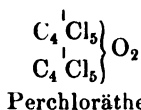
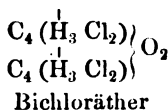
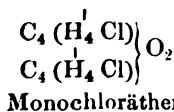
Zinkäthyl:
natrium
äthyl

Gechlornte Derivate der Aethylverbindungen.

Auch in der Reihe der Aethylverbindungen entstehen durch die Einwirkung des Chlors zahlreiche Substitutionsproducte, die jedoch, so interessant auch ihre Beziehungen sind, mit Ausnahme des sogenannten *Aether anaestheticus*, von keiner praktischen Bedeutung sind, daher es für den Zweck unseres Lehrbuches genügen wird, nur das Allgemeine darüber mitzutheilen.

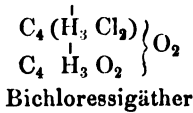
Gechlornte
Derivate
der Aethyl-
verbindun-
gen.

So bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Aethyläther:

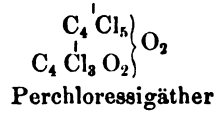
Einwir-
kung des
Chlors auf
Aether.

Durch die Einwirkung von Chlor auf die zusammengesetzten Aether des Aethyls bilden sich ähnliche Producte. So erhält man aus dem Essigsäure-Aethyläther

auf zu-
sammen-
gesetzte
Aether.



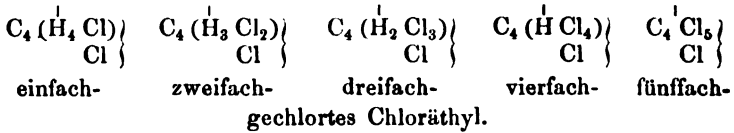
und



Letzterer ist demnach Essigäther, in welchem nicht nur sämmtlicher Wasserstoff des Aethyls, sondern auch der des Radicals der Essigsäure: des Acetyls, durch Chlor vertreten ist.

auf Chlor-
äthyl.

Auch das Chloräthyl gibt mit Chlor behandelt Substitutionsproducte, indem allmählich sämmtlicher Wasserstoff darin durch Chlor vertreten wird. Es sind auf diese Weise dargestellt:



Aether
anaesthe-
ticus.

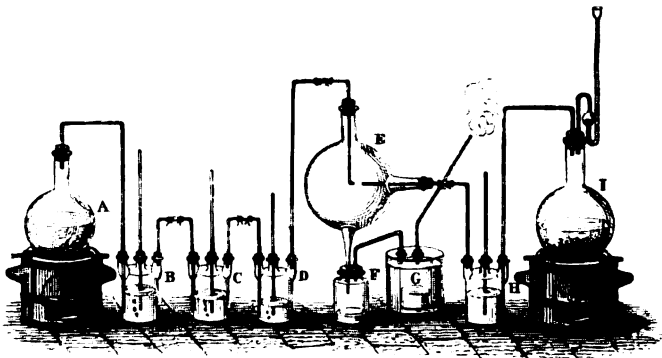
Das 4fach gechlorte Chloräthyl, das Tetrachloräthylchlorür, oder ein Gemenge dieses mit dem Trichloräthylchlorür, findet in neuerer Zeit zu örtlichen Anästhesisirungen unter dem Namen *Aether anaestheticus* vielfache ärztliche Anwendung.

Der *Aether anaestheticus* ist eine klare farblose Flüssigkeit von ätherisch-aromatischem Geruch und süsslich brennendem Geschmack. Er löst sich leicht in Aether, Alkohol, ätherischen und fetten Oelen. In Wasser ist er unlöslich. Er ist nicht entzündlich und reagirt völlig neutral. Sein Siedepunkt schwankt zwischen + 110° und 130° C. Sein specif. Gewicht ist = 1,6.

Darstel-
lung.

Die Darstellung dieses Präparates ist sehr umständlich. Zweckmässig wendet man dazu nachstehenden Apparat an.

Fig. 2.



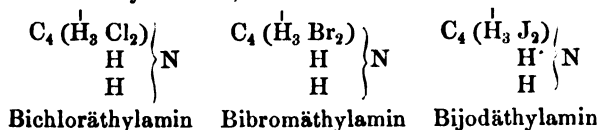
In dem Kolben *A* wird aus Alkohol und rauchender Salzsäure Chloräthyl entwickelt, welches in *B* mit Wasser gewaschen, in *C* durch concentrirte Schwefelsäure und in *D* noch einmal durch Wasser geleitet wird. In *E* trifft das Chloräthyl mit Chlorgas zusammen, das man aus dem Kolben *I* entwickelt und in *H* mit Wasser

gewaschen hat. Die durch die Einwirkung beider Gase entstehenden Producte verdichten sich zum Theil zu einer Flüssigkeit, die in Tropfen in das Gefäß F rinnt, während die flüchtigeren Producte in der kalt gehaltenen Flasche G sich ansammeln, aus welcher das gebildete Chlorwasserstoffgas entweicht. Der Ballon E muss zu Anfang der Operation dem Sonnenlichte ausgesetzt sein, doch ist zu starkes Sonnenlicht schädlich. Auch kann man das Sonnenlicht entbehren, wenn die Wände des Ballons E mit der Flüssigkeit benetzt werden, die bei der ersten Einwirkung des Chlors auf Chloräthyl entsteht. Die so erhaltenen Producte werden so lange der wiederholten Einwirkung des Chlors ausgesetzt, bis sie das specif. Gew. von 1,6 erreichen und sich Krystalle von Kohlensuperchlorür auszuschcheiden beginnen. Man reinigt hierauf das Product durch Waschen mit Wasser, hierauf mit kohlen-saurem Natron, dann wieder mit Wasser, entwässert mit Chlorcalcium und unterwirft es der fractionirten Destillation, wobei das, was von 110°C. an übergeht, als *Aether anaestheticus* besonders aufgefunden wird. Dem Destillat beigemengtes Kohlensuperchlorür scheidet man durch eine nochmalige Rectification ab. (Genauere Beschreibung der Methode Suchenden ist zu empfehlen: Handwörterbuch der Chemie von Liebig u. Poggendorff. 2. Aufl. Bd. I. S. 213, und Jassoy, Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXVII, S. 79.)

Durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol bilden sich verschiedene Producte, unter anderen auch Chloral, worauf wir bei den Acetylverbindungen näher eingehen werden.

Einwirkung des Chlors auf Alkohol.

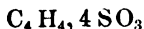
Aehnliche Substitutionsproducte durch Chlor, Brom und Jod entstehen aus den Aethylaminen, z. B.:



Einwirkung der Schwefelsäure auf Aethylverbindungen.

Durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Alkohol entsteht bekanntlich die Aetherschwefelsäure, und mittelbar der Aether, durch die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf letzteren aber Schwefelsäureäthyläther.

Lässt man aber den Dampf des Schwefelsäureanhydrids von wasserfreiem Alkohol absorbiren, so bildet sich eine Substanz in Krystallen, die sich auch bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Aethylen (ölbildendes Gas) erzeugen, und in der That als eine Verbindung des letzteren mit Schwefelsäure zusammengesetzt nach der Formel:



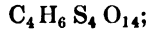
angesehen werden können, und den Namen Carbylsulfat erhalten haben.

Carbylsulfat.

Lässt man das Carbylsulfat an der Luft allmählich Wasser anziehen, so verwandelt es sich in eine Säure, als deren Anhydrid es betrachtet werden kann, die

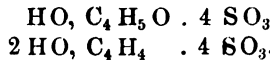
Aethionsäure.

Die empirische Formel der Aethionsäure ist



Aethion-
säure.

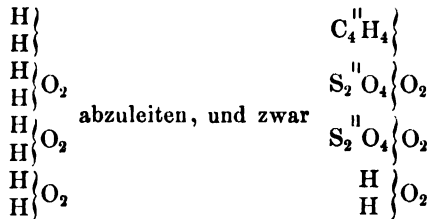
sie besteht sonach aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff. Ueber ihre rationelle Formel aber, oder mit anderen Worten darüber, in welcher Weise diese Elemente in der Aethionsäure gruppirt gedacht werden können, ist noch wenig Uebereinstimmung erzielt. Die Aethionsäure kann geschrieben werden:



Im ersteren Falle wäre sie sonach eine Verbindung von 4 Aeq. Schwefelsäure mit 1 Aeq. Aethyloxyd und 1 Aeq. Wasser. Nach letzterer Formel dagegen betrachtet man sie als eine Verbindung von 4 Aeq. Schwefelsäure mit 1 Aeq. Aethylen und 2 Aeq. Wasser. Keine dieser Formeln passt ganz in das System, aus welchem sie hervorgegangen sind, das System der Radiale, und für keine ist so viel Erhebliches vorzubringen, dass dadurch die andere als definitiv beseitigt erschiene.

Eine andere Auffassung findet die Aethionsäure in der Typentheorie, und zwar in ihrer weiteren Ausbildung der gemischten Typen von Kekulé. Nach Kekulé wäre die Formel der Aethionsäure

voq dem Typus Aethionsäure



Mit Worten: es wären im obigen gemischten Typus 2 H durch 1 C_4H_4 , 2 H durch das Radical Sulfuryl S_2O_4 , und weitere 2 H ebenfalls durch S_2O_4 substituirt. In den Salzen der Aethionsäure wären nach dieser Formel die zwei noch übrigen H durch Metalle vertreten.

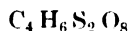
Die Aethionsäure ist in der That eine zweibasische Säure, ihre Salze sind zum Theil krystallisirbar, zum Theil amorph.

Wird die wässerige Lösung der Aethionsäure, oder einer ihrer in Wasser löslichen Salze gekocht, so zerfällt die Aethionsäure in freie Schwefelsäure und

Isäthionsäure.

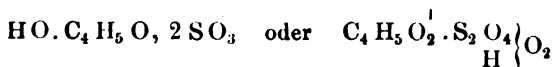
Isäthion-
säure.

deren empirische Formel



ist.

Auch diese Formel kann rationell verschieden geschrieben werden, nämlich:



Keine dieser beiden Formeln aber ist sehr plausibel. Die erste ist die der Aetherschwefelsäure, mit der die Isäthionsäure wohl isomer, aber nicht identisch ist. Die zweite nimmt ein gepaartes Radical an, für dessen Existenz alle Belege fehlen. Kekulé leitet die Formel von dem nachstehenden gemischten Typus ab:



Die Isäthionsäure bildet zerfliessliche Krystallnadeln, ist sonach in Wasser leicht löslich, und kann, ohne sich zu zersetzen, mit Wasser gekocht werden, wodurch sie sich von der Aethylschwefelsäure unterscheidet.

Ihre Salze sind meist leicht krystallisirbar und in Wasser löslich. Die Säure wird aus dem Barytsalz dargestellt, welches man erhält, wenn man die beim Kochen der Aethionsäure oder des Schwefelsäure-Aethyläthers mit Wasser erhaltene Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt sättigt, wobei schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen wird, isäthionsaurer Baryt aber gelöst bleibt. Durch Abdampfen zur Krystallisation erhält man das reine Barytsalz, und aus diesem durch Zersetzung mit Schwefelsäure die freie Säure.

Das isäthionsaure Ammoniumoxyd, NH₄O, C₄H₅OS₂O₆, erhält man durch Behandlung des Barytsalzes mit kohlensaurem Ammoniak in grossen Krystallen. Es ist dieses Salz insofern von Interesse, als es auf 200° C. erhitzt unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in Taurin übergeht, einen Körper, der demnach als das Amid der Isäthionsäure betrachtet werden muss, und im thierischen Organismus vorkommend eine physiologische Rolle spielt.

Isäthion-saures Ammoniak.

Es geht beim Erhitzen in Taurin über, welches als das Amid der Isäthionsäure zu betrachten ist.

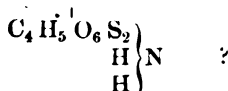
Taurin.

Amid der Isäthionsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Taurin.

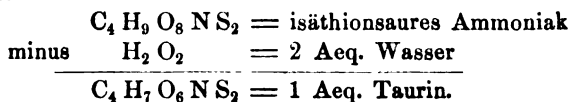
Das Taurin bildet grosse säulenförmige Krystalle des monoklinometrischen Systems, welche vollkommen durchsichtig und glasglänzend sind; es ist ohne Reaction und Geschmack, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Mineralsäuren lösen es auf, aus diesen Lösungen scheidet es sich aber unverändert wieder aus; es geht überhaupt weder mit Säuren noch mit Basen Verbindungen ein. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung von schwefliger Säure. Wird es mit kohlen saurem Natron geblüht, so erhält man eine Masse, die mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt. Kali zersetzt es in Ammoniak, schwefligsaures und essigsäures Kali.

Vor kommen.

Vorkommen. Das Taurin wurde in den Mollusken-Muskeln, in den Organen verschiedener Plagiostomen, dem Schliessmuskel der Auster, in den Nieren (zuweilen) und im Lungengewebe aufgefunden, es ist ferner ein Zersetzungsproduct der Galle durch Säuren und Fäulniss, und daher rührt wahrscheinlich auch sein Vorkommen im Darminhalt. In der Galle ist es wahrscheinlich als Paarling in der Taurocholsäure (siehe diese) enthalten. Gallen, welche schwefelfrei sind, wie z. B. die Schweinegalle, liefern kein Taurin.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Taurin als das Amid der Isäthionsäure durch Erhitzen des isäthionsauren Ammoniaks bis auf 200° C.; es verliert letzteres dabei 2 Aeq. Wasser und geht in Taurin über; in der That ist



Künstliche Darstellung.

Es ist dies ein sehr interessantes Beispiel der künstlichen Darstellung einer im Thierorganismus vorkommenden organischen Verbindung.

Am leichtesten erhält man das Taurin aus Ochsen-galle, indem man dieselbe längere Zeit mit Salzsäure kocht, das Filtrat vom Dyslysin und der Chloloïdinsäure verdunstet, das sich ausscheidende Kochsalz entfernt, und die rückständige Flüssigkeit mit Weingeist vermischt, wobei sich das Taurin nach einiger Zeit ausscheidet. Noch einfacher erhält man es, wenn man gefaulte Galle mit Essigsäure fällt, das Filtrat verdunstet, und den Rückstand mit starkem Weingeist behandelt, der das Taurin ungelöst lässt.

Ueber seine physiologischen Beziehungen werden wir im dritten Bande ausführlich handeln.

Seinen Namen hat das Taurin von taurus (da es aus der Ochsen-galle zuerst dargestellt wurde) erhalten.

Von den tiefer eingreifenden Zersetzungen der Aethylverbindungen, und namentlich des Alkohols durch Schwefelsäure, wird später die Rede sein (s. Aethylen, ölbildendes Gas).

P r o p y l.

Syn. Trityl.

C₆H₇ = 1 Atom C₆H₇ } 2 Atome zu einem
 C₆H₇ } Molekül vereinigt.
 In Verbindungen. Freies Propyl.

Dieses Radical ist im freien Zustande noch wenig bekannt. Wahrscheinlich ist dasselbe unter den flüchtigen ölartigen Producten enthalten, welche sich bei der Elektrolyse einer concentrirten wässrigen Lösung von buttersaurem Kali am positiven Pole abscheiden. Auch ist es in dem Oele enthalten, welches bei der Destillation der Boghead-Cannelkohle erhalten wird. Propyl.

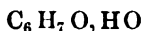
Aus diesem dargestellt, ist es eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,6745 specif. Gew. bei 18°, und 68° C. Siedepunkt.

Auch von den Verbindungen des Propyls kennt man nur wenige: den Propylalkohol, die Propylschwefelsäure, das Propylchlorür, Propylecyanür und das Propylamin.

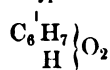
Propylalkohol.

Syn. Tritylalkohol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



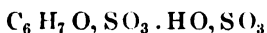
Der Propylalkohol stellt eine angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit dar, welche leichter als Wasser, darin löslich, aber damit nicht in allen Verhältnissen mischbar ist. Der Propylalkohol siedet bei 96° C., und seine Dampfdichte wurde = 2,02 gefunden. Chlorcalcium scheidet ihn aus der wässrigen Lösung als obenaufschwimmende Schicht ab. Propyl-
alkohol.

Der Propylalkohol ist unter den Gährungsproducten der Weintrestern enthalten, und zwar in den daraus gewonnenen Fuselölen. Von den übrigen Substanzen wird er durch fractionirte Destillation getrennt. Auch durch Synthese lässt er sich darstellen. Wird nämlich eine Lösung des Propylens: C₆H₆ in Schwefelsäure mit Wasser destillirt, so geht Propylalkohol über.

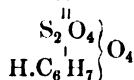
Propyl-Schwefelsäure.

Syn. Tritylschwefelsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

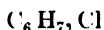
Propyl-
schwefel-
säure.

Diese Aethersäure bildet sich beim Vermischen des Propylalkohols mit Schwefelsäure. Man verdünnt die Mischung mit Wasser, neutralisirt mit kohlen saurem Kali, und zieht aus der im Wasserbade zur Trockne gebrachten Masse durch Alkohol das propylschwefelsaure Kali aus, welches in feinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln anschießt. Auch das Barytsalz der Säure ist dargestellt, die Eigenschaften der freien reinen Säure aber sind nicht bekannt.

Chlorpropyl.

Syn. Chlortrityl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Chlor-
propyl.

Dem Chloräthyl sehr ähnliche, brennbare, bei 40° C. siedende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich.

Bildet sich bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Propylen: $C_6 H_6$, in zugeschmolzenen Glasröhren, unter Erwärmen auf 100° C.

Das Cyanpropyl wird bei den Cyanverbindungen besprochen werden.

Propylamin.

Syn. Tritylamin.

Propyl-
amin.

Diese Base ist mit dem Trimethylamin isomer, und es scheint dieses häufig für ersteres gehalten worden zu sein. Wenn man bei 100° C. wässriges Ammoniak auf Jodpropylen einwirken lässt, und hierauf mit Kali destillirt, so geht eine flüchtige, nach Ammoniak und Seefischen riechende Base über, die in Wasser löslich ist, mit Salzsäure ein in Alkohol lösliches Salz, und mit Platinchlorid ein Doppelsalz gibt. Sie ist wahrscheinlich Propylamin.

B u t y l.

Syn. Tetryl.

C₈H₉ = 1 Atom
 In Verbindungen.

C₈H₉ } 2 Atome zu einem
 C₈H₉ } Molekül vereinigt.
 Freies Butyl.

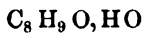
Leicht bewegliche wasserhelle Flüssigkeit von ätherartigem Geruch Butyl. und brennendem Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sein specif. Gewicht ist 0,694, sein Siedepunkt 119° C. (nach Anderen 108° C.). Leicht entzündlich. Man erhält das Butyl durch elektrolytische Zersetzung des valeriansauren Kali's, wobei es sich am positiven Pole abscheidet, durch Einwirkung von Kalium auf Jodbutyl, und endlich wurde es unter den Destillationsproducten der Boghead-Cannelkohle aufgefunden.

Das freie Butyl zeigt, wie alle isolirten Alkoholradicale sehr geringe Affinitäten, und es gelingt nicht, daraus Butylverbindungen darzustellen. Der Ausgangspunkt für die Bildung der letzteren sind andere Substanzen. Von den Butylverbindungen, die jedoch im Allgemeinen nur unvollständig studirt sind, sind besonders zu erwähnen nachstehende:

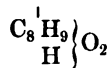
Butylalkohol.

Syn. Tetrylalkohol.

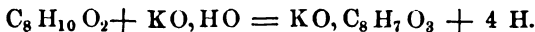
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie: -



Der Butylalkohol ist eine farblose, bewegliche, fuselartig und zugleich aber weinartig riechende Flüssigkeit; er ist leichter wie Wasser (specif. Gew. = 0,8032), darin löslich, scheidet sich aber auf Zusatz von Salzen aus der wässrigen Lösung als leichtere ölige Schicht ab. Er siedet bei 109° C., ist leicht entzündlich, und brennt mit leuchtender Flamme. Durch schmelzendes Kalihydrat wird er unter Entwicklung von Wasserstoff in buttersaures Kali verwandelt:



Kalium führt ihn unter Wasserstoffentwicklung in Kaliumbutylat über.

Der Butylalkohol ist ein Bestandtheil mancher im Handel vorkommenden Fuselöle, und bildet sich bei der Gärung der Runkelrübenmelasse. Aus dem Fuselöl, welches bei Rectification des daraus gewonnenen Weingeistes zurückbleibt, wird er gewonnen.

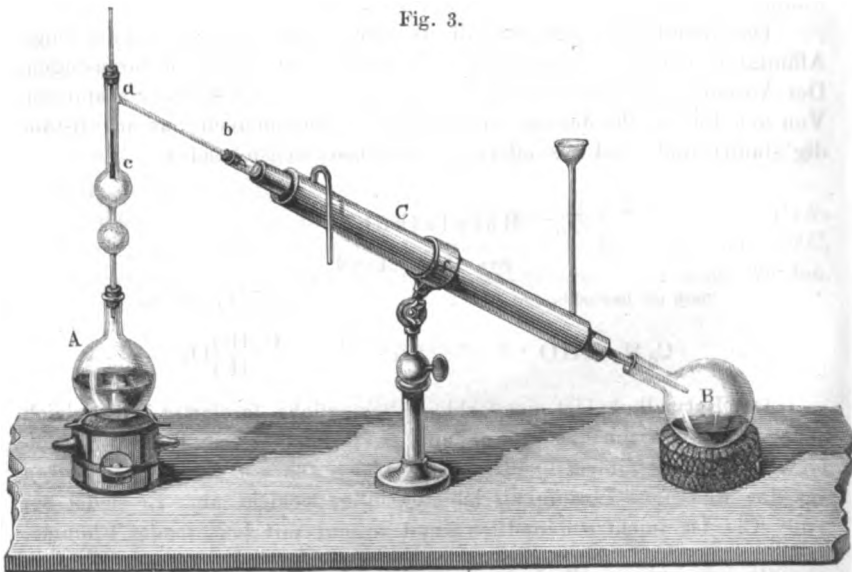
Die Gewinnung des Butylalkohols aus diesem Material beruht auf

Butyl-
alkohol.

einer fractionirten Destillation, die nach vorhergegangenen wiederholten Rectificationen, Kochen mit Kali, und Entwässern durch Aetzkalk, am zweckmässigsten in beistehendem Apparate ausgeführt wird, den wir namentlich deshalb beschreiben, weil er einer allgemeinen Anwendung zu fractionellen Destillationen fähig ist.

Auf dem Kolben *A*, welcher die zu destillirende Flüssigkeit enthält, befindet sich ein vertikales Glasrohr mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt, welches an zwei Stellen zu Kugeln aufgeblasen ist. Der obere Theil desselben ist weiter als der untere, und zwar so weit, um einen Kork mit Thermometer aufzunehmen, welches letzterer bis ungefähr *c* reicht. Bei *a* ist eine Glasröhre *ab* unter einem etwas spitzen Winkel angeblasen, die an den Liebig'schen Kühler *C* angepasst ist. Erhitzt man die Flüssigkeit im Kolben *A*, etwa bis 100° C., so destilliren alle flüchtigen Bestandtheile des Gemenges über, während die weniger flüchtigen sich in der Röhre, namentlich aber in den Kugeln verdichten, und wieder zurückfließen. Geht bei einer Temperatur von nicht ganz 109° C. nichts mehr über, so wechselt man die Vorlage, und erhitzt nun bis auf 109° C. und darüber. Was hierbei überdestillirt, ist ziemlich reiner Butylalkohol, während Amylalkohol im Kolben zurückbleibt. Die Vorlage *B* wählt man zweckmässig von gleicher Grösse wie den Kolben *A*, so dass man daraus unmittelbar eine zweite fractionirte Destillation vornehmen kann, ohne den Kork wechseln zu müssen.

Fig. 3.



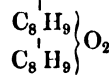
Butyläther.

Syn. Butyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Butyläther.

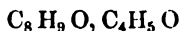
Derselbe ist noch nicht rein dargestellt. Er bildet sich bei der Einwirkung des Jodbutyls auf Silberoxyd, und bei der Behandlung von in

Aetzkali gelöstem Kaliumbutylat mit Jodbutyl. Er scheint eine angenehm süßlich riechende, bei etwa 100° C. siedende Flüssigkeit zu sein.

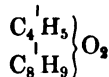
Butyl-Aethyläther.

Syn. Butyläthoxyd.

Nach der Radicaltheorie:

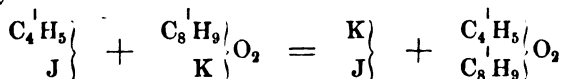


Nach der Typentheorie:



In Bezug auf die theoretische Bedeutung dieses intermediären Aethers gilt das, was über diese Aetherarten S. 78 und 153 im Allgemeinen mitgeteilt wurde. Butyl-
Aethyläther.

Man erhält den Butyläthyläther durch Einwirkung von Jodäthyl auf Kaliumbutylat.



Es ist eine farblose, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, zwischen 78—80° C. siedend, und von 0,7507 specif. Gew.

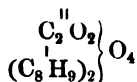
Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Butyls.

Kohlensäure-Butyläther.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

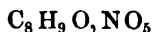


Farbloses, angenehm riechendes Liquidum, leichter als Wasser und bei 190° C. siedend. Ammoniak zerlegt diesen Ester in Butylalkohol und Carbaminsäure-Butyläther. Kohlen-
säure-
butyläther.

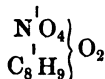
Wird erhalten durch Einwirkung von kohlensaurem Silberoxyd auf Jodbutyl bei 100° C. in zugeschmolzenen Glasröhren.

Salpetersäure-Butyläther.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, süß und stechend schmeckende, bei 130° C. siedende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, entzündlich, und mit fahler Flamme brennend.

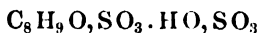
Salpeter-
säure-
Butyl-
äther.

174. Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

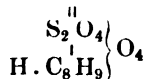
Wird durch Einwirkung von salpetersaurem Silberoxyd auf Jodbutyl bei Gegenwart von Harnstoff dargestellt.

Butyl-Schwefelsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Butyl-
schwefel-
säure.

Ist nur in ihren Salzen bekannt. Sie bildet sich beim Vermischen von Butylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure. Man sättigt nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Baryt, und bringt das Filtrat zur Krystallisation. Das Barytsalz krystallisirt in weissen, sich fettig anführenden Blättchen. Auch das Kali- und Kalksalz sind dargestellt.

Haloïdäther des Butyls.

Chlorbutyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Chlor
butyl.

Aetherartig und etwas an Chlor erinnernd riechende, bei etwa 70° C. siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, leichter als Wasser. Wird durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Butylalkohol, oder von Phosphoroxchlorid auf Butylalkohol erhalten.

Brombutyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Brom-
butyl.

Das in analoger Weise wie das Jodbutyl, durch Einwirkung von Brom und Phosphor auf Butylalkohol erhaltene Brombutyl riecht dem Chlorbutyl ähnlich, siedet bei 89° C., ist in Wasser unlöslich, und hat ein specif. Gew. von 1,274.

Jodbutyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, wasserhelle, das Licht stark brechende, bei $121^{\circ} C.$ siedende Jodbutyl-Flüssigkeit. In Wasser ist es unlöslich, wird am Lichte rasch gebräunt, und ist schwierig entzündlich. Es entsteht aus dem Butylalkohol bei der Einwirkung desselben auf Jod und Phosphor.

Schwefelverbindungen des Butyls.

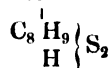
Von diesen kennt man vorläufig nur das

Butylmercaptan.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, und $88^{\circ} C.$ Siedpunkt. Es ist leichter als Wasser, wenig löslich darin, leicht entzündlich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Butylmercaptan.

Gegen Metalloxyde verhält sich das Butylmercaptan analog den übrigen Mercaptanen. Das Quecksilber-Butylmercaptid stellt weisse perlmutterglänzende Blättchen dar. Man erhält das Butylmercaptan durch Destillation von Kaliumsulfhydrat mit einer Lösung von butylschwefelsaurem Kali.

Ammoniakbasen des Butyls.

Man kennt nur das

Butylamin.

Syn. Petinin. Tetrylamin.



Stark ammoniakalisch und etwas aromatisch riechende Flüssigkeit, Butylamin. brennbar, zwischen 60° und $70^{\circ} C.$ siedend, und in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. Bildet Salze, und verhält sich überhaupt in allen Stücken analog den Ammoniakbasen des Methyls und Aethyls.

176 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Unter den Destillationsproducten der Knochen ist eine Base: das Petinin, aufgefunden; welches mit Butylamin wahrscheinlich identisch ist.

Butylamin wurde durch Destillation von butylschwefelsaurem Kali mit cyansaurem Kali, und Behandlung des dabei gebildeten cyan- und cyanursuren Butyläthers, nachdem man ihn in Alkohol gelöst hat, mit Kali dargestellt. Das übergehende Butylamin leitet man in Salzsäure, und scheidet aus dem salzsauren Butylamin die Base durch Aetzkalk ab.

Butylwasserstoff.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Butyl-
wasser-
stoff.

Diese Verbindung bildet sich beim Erhitzen des Butylalkohols mit Chlorzink, oder des Jodbutyls mit Kalium. Sie scheint schon bei gewöhnlicher Temperatur zu siedeln. Ihre Eigenschaften sind nicht weiter bekannt.

A m y l.

$C_{10} H_{11} = 1$ Atom
in Verbindungen.

$C_{10} \left. \begin{array}{l} H_{11} \\ H_{11} \end{array} \right\} 2$ Atome zu einem
Molekül vereinigt.

Freies Amyl.

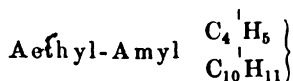
Amyl.

Das Amyl ist eine farblose klare Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch und brennendem Geschmack, welche bei 155°C. siedet, und bei - 30°C. sich verdickt. In Wasser löst es sich nicht, wohl aber in Alkohol und Aether. Sein specif. Gew. ist 0,770.

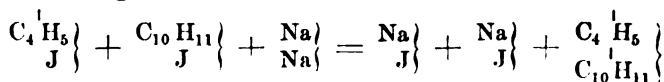
Man erhält das Amyl durch Erhitzen von Jodamyl mit Zinkamalgam, ferner bei der Zersetzung des capronsäuren Kalis durch den galvanischen Strom, endlich wurde es auch unter den Destillationsproducten der Boghead- Cannel- Kohle nachgewiesen.

Gemischte
Amyl-
radicale.

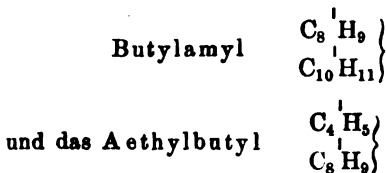
Durch Einwirkung von Natrium auf eine Mischung von Jodäthyl und Jodamyl erhält man das gemischte Radical



als eine bei 88°C. siedende Flüssigkeit von 0,7069 specif. Gew. Die Zersetzung, welche für die Typentheorie wichtig ist, wird typisch folgendermaassen ausgedrückt:



In ähnlicher Weise erhält man das



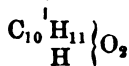
Amylalkohol.

Syn. Amyloxyhydrat. Fuselöl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Der Amylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringend widerlichem, zum Husten reizendem Geruch und brennendem Geschmack. Er ist wenig löslich in Wasser, ertheilt selbem aber den Fuselgeruch in hohem Grade, löslich in Alkohol und Aether. Er hat ein specif. Gew. von 0,818, siedet bei 132° C., ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Auf Papier erzeugt der Amylalkohol verschwindende durchscheinende, den Fettflecken darin ähnliche Flecken. Bis auf — 23° C. abgekühlt, erstarrt er krystallinisch. Der Amylalkohol ist giftig. In verdünntem Zustande wirkt er berauschend, in concentrirtem erzeugt er Husten, Respirationskrampf, Schwindel, Narcose. Als Gegengift wird Ammoniak empfohlen.

Giftige
Wirkun-
gen des-
selben

Die Zersetzungen, welche der Amylalkohol unter den Einwirkungen chemischer Agentien erleidet, sind denen der übrigen Alkohole analog. Durch Oxydationsmittel geht er zuerst unter Verlust von 2 H. in Valeraldehyd, dann in Valeriansäure, die ihm entsprechende Säure, über. Dieselbe Umsetzung erleidet er durch activen Sauerstoff (Ozon), durch Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwarz, sowie beim Erhitzen mit Kalihydrat. Der gewöhnliche Amylalkohol lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, es gibt aber auch einen optisch unwirksamen Amylalkohol, der in seinen sonstigen Eigenschaften mit dem optisch wirksamen übereinstimmt. Die Dampfdichte des Amylalkohols wurde = 3,147 gefunden, woraus sich sein Aequivalentvolumen = 4 Volumina berechnet.

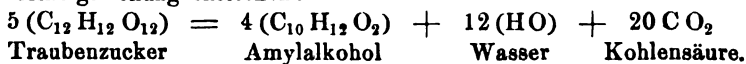
Vorkommen und Bildung. Der Amylalkohol ist der vorwiegende Bestandtheil des sogenannten Fuselöls, welches bei dem Rectificiren des Kartoffel- oder Kornbranntweins als Nebenproduct erhalten wird. Dasselbe destillirt, da es einen viel höheren Siedepunkt hat, wie der Weingeist, bei der Rectification zuletzt über, und wird in den Branntweinbrennereien für sich aufgesammelt. Der Weingeist enthält aber, so wie er gewonnen wird, immer auch etwas davon, und erhält dadurch einen fuseligen Geruch, der namentlich dann besonders deutlich wird,

Vorkom-
men und
Bildung.

wenn man etwas auf die Hand schüttet und verdunsten lässt, wobei man die Verdunstung durch Reiben mit den Händen beschleunigt. Auf diese Weise kann man auch den Fuselgehalt des gewöhnlichen Schnapses constatiren. Weingeist mit starkem Fuselgehalt erhält dadurch die Eigenschaft, durch Wasser getrübt zu werden. Durch Schütteln mit Knochenkohle kann man ihn entfuseln, d. h. das Fuselöl entziehen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die stumpfe Betäubung, welche den Schnapsrausch charakterisirt, und die schweren Nachwirkungen desselben durch den Gehalt des gewöhnlichen Schnapses an Amylalkohol mit veranlasst sind.

Der Amylalkohol wird durch Gährung gebildet.

Der Amylalkohol ist unzweifelhaft ein Gährungsproduct, und wird gleichzeitig mit dem Aethylalkohol durch Gährung des Zuckers erzeugt. Welche Umstände aber seine Bildung bedingen, ist noch nicht aufgeklärt. Möglicher Weise könnte er aus dem Traubenzucker nach folgender Formelgleichung entstehen:



Die Reindarstellung des Amylalkohols besteht darin, dass man das rohe käufliche Fuselöl durch Schütteln mit kalihaltigem Wasser von Weingeist und Säuren befreit, und hierauf rectificirt. Zuerst, wenige Grade über 100°C. gehen Verunreinigungen, Wasser, Butylalkohol u. s. w. über, sowie aber die Temperatur auf 132°C. gestiegen ist, destillirt fast reiner Amylalkohol über, der durch wiederholte Rectificationen, zuletzt über Chlorcalcium, vollkommen rein erhalten wird.

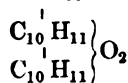
Amyläther.

Syn. Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



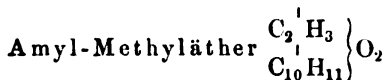
Amyläther.

Der Amyläther ist eine farblose bei 176°C. siedende Flüssigkeit von 0,779 specif. Gew. und ätherischem Geruch. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit schön rother Farbe, wird aber aus dieser Lösung durch Schütteln mit Wasser wieder farblos abgeschieden.

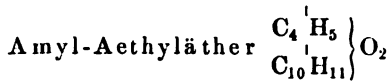
Man erhält den Amyläther beim Erhitzen des Amylalkohols mit Schwefelsäure, bei der trockenen Destillation der amylschwefelsauren Salze, und bei der Einwirkung von Jodamyl auf Kaliumamylat.

Lässt man Jodmethyl auf Kaliumamylat einwirken, so erhält man den gemischten

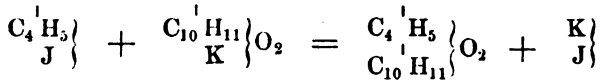
Gemischte Aether des Amyls.



und durch Einwirkung von Jodäthyl auf Kaliumamylat den



Diese Zersetzungen versinnlicht nachstehende Formelgleichung:



Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Amyls.

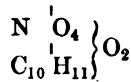
Salpetersäure-Amyläther.

Syn. Salpetersaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Oeliges farbloses Liquidum, nach Wanzen riechend, süs und brennend schmeckend. Siedet bei 148° C. und hat ein specif. Gewicht von 0,994. Ist brennbar. Salpetersäure-Amyläther.

Bildet sich bei der Destillation von Salpetersäure, Harnstoff und Amylalkohol.

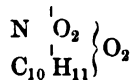
Salpetrigsäure-Amyläther.

Syn. Salpetrigsaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



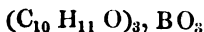
Gelbliches, bei 96° C. siedendes Liquidum von 0,877 spec. Gew. Bei jedesmaligem Erhitzen dunkler werdend. Sein Dampf eingeathmet, bewirkt heftige Kopfschmerzen. Salpetrigsäure-Amyläther.

Bildet sich bei der Destillation von Salpetersäure mit Amylalkohol, und beim Einleiten von salpetrigsaurem Gas in Amylalkohol.

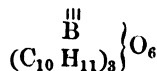
Borsäure-Amyläther.

Syn. Borsaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, ölartige Flüssigkeit von 0,87 spec. Gew. Riecht ähnlich dem Amylalkohol, siedet bei etwa 275° C., und brennt mit weisser, grünesäumter Flamme. Borsäure-Amyläther.

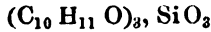
180 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

Man erhält diesen Aether bei der Einwirkung von Chlorbor auf Amylalkohol.

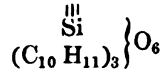
Kieselsäure-Amyläther.

Syn. Kieselsaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Kiesel-
säure-
Amyl-
äther.

Farblose, fuselartig riechende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, und dadurch allmählich zersetzt. Siedet bei 123 — 125° C., und brennt beim Erhitzen an der Luft mit weisser Flamme unter Ausscheidung von Kieselerde. Sein spec. Gew. ist 0,868. In Alkohol, Aether und Amylalkohol löst er sich in allen Verhältnissen.

Der Kieselsäure-Amyläther bildet sich bei der Einwirkung von Chlorsilicium auf Amylalkohol.

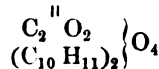
Kohlensäure-Amyläther.

Syn. Kohlensaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



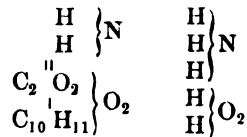
Kohlen-
säure-
Amyl-
äther.

Farblose, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit von 0,9144 spec. Gew. und etwa 224° C. Siedepunkt.

Bildet sich bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amylalkohol, wobei zuerst Chlorkohlensäure-Amyläther entsteht, der sich bei Gegenwart von Wasser noch in Kohlensäure-Amyläther umsetzt.

Lässt man auf Amylalkohol, der mit Carbonylchlorür gesättigt ist, Ammoniak einwirken, so bildet sich

Carbaminsäure-Amyläther
(Amylurethan)



(Typus.)

Amyl-
urethan.

ein fester, in Alkohol, Aether und Wasser löslicher Körper, aus der wässrigen Lösung in seideglänzenden Nadeln krystallisierend. Schmilzt bei 66° und destillirt bei 220° C. unverändert über. Ist mit Leucin isomer.

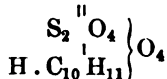
Amyl-Schwefelsäure.

Syn. Amyloxyd-Schwefelsäure. Saures schwefelsaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farbloser, stark saurer, zuweilen Krystalle absetzender Syrup, beim Kochen in Amylalkohol und Schwefelsäure zerfallend. Löst Eisen und Zink, und zerlegt die kohlen-sauren Salze. Ihre Salze sind krystallisirbar und in Wasser löslich.

Amyl-Schwefelsäure.

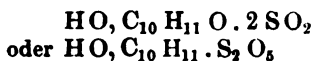
Die Amyl-Schwefelsäure bildet sich beim Vermischen von Amylalkohol mit Schwefelsäure, wobei Bräunung eintritt. Man neutralisirt mit kohlen-saurem Kalk, filtrirt den schwefelsauren Kalk ab, und verdampft die amylschwefelsauren Kalk enthaltende Lösung zur Krystallisation. Durch Zerlegung des in Alkohol gelösten Kalksalzes mit Schwefelsäure erhält man die freie Säure.

Die amylschwefelsauren Salze sind übrigens wenig beständig. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen, und schon beim Stehen an der Luft zerfallen sie in Amylalkohol und schwefelsaure Salze. Das Kalksalz liefert bei der trocknen Destillation: Amylen: C₁₀H₁₀ (s. d.) nebst Amyloxyd und anderen Producten.

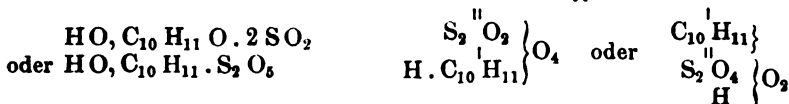
Amyl-Dithionsäure.

Syn. Amylschweflige Säure. Amylunterschwefelsäure.

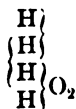
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Letztere Formel ist von dem gemischten Typus



abgeleitet, der durch das zweiatomige Radical Sulfuryl S₂O₄ zusammengehalten wird.

Diese Säure verhält sich der Aethyldithionsäure sehr ähnlich. Man erhält sie bei Behandlung von Schwefelcyanamyl oder Amylmercaptan mit Salpetersäure. Sättigt man die eingedampfte Flüssigkeit mit kohlen-saurem Bleioxyd, so erhält man amyldithionsaures Bleioxyd, aus dem durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die Säure in Körnern krystallisirt gewonnen wird. Die Salze der Amyldithionsäure sind leicht löslich und krystallisirbar.

Amyl-Dithionsäure.

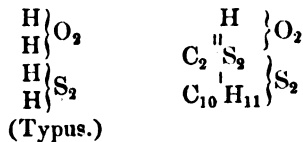
Amylsulfokohlensäure.

Syn. Amyl-Xanthogensäure. Xanthamylsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Amyl-
sulfokohl-
säure.

Diese Säure ist ein farbloses oder etwas gelbliches Oel von unangenehmem Geruch, welches Lackmus röthet, und angezündet mit leuchtender Flamme brennt. Ihre Salze sind zum Theil krystallisirt, zum Theil amorph.

Das Kalisalz erhält man, indem man eine Lösung von Kalihydrat in Amylalkohol mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Aus der Lösung des gelbliche Schuppen darstellenden Kalisalzes fällt Salzsäure die freie Amyl-Sulfokohlensäure.

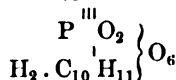
Amylphosphorsäure.

Syn. Amyloxyd-Phosphorsäure. Saures phosphorsaures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Amyl-
phosphor-
säure.

Diese Säure bildet sich beim Vermischen von Amylalkohol und syrupdicker Phosphorsäure. Sie ist nur in ihren Salzen bekannt, die man durch Wechselersetzung aus dem amylyphosphorsauren Kali erhält. Das Kalisalz gewinnt man durch Sättigung des sauren Gemisches von Phosphorsäure und Amylalkohol mit kohlensaurem Kali, Verdunsten bis nahe zur Trockne, und wiederholte Behandlung des Rückstandes mit Alkohol, der das amylyphosphorsaure Kali löst, kohlensaures und phosphorsaures Kali aber ungelöst lässt.

Die Salze der Amylphosphorsäure sind im Allgemeinen schwerer löslich, als die der Amylschwefelsäure.

Auch eine amylyphosphorige und biamylphosphorige Säure sind dargestellt.

Die Ester
des Amyls
mit organischen
Säuren
sind zum
Theil sehr
wohl-
riechend,
und in der
Parfü-
merie an-
gewandt.

Die zusammengesetzten Aether des Amyls mit organischen Säuren sind zum Theil durch äusserst lieblichen fruchteähnlichen Geruch charakterisirt, und werden deshalb in der Parfümerie angewandt. Wir werden sie bei den betreffenden Säuren kennen lernen. Sie werden durch Destillation der Säuren oder ihrer Salze, in letzterem Falle nach Zusatz von Schwefelsäure mit Amylalkohol dargestellt, und es ist von Interesse, dass man aus einer so übelriechenden Substanz, wie das Fuselöl, feine Wohlgerüche erzeugen kann.

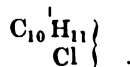
Haloïdäther des Amyls.

Chloramyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



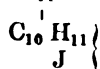
Das Amylchlorür ist eine farblose, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 102°C. siedet. Man erhält es durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure oder Phosphorchlorid auf Amylalkohol. Amylchlorür.

Jodamyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



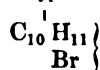
Farblose, aber am Lichte sich färbende, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,511 specif. Gew. und 147°C. Siedepunkt. Das Amyljodür wird in ähnlicher Weise wie Jodmethyl, Jodäthyl u. s. w. durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Amylalkohol dargestellt. Amyljodür.

Bromamyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Ist sehr ähnlich dem Jodür, und wird auf analoge Weise wie dieses, oder auch durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Amylalkohol dargestellt. Amylbromür.

Schwefelverbindungen des Amyls.

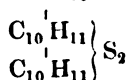
Schwefelamyl.

Syn. Amylsulfür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Das einfach Schwefelamyl wird durch Destillation von Amylchlorür mit einer weingeistigen Auflösung von einfach Schwefelkalium als eine ölige, unangenehm zwiebelartig riechende Flüssigkeit erhalten, die leichter als Wasser ist und bei 216°C. siedet. Auch ein zweifach Schwe- Amylsulfür.

felamyl $\left. \begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix} \right\} S_2$, S_2 ist dargestellt. Man erhält es durch Destillation concentrirter Lösungen von zweifach Schwefel-Kalium und amylnschwefelsaurem Kali. Verhält sich dem einfach Schwefelamyl sehr ähnlich.

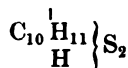
Amylmercaptan.

Syn. Amylsulphydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Amyl-
mercap-
tan.

Farblose ölige, unangenehm zwiebelartig riechende Flüssigkeit von 0,855 specif. Gew. und 120° C. Siedepunkt. Mit Metallsalzen, namentlich Quecksilberoxyd setzt es sich nach Analogie aller übrigen Mercaptane in Mercaptide um. Das Quecksilbermercaptid $C_{10} \left. \begin{matrix} H_{11} \\ Hg \end{matrix} \right\} S_2$ bildet sich durch directe Einwirkung und stellt kleine perlmutterglänzende Blättchen dar. Das Amylmercaptan bildet sich bei der Einwirkung von amylnschwefelsaurem Kali auf Kaliumsulphydrat, auch durch Zersetzung einer weingeistigen Lösung der letzteren Verbindung durch Amylchlorür wird es erhalten.

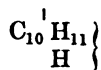
Amyl und Wasserstoff.

Amylwasserstoff.

Nach der Radicaltheorie:



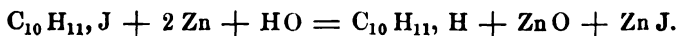
Nach der Typentheorie:



Amyl-
wasser-
stoff.

Der Amylwasserstoff stellt eine farblose, leicht bewegliche, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit dar, die bei 30° C. siedet, und bei - 24° C. erstarrt. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und brennt angezündet mit weisser leuchtender Flamme.

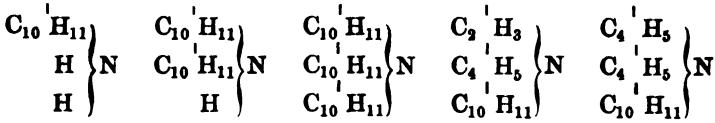
Der Amylwasserstoff wird beim Erhitzen von Jodamyl mit Zink und Wasser erhalten:



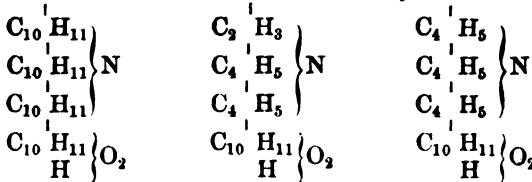
Auch bei der Zersetzung des Jodamyls durch Zink allein tritt er als secundäres Zersetzungsproduct auf.

Ammoniakbasen des Amyls.

Die bisher dargestellten hierher gehörigen Verbindungen sind:



Amylamin Biamylamin Triamylamin Methyläthyl-
amylamin Diäthylamyl-
amin.

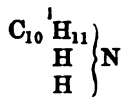


Tetramylum- Methyldiäthylamylum- Triäthylamylum-
oxyhydrat oxyhydrat oxyhydrat

Bisher
darge-
stellte Am-
moniakba-
sen des
Amyls.

Der Charakter aller dieser Verbindungen ist der der betreffenden Ammoniak- und Ammoniumbasen der bis nun schon abgehandelten Alkoholradicale; wir könnten daher, wollten wir alle diese Verbindungen einzeln abhandeln, nur Bekanntes wiederholen; da überdies dieselben kein praktisches Interesse beanspruchen können, so begnügen wir uns damit, das Amylamin allein etwas näher zu betrachten.

Amylamin.



Das Amylamin ist eine leichte farblose Flüssigkeit, welche zugleich nach Ammoniak und Fuselöl riecht, bei 95° C. siedet, und angezündet mit leuchtender Flamme verbrennt. Mit Wasser mischt es sich zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, die sich gegen Metallsalze dem Aethylamin analog verhält. Aus der Luft zieht es Kohlensäure an, und verwandelt sich in kohlensaures Amylamin. Die Salze des Amylamins sind krystallisierbar, und meist leicht löslich. Das chlorwasserstoffsaure Amylamin bildet weisse fettig anzufühlende Schuppen, löslich in Wasser und in Alkohol. Das Amylamin-Platinchlorid: C₁₀H₁₃N. HCl, PtCl₂, stellt in warmem Wasser lösliche goldgelbe Blätter dar.

Das Amylamin entsteht bei der Zersetzung des Cyansäure-Amyläthers mit Kali, bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Jodamyl, beim Erhitzen von amylschwefelsaurem Kalk mit weingeistigem Ammoniak, ferner bei der trockenen Destillation der Knochen, des in Kali aufgelösten Horns, des Leucins, und ist, wie es scheint, auch im Guano enthalten.

Amyl-
amin.

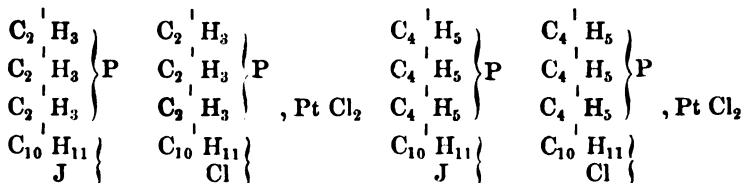
Bildungs-
weisen des
Amyl-
amins.

Verbindungen des Amyls mit Phosphor und Metallen.

Phosphor-
basen des
Amyls.

Bisher sind diese Verbindungen noch sehr unvollkommen gekannt. So weit man sie kennt, sind sie in allen Beziehungen analog den correspondirenden Verbindungen der Methyl- und Aethylreihe. Es wird genügen, hier nur ihre Formeln zu geben.

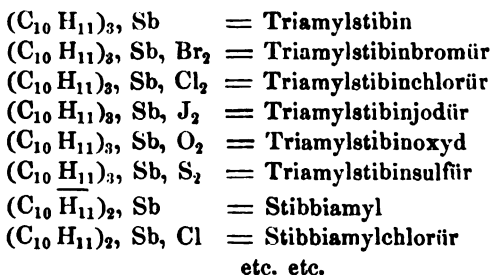
Von den Phosphorbasen sind dargestellt:



Phosphamyltri- Phosphamyltrimethy- Phosphamyltri- Phosphamyltriäthy-
methylumjodür lium-Platinchlorid. äthylumjodür lium-Platinchlorid.

Von den Verbindungen mit Metallen.

Metallver-
bindungen
des Amyls.



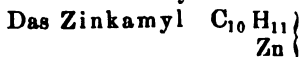
Ferner:



Arsenbimethylamylumjodür Arsenbimethylamylumoxydhydrat.

Es sollen bei der Einwirkung von Jodamyl auf Arsenkalium Verbindungen entstehen, die denen der Methyl- und Aethylreihe entsprechen, doch sind sie nicht näher studirt.

Dasselbe gilt von den Zinnamylradicalen.



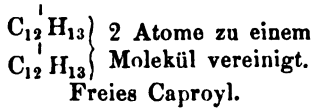
ist den entsprechenden Zinkverbindungen der Methyl- und Aethylreihe in Eigenschaften und Bildungsweise analog.

C a p r o y l.

Syn. Hexyl. Capronyl.

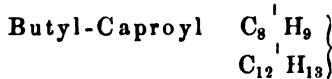


In Verbindungen.

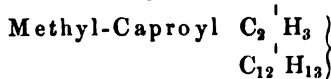


Öelartige, farblose Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch, Caproyl. unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Caproyl erhält man bei der elektrolytischen Zersetzung des önanthylsauren Kalis. Es ist auch im leichten Steinkohlentheer enthalten.

Bei der Elektrolyse einer Mischung von valeriansaurem und önanthylsaurer Kali erhält man das



und in ähnlicher Weise aus essigsaurer und önanthylsaurer Kali das

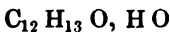


Von den Verbindungen des Caproyls sind nur wenige, und diese ziemlich unvollkommen bekannt, nämlich Caproylalkohol, Tri-caproylamin und Tricaproyläthylumjodür.

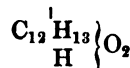
Caproylalkohol.

Syn. Capronalkohol. Hexylalkohol. Caproyloxyhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



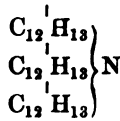
Nach der Typentheorie:



Dieser Alkohol soll in jenem Theil des rohen durch Gährung der Weintrestern entstehenden Fuselöls enthalten sein, welcher zurückbleibt, nachdem der Amylalkohol überdestillirt ist. So wie er bisher dargestellt ist, stellt er eine ölige, das Licht stark brechende Flüssigkeit dar, von aromatischem Geruch, und einem specif. Gew. von 0,833. Er ist unlöslich in Wasser, und siedet zwischen 148° — 151° C. Caproyl-alkohol.

Mit Schwefelsäure scheint er sich den übrigen Alkoholen analog zu Caproylschwefelsäure zu vereinigen. Kali verwandelt ihn in höherer Temperatur in capronsäures Kali.

Tricaproylamin.

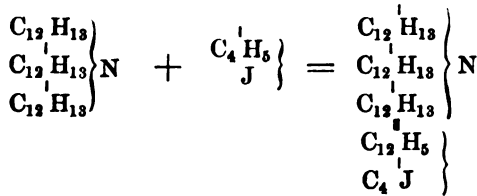


Trica-
proyl-
amin.

Blassgelbe Flüssigkeit, welche die innere Dispersion des Lichtes in hohem Grade zeigt, und bei auffallendem Lichte grün schillert. Riecht ammoniakalisch, reagirt alkalisch, schmeckt laugenhaft und kratzend, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, leichter als Wasser, siedet bei ungefähr 260°C. und brennt mit leuchtender russender Flamme. Eisen- und Thonerdesalze werden von der Base gefällt. Mit Säuren verbindet sie sich zu Salzen, die sämmtlich zerfliesslich sind und sich bei Luftzutritt ebenso wie die Base selbst rasch verändern. Das salzsaure Platindoppelsalz bildet seidenglänzende orangegelbe in Wasser und wässerigem Weingeist leicht lösliche Blättchen.

Das Tricaproylamin wurde durch Destillation des sauren schweflig-sauren Oenanthol-Ammoniaks mit Kalk erhalten. Auch durch Erhitzen der letzteren Verbindung in zugeschmolzenen Röhren wurde Tricaproylamin dargestellt.

Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Tricaproylamin bildet sich nach dem Schema :



Tricaproyläthylumjodür



(Typus)

Trica-
proyl-
äthyl am
jodür

Dicke kirschrothe syrupartige Masse, bei 30 — 40°C. flüssig werdend, von stechendem Geruch.

C a p r y l.

C₁₆H₁₇ = 1 Atom

C₁₆H₁₇ } 2 Atome zu einem
C₁₆H₁₇ } Molekül vereinigt

In Verbindungen

Freies Capryl

Von diesem Radical ist nur bekannt, dass es bei der Einwirkung von Natrium auf Caprylchlorür erhalten werden kann. Von seinen Verbindungen sind mehrere studirt.

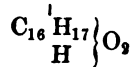
Caprylalkohol.

Syn. Capryloxyhydrat. Octylalkohol.

Nach der Radicaltheorie:



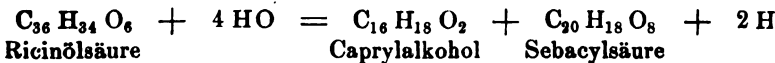
Nach der Typentheorie:



Oelige klare Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Holzgeist und Aether, bei 178° C. siedend, und mit heller leuchtender Flamme brennend. Sein specif. Gewicht wurde = 0,823 gefunden. Löst ähnlich dem Aethylalkohol Jod, Schwefel, Fette, Harze und viele andere Stoffe auf, verbindet sich mit Chlorcalcium zu einer schön krystallisirten Verbindung, und gibt mit Kalium und Natrium Caprylate.

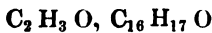
Capryl-alkohol.

Der Caprylalkohol entsteht durch Destillation des ricinölsäuren Kalis mit Kalihydrat. Es wird dabei ausserdem Sebacylsäure und Wasserstoffgas erzeugt:

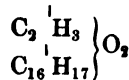


Capryl-Methyläther.

Nach der Radicaltheorie:



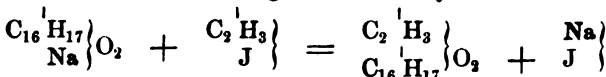
Nach der Typentheorie:



Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von penetrantem Geruch, bei 161° C. siedend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Specif. Gewicht = 0,83.

Capryl-Methyl-äther.

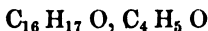
Bildet sich durch Einwirkung von Jodmethyl auf Natriumcaprylat:



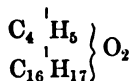
Natriumcaprylat Jodmethyl Caprylmethyläther Jodnatrium

Capryl-Aethyläther.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

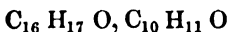


Capryl-
Aethyl-
äther.

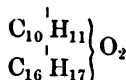
Wird auf analoge Weise wie die vorige Verbindung erhalten, und besitzt auch ähnliche Eigenschaften. Leicht flüssiges Liquidum vom Geruche aller flüchtigen Caprylverbindungen, brennbar, von 0,791 specif. Gewicht und 177° C. Siedepunkt.

Capryl-Amyläther.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

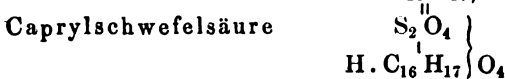
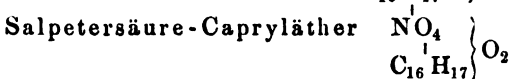
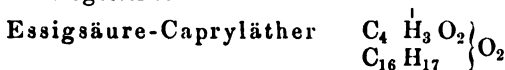


Capryl-
Amyl-
äther.

In Darstellung und Eigenschaften analog den vorigen.

Von den zusammengesetzten Aetherarten und Aethersäuren des Capryls sind dargestellt:

Zusammen-
gesetzte
Aether
und
Aethers-
säuren des
Capryls.



Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser löslich.

Ferner:

Haloid-
äther des
Capryls.

Caprylchlorür $\left. \begin{array}{l} C_{16} \begin{array}{l} | \\ H_{17} \end{array} \\ Cl \end{array} \right\}$ nach Orangen riechende, mit Wasser nicht mischbare und auch in Alkohol nur wenig lösliche Flüssigkeit, bei 175° C. siedend, und mit russender grünesäumter Flamme brennend. Wurde durch Einwirkung von Salzsäure auf Caprylalkohol dargestellt.

Caprylbromür $\left. \begin{array}{l} C_{16} \begin{array}{l} | \\ H_{17} \end{array} \\ Br \end{array} \right\}$ in Wasser unlösliche schwere Flüssigkeit, auf analoge Weise wie die Bromverbindungen der Methyl- und Aethylreihe dargestellt.

Capryljodür $\left. \begin{array}{l} C_{16} \begin{array}{l} | \\ H_{17} \end{array} \\ J \end{array} \right\}$ noch wenig studirt. In ähnlicher Weise wie das Bromür erhalten.

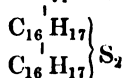
Schwefelcapryl.

Nach der Radicaltheorie:



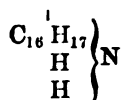
oder

Nach der Typentheorie:



Oelige Flüssigkeit, sich beim Erwärmen eines Gemisches von Jod-Schwefel-capryl und einfach Schwefelnatrium in alkoholischer Lösung bildend.

Caprylamin.



Klares, farbloses, öliges Liquidum von ammoniakalischem Geruch, Capryl-amin. und an den der Champignons erinnernd. Leichter wie Wasser, bei 172 — 175° C. siedend und stark alkalisch reagierend. Das specif. Gewicht wurde = 0,786 gefunden. Von den Salzen des Caprylamins sind das schwefelsaure und salpetersaure Salz leicht löslich und krystallisirbar, das salzsaure Salz zerfliesslich.

Das Platindoppelsalz, C₁₆H₁₉N, HCl. PtCl₂, krystallisirt aus heissem Wasser in goldgelben glänzenden Lamellen, ähnlich dem Jodblei.

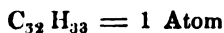
Das Caprylamin bildet sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf eine alkoholische Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Röhren. Die dabei erzeugte jodwasserstoffsäure Verbindung destillirt man, um die reine Base zu erhalten, mit Kali.

Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Caprylamin entsteht daraus die jodwasserstoffsäure Verbindung des

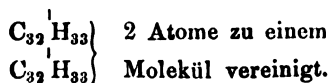


C e t y l.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



In Verbindungen

Freies Cetyl

Dieses Radical ist noch nicht isolirt, von seinen Verbindungen aber sind viele dargestellt. Den Ausgangspunkt für ihre Darstellung bildet der Wallrath, *Sperma Ceti*, von dem weiter unten näher die Rede sein wird. Cetyl.

Die wichtigeren Cetylverbindungen sind folgende:

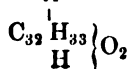
Cetylalkohol.

Syn. Cetyloxyhydrat. Aethal.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

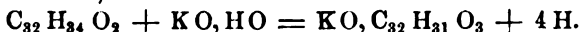


192 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Cetyl-
alkohol.

Weisse, feste krystallinische Masse, geruch- und geschmacklos, bei 49° C. schmelzend, und bei langsamem Erkalten in glänzenden Blättern erstarrend. Der Cetylalkohol ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und krystallisirt aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung in glänzenden Blättchen. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt er sich unzersetzt verflüchtigen, und verflüchtigt sich selbst beim Kochen mit Wasser in geringer Menge. Entzündet brennt er wie Wachs mit hellleuchtender Flamme.

Durch Erhitzen mit Kalikalk verwandelt sich der Cetylalkohol in palmitinsaures Kali,

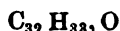


Zur Darstellung des Cetylalkohols erhitzt man Wallrath mit einer alkoholischen Auflösung von Kalihydrat, und fällt durch Zusatz von Wasser den gebildeten Cetylalkohol aus, während palmitinsaures Kali gelöst bleibt.

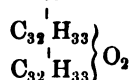
Cetyläther.

Syn. Cetyl oxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Cetyl-
äther.

Der Cetyläther ist eine feste weisse krystallinische Substanz, welche bei 55° C. schmilzt, und bei 52° C. wieder krystallinisch erstarrt. Der Cetyläther ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und krystallisirt aus diesen Lösungen in prachtvollen glänzenden Blättchen. Bei 300° C. destillirt er ohne Zersetzung.

Man erhält den Cetyläther durch Behandlung von Natriumcetylal mit Cetyljodür. Das Natriumcetylal bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf Cetylalkohol.

Natriumäthylat in Weingeist gelöst und mit Jodcetyl erwärmt, gibt den

Aethyl-
Cetyläther.

Aethyl-Cetyläther $\left. \begin{array}{l} C_4H_5 \\ C_{32}H_{33} \end{array} \right\} O_2$ in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 20° C. schmelzende Krystallblättchen.

Natriumamylat in Amylalkohol gelöst und mit Jodcetyl behandelt, den

Amyl-
Cetyläther.

Amyl-Cetyläther $\left. \begin{array}{l} C_{10}H_{11} \\ C_{32}H_{33} \end{array} \right\} O_2$ ebenfalls Krystallblättchen, bei 30° C. schmelzend.

Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Cetyls.

Zusam-
menge-
setzte
Aether des
Cetyls.

Von den Estern des Cetyls sind das essigsäure, benzoësäure und palmitinsaure Cetyl dargestellt. Wir werden sie bei den betref-

fenden Säuren besprechen. Der Palmitinsäure-Cetyläther ist im Wallrath enthalten.

Die Cetyl-Schwefelsäure $\left. \begin{array}{l} \text{S}_2 \text{O}_4 \\ \text{H} \cdot \text{C}_{32} \text{H}_{33} \end{array} \right\} \text{O}_4$ ist in freiem Zustande Cetyl
Schwefel-
säure.

nicht bekannt. Ihr Kalisalz erhält man in weissen Blättchen, wenn man Cetylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, das Product in Weingeist löst, mit einer weingeistigen Kalilösung neutralisirt, das sich abscheidende schwefelsaure Kali abfiltrirt, und das Filtrat zur Krystallisation abdampft.

Durch ähnliche Behandlung des Cetylalkohols mit Schwefelkohlenstoff erhält man das

Cetylsulfokohlensaure-Kali $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2 \text{S}_2 \\ \text{K} \cdot \text{C}_{32} \text{H}_{33} \end{array} \right\} \text{O}_2$ oder Cetyl-
Sulfo-
kohlen-
säure.

übersichtlicher nach dem Typus $\left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$ $\left. \begin{array}{l} \text{K} \\ \text{C}_2 \text{S}_2 \\ \text{C}_{32} \text{H}_{33} \end{array} \right\} \text{O}_2$ $\left. \begin{array}{l} \text{S}_2 \\ \text{S}_2 \end{array} \right\} \text{S}_2$

Das cetylsulfokohlensaure Kali ist ein weisses krystallinisches Pulver, das von Wasser nicht benetzt wird.

Von den übrigen Verbindungen des Cetyls sind noch zu erwähnen:

Cetylchlorür $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{32} \text{H}_{33} \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$ Chlor-
Brom- und
Jodcetyl.

In Wasser unlösliches mit Alkohol und Aether leicht mischbares Liquidum. Es bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cetylalkohol.

Cetylbromür $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{32} \text{H}_{33} \\ \text{Br} \end{array} \right\}$

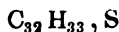
Farblose Krystallblättchen, bei 15° C. schmelzend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Man erhält sie, indem man Cetylalkohol mit Phosphor und Brom schmilzt.

Cetyljodür $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{32} \text{H}_{33} \\ \text{Br} \end{array} \right\}$

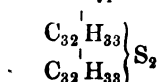
Farblose Blättchen, in ihren Löslichkeitsverhältnissen mit dem Bromür übereinstimmend, bei 22° C. schmelzend. Durch Behandlung mit Ammoniak geht es in Tricetylamin über. Das Cetyljodür wird in analoger Weise wie die Jodüre der übrigen Alkoholradicale erhalten.

Schwefelcetyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Schwefel-
cetyl.

Man erhält es, indem man weingeistige Lösungen von Cetylchlorür und Schwefelkalium erwärmt. Das Product wird in heissem Wasser geschmolzen, und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Silberglänzende, bei 57° C. schmelzende, in Aether und heissem Alkohol lösliche Blättchen.

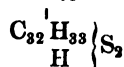
Cetyl-Mercaptan.

Syn. Cetylsulphydrat.

Nach der Radicaltheorie:



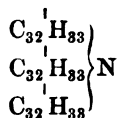
Nach der Typentheorie:

Cetyl
Mercap-
tan.

Seine Eigenschaften sind denen des Schwefelcetyls sehr ähnlich. Es schmilzt schon bei 50° C., und erstarrt nicht strahligh wie Schwefelcetyl, sondern in zarten dendritischen Krystallen. Seine alkoholische Lösung gibt mit Silberoxydsalzen und mit Quecksilberchlorid weisse Niederschläge.

Zur Darstellung des Cetylmercaptans vermischt man weingeistige Lösungen von Cetylchlorür und Kaliumsulphydrat, setzt Bleizuckerlösung zu, fällt mit Wasser, und zieht den Niederschlag mit Aether aus.

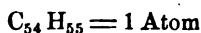
Tricetylamin.

Tricetyl-
amin.

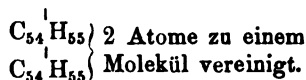
Farblose, bei 39° C. schmelzende Nadeln, beim Erkalten krystallinisch erstarrend. In heissem Alkohol löslich, und daraus beim Erkalten niederfallend. Seine Salze sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sein Platindoppelsalz ist ein gelber pulveriger, in Alkohol kaum löslicher Niederschlag.

Man erhält das Tricetylamin, indem man in auf 180° C. erwärmtes Jodcetyl Ammoniakgas einleitet.

Ceryl.



In Verbindungen.



Freies Ceryl.

Ceryl.

Von dem Ceryl kennt man nur das cerotylsaure Ceryl, den Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses, von dem wir bei der entsprechenden Säure handeln werden, und den

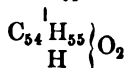
Cerylalkohol.

Syn. Cerotin, Ceryloxyhydrat.

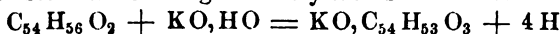
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

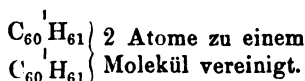
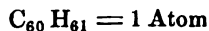


Weisse wachsartige, bei 97° C. schmelzende Masse, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Bei sehr hoher Temperatur lässt er sich nur theilweise unzersetzt destilliren; ein Theil erleidet dabei eine Zersetzung in Wasser und Ceroten. Mit Kalikalk geschmolzen, geht er unter Wasserstoffentwicklung in cerotylsaurer Kali über:



Der Cerylalkohol wird aus dem chinesischen Wachs dargestellt, indem man selbes mit Kalihydrat schmilzt, das Product in heissem Wasser löst, mit Chlorbarium fällt, und aus dem Niederschlage den Cerylalkohol durch Alkohol oder Aether auszieht.

Myricyl, Melyl.



In Verbindungen.

Freies Myricyl.

Auch von diesem Radical kennt man nur das palmitinsaurer My-Myricyl-ricyl, welches in dem in Alkohol unlöslichen Theile des Bienenwachses, dem sogenannten Myricin enthalten ist, und den Myricylalkohol.

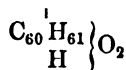
Myricylalkohol.

Syn. Myricyloxyhydrat, Melyloxyhydrat, Melissylalkohol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



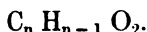
Feste weisse Masse von seidenartigem Glanz, bei 85° C. schmelzend, ^{Myricyl-} ^{alkohol.} und beim Erkalten krystallinisch erstarrend. Beim Erhitzen verflüchtigt sich der Myricylalkohol zum Theil unverändert, zum Theil aber wird er zersetzt. Mit Kalikalk erhitzt, verwandelt er sich in melissylsaurer Kali:



Man erhält ihn durch Behandlung mit Kalihydrat aus dem Bienenwachs in ähnlicher Weise wie den Cerylalkohol aus dem chinesischen Wachs.

B. Den einatomigen Alkoholradicalen der Reihe
 $C_n H_n + 1$ entsprechende einatomige
 Säureradiale.

Allgemeine Formel



Vergl. Tabelle I. Columne 2.

Die den Alkoholradicalen der Reihe $C_n H_n + 1$ entsprechenden Säureradiale sind isolirt nicht bekannt; ihre Annahme aber rechtfertigt sich durch ihre Uebertragbarkeit in Verbindungen. Sie sind sauerstoffhaltig, und bilden eine noch vollständigere homologe Reihe als die abgehandelten Alkoholradiale, eine Reihe, in der nur mehr wenige Lücken vorhanden sind. Von ihren Verbindungen kennt man folgende:

Einbasische Säuren von der Formel $(C_n H_n) O_4$.

1. Die Oxydhydrate im Sinne der Radicaltheorie: eine Reihe einbasischer Säuren, die man unter der Bezeichnung homologe Säuren von der Formel $(C_n H_n) O_4$, oder Fettsäuren zusammenzufassen pflegt. Im Sinne der Typentheorie sind sie Wasser, in dem 1 H durch ein Säureradical vertreten ist.

Anhydride dieser Säuren.
Aldehyde.

2. Die Anhydride dieser Säuren, im Sinne der Typentheorie Wasser, in dem beide Aequivalente H durch Säureradiale substituirt sind.

3. Die Hydrüre oder Wasserstoffverbindungen, die Aldehyde der correspondirenden Alkohole, aus diesen durch Verlust von 2 H entstanden. Sie werden typisch vom Typus $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$ durch Vertretung eines Aeq. H durch ein Säureradical abgeleitet.

Ketone.

4. Die Ketone oder Acetone, $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$ in welchem 1 Aeq. H durch ein Säureradical und 1 Aeq. H durch ein Alkoholradical vertreten ist.

5. Die Chlorüre, $\left. \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\}$ in dem H durch ein Säureradical vertreten ist. Chlorüre.

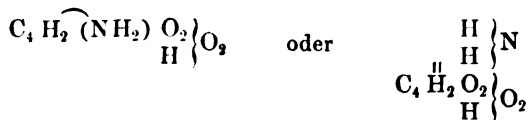
6. Die zusammengesetzten Aether, $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O_2$, in dem 1 H durch Ester.

ein Säureradical, 1 H durch ein Alkoholradical ersetzt ist.

7. Die Amide: Ammoniak, in welchem der Wasserstoff ganz oder Amide. zum Theil durch Säureradicale vertreten ist.

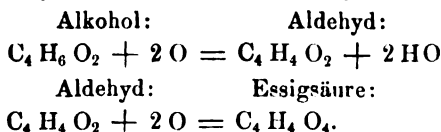
8. Aminsäuren, auch wohl Amidosäuren, zu unterscheiden von Amido-
den Aminsäuren mehratomiger Säureradicale. Sie sind nämlich, obgleich säuren.
aus Säuren entstanden, keine Säuren mehr, sondern indifferent oder gar
schwach basische Substanzen, die gewöhnlich durch Reduction von Nitro-
substitutionsproducten der hierher gehörigen Säuren mittelst Schwefel-
wasserstoffs erhalten werden, und als Säuren aufzufassen sind, in denen
1 Aeq. H des Radicals durch Amid: NH_2 vertreten ist. Betrachtet man
sie als vom Typus Ammoniak-Wasser abzuleiten, so muss man an-
nehmen, dass die einatomigen Säureradicale unter den Umständen, die
bei der Bildung der Amidosäuren obwalten, zweiatomig geworden sind.

Die Acetamidosaure kann z. B. aufgefasst werden als:

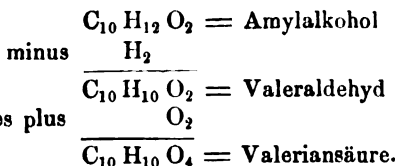


Von diesen Verbindungen sind einige in physiologischer Beziehung sehr wichtig, wie wir weiter unten sehen werden.

Von den angeführten Verbindungen der in Rede stehenden Säure-
radicale sind die Aldehyde und Säuren zu den Alkoholen in nächster Beziehung
und genetischer Beziehung stehend. Aldehyde und Säuren entstehen der Säuren
nämlich durch Oxydationsvorgänge aus den Alkoholen, so dass jedem und Hy-
Alkohol ein Aldehyd und eine Säure entspricht. Indem nämlich die drüre (Al-
kohole 2 H verlieren, gehen sie in Aldehyde, und diese durch Aufnahme dehyde)
von 2 O in die entsprechende Säure über. So gibt: der Säure-
radicale
 $C_n H_{n-1} O_2$
zu den
Alkoholen.



So ist



Theoretisch entspricht, wie gesagt, jedem Alkohol ein Aldehyd und eine sogenannte Aldehydsäure, d. h. eine Säure der Radicale $C_n H_{n-1} O_2$.

Thatsächlich aber fehlen von einzelnen Alkoholen bisher noch die Aldehyde, und anderseits sind von mehreren Säuren noch die entsprechenden Alkohole nicht aufgefunden oder dargestellt.

Was von den physiologisch interessanten Beziehungen der Alkoholradiale S. 104 u. f. aufgeführt wurde, gilt auch von den Säureradialen, ganz besonders ist aber hier ihre Beziehung zu den Fetten hervorzuheben, die darin besteht, dass die hierher gehörigen Säuren zum Theil als Bestandtheile der Fette nachgewiesen sind, und zum Theil aus diesen durch Oxydationsvorgänge entstehen, wie alsbald näher erörtert werden soll.

Der Wasserstoff in den Säureradialen kann durch Chlor und andere Salzbildner substituirt werden.

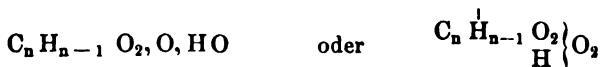
Auch in den Säureradialen kann der Wasserstoff durch Chlor und andere Salzbildner, durch NO_4 , durch Amid u. s. w. Aequivalent für Aequivalent vertreten werden.

Bei weitem die wichtigsten der Verbindungen der Säureradiale $\text{C}_n\text{H}_{n-1}\text{O}_2$ sind die Säuren. Wir werden daher auch ihren allgemeinen Charakter und ihre wichtigeren Umsetzungen vor Allem näher ins Auge fassen.

Allgemeines über die Säuren der Radiale $\text{C}_n\text{H}_{n-1}\text{O}_2$.

Aldehydsäuren. Flüchtige und eigentliche Fettsäuren.

Allgemeine Formel.



Diese Säuren sind folgende:

Ameisensäure .	$\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_3, \text{HO}$	oder	$\text{C}_2 \text{H}_2 \text{O}_4$
Essigsäure . .	$\text{C}_4 \text{H}_5 \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_4$
Propionsäure .	$\text{C}_6 \text{H}_7 \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_6 \text{H}_6 \text{O}_4$
Buttersäure .	$\text{C}_8 \text{H}_7 \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O}_4$
Valeriansäure .	$\text{C}_{10} \text{H}_9 \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{10} \text{H}_{10} \text{O}_4$
Capronsäure .	$\text{C}_{12} \text{H}_{11} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{O}_4$
Oenanthylsäure	$\text{C}_{14} \text{H}_{13} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{14} \text{H}_{14} \text{O}_4$
Caprylsäure .	$\text{C}_{16} \text{H}_{15} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{16} \text{H}_{16} \text{O}_4$
Pelargonsäure	$\text{C}_{18} \text{H}_{17} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{18} \text{H}_{18} \text{O}_4$
Caprinsäure .	$\text{C}_{20} \text{H}_{19} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{20} \text{H}_{20} \text{O}_4$
Laurinsäure .	$\text{C}_{24} \text{H}_{23} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{24} \text{H}_{24} \text{O}_4$
Cocinsäure .	$\text{C}_{26} \text{H}_{25} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{26} \text{H}_{26} \text{O}_4$
Myristinsäure .	$\text{C}_{28} \text{H}_{27} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{28} \text{H}_{28} \text{O}_4$
Palmitinsäure .	$\text{C}_{32} \text{H}_{31} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{32} \text{H}_{32} \text{O}_4$
Stearinsäure .	$\text{C}_{36} \text{H}_{35} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{36} \text{H}_{36} \text{O}_4$
Arachinsäure .	$\text{C}_{40} \text{H}_{39} \text{O}_3, \text{HO}$	„	$\text{C}_{40} \text{H}_{40} \text{O}_4$

Behensäure .	$C_{44} H_{83} O_3, HO$	oder	$C_{44} H_{44} O_4$	<i>Hyämas. $C_{50} \frac{1}{2} C_4$.</i>
Cerotinsäure .	$C_{54} H_{53} O_3, HO$	„	$C_{54} H_{54} O_4$	
Melissinsäure .	$C_{60} H_{59} O_3, HO$	„	$C_{60} H_{60} O_4$	<i>An. 129, 168.</i>

Die in diese homologe Reihe gehörenden Säuren führen bis zur Caprinsäure inclusive den Namen flüchtige Fettsäuren oder lipogene Säuren. Diese sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, meist ölarartig, und auf Papier zum Theil verschwindende Fettflecken erzeugend. Sie sind flüchtig, d. h. sie lassen sich unzersetzt destilliren und gehen beim Kochen mit Wasser, wengleich ihr Siedepunkt höher als der des Wassers liegt, mit den Wasserdämpfen bei der Destillation über. Sie sind ausgezeichnet durch einen stechenden Geruch und brennenden Geschmack. Unter $0^\circ C$. erstarren sie krystallinisch. Einige davon sind im concentrirten Zustande entzündlich. In Wasser, Alkohol und Aether sind sie löslich; ihre Löslichkeit in Wasser nimmt aber mit der Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes ab, so dass sich die höheren Glieder der Reihe mit Wasser nicht mehr mischen. Ihre Lösungen röthen stark Lackmus. Mit Basen bilden sie meist lösliche und krystallisirbare Salze, wobei sich wieder die Regelmässigkeit zeigt, dass die Löslichkeit der Baryt- und Silbersalze in dem Maasse abnimmt, als der Kohlenstoffgehalt der Säure sich erhöht. Auch ihr Siedepunkt steht zu ihrer Zusammensetzung in einem constanten Verhältniss. Um je 2 CH, welche sie mehr enthalten, steigt nämlich ihr Siedepunkt um etwa $19^\circ C$. So siedet die

Allgemeiner Charakter der flüchtigen Fettsäuren.

Siedepunktsregelmässigkeiten der flüchtigen Fettsäuren.

Ameisensäure bei	$99^\circ C$.
Essigsäure .	„ $118^\circ C$.
Propionsäure .	„ $137^\circ C$.
Buttersäure .	„ $156^\circ C$.
Valeriansäure	„ $175^\circ C$.

doch verwischt sich bei den höheren Gliedern diese Regelmässigkeit mehr und mehr.

Die eigentlichen Fettsäuren, welche mit der Laurinsäure beginnen, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, geruch- und geschmacklos, machen auf Papier im geschmolzenen Zustande nicht wieder verschwindende Fettflecken, und lassen sich nur im luftleeren Raume unzersetzt verflüchtigen. In Wasser sind sie vollkommen unlöslich, löslich in siedendem Alkohol, woraus sie sich beim Erkalten in Krystallen ausscheiden; leicht löslich in Aether. Ihre Lösungen röthen Lackmus nur schwach. Beim Erhitzen entzünden sie sich, und brennen mit leuchtender russender Flamme. Sie sind leicht schmelzbar und zeigen einen constanten Schmelzpunkt, der mit der Anzahl ihrer Kohlenstoffäquivalente, und zwar für je 2 C um $3 - 4^\circ$ steigt. Mit Metalloxyden bilden sie Salze, von denen nur die mit Alkalien: die Seifen, von denen weiter unten näher die Rede sein wird, in Wasser löslich sind.

Allgemeiner Charakter der eigentlichen Fettsäuren.

Vorkommen. Die flüchtigen Fettsäuren finden sich zum Theil in pflanzlichen und thierischen Organismen, sie sind ferner Zersetzungspro-

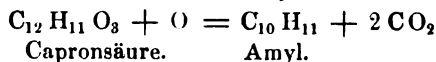
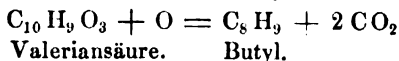
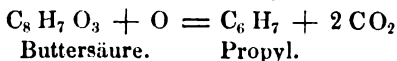
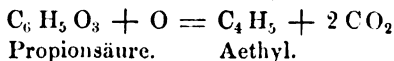
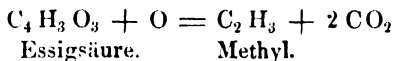
Vorkommen.

ducte pflanzlicher und thierischer Verbindungen durch mannigfache oxydirende Agentien. Unter den thierischen Substanzen liefern namentlich die Fette und Albuminate dieselben bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln und bei ihrer freiwilligen Zersetzung. Aus der Oelsäure kann ferner ebenfalls die ganze Reihe durch Behandlung mit Salpetersäure gewonnen werden.

Die eigentlichen Fettsäuren sind Bestandtheile der verschiedenen Fette des Pflanzen- und Thierreichs.

Von ihren chemischen Beziehungen und Umsetzungen sind nachstehende als allgemein wichtig hervorzuheben:

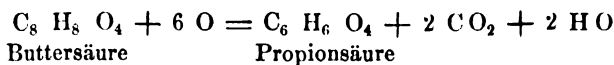
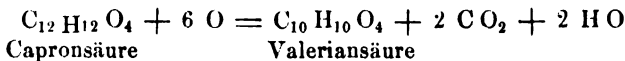
Die Salze der hierher gehörigen Säuren werden durch Electrolyse, so weit man dieses Verhältniss studirt hat, stets in der Weise zerlegt, dass die Säure in Kohlensäure und in ein Alkoholradical zerfällt, welches um 2 Aeq. C. weniger enthält als das Säureradical, so gibt bei der Electrolyse



Dieses Verhalten gibt einerseits ein Mittel an die Hand, die Alkoholradiale zu isoliren, und anderseits gründet sich hierauf eine Theorie über die Constitution der betreffenden Säuren.

Durch oxydirende Agentien kann jede einzelne dieser Säuren in das vorhergehende Glied der Reihe verwandelt werden, indem dabei 2 Aeq. C und 2 Aeq. H zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden.

So gibt

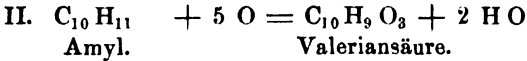
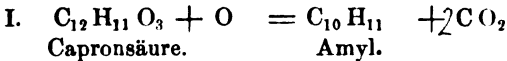


u. s. w.

Man kann diesen Vorgang auch im Zusammenhange mit der Modalität der elektrolytischen Zersetzung in nachstehender Weise auffassen:

Wichtigere Zersetzungen derselben. Zersetzung derselben durch Electrolyse.

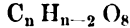
Durch Oxydationsmittel kann jedes Glied der Reihe in das unmittelbar vorhergehende verwandelt werden.



Es würde demnach zuerst durch Oxydation von Kohlenstoff Amyl gebildet, und dieses ginge durch weitere Einwirkung von Sauerstoff unter H Verlust und Sauerstoffaufnahme in die betreffende Säure über.

Durch energische Oxydationsmittel, namentlich durch Salpetersäure werden aber unsere homologen einbasischen Säuren in eine correspondirende, ebenfalls homologe Reihe zweibasischer Säuren verwandelt.

Diese homologe Reihe zweibasischer Säuren hat die allgemeine Formel:



und der Vorgang der Oxydation wird daher durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:

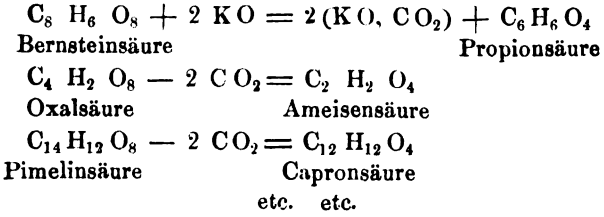


Da diese Verwandlung auch in physiologischer Beziehung interessant ist, so stellen wir die correspondirenden ein- und zweibasischen Säuren einander gegenüber:

	1bas. Säuren.	2bas. Säuren.
Ameisensäure	$C_2 H_2 O_4$. . .	— — —
Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$. . .	$C_4 H_2 O_8 =$ Oxalsäure
Propionsäure	$C_6 H_6 O_4$. . .	— — —
Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$. . .	$C_8 H_6 O_8 =$ Bernsteinsäure
Valeriansäure	$C_{10} H_{10} O_4$. . .	$C_{10} H_8 O_8 =$ Pyroweinsäure
Capronsäure	$C_{12} H_{12} O_4$. . .	$C_{12} H_{10} O_8 =$ Adipinsäure
Oenanthylsäure	$C_{14} H_{14} O_4$. . .	$C_{14} H_{12} O_8 =$ Pimelinsäure
Caprylsäure	$C_{16} H_{16} O_4$. . .	$C_{16} H_{14} O_8 =$ Suberinsäure
Pelargonsäure	$C_{18} H_{18} O_4$. . .	— — —
Caprinsäure	$C_{20} H_{20} O_4$. . .	$C_{20} H_{18} O_8 =$ Sebacylsäure.

Die aus den in Rede stehenden Säuren durch Oxydation entstandenen zweibasischen Säuren gehen durch Schmelzen mit Kalihydrat wieder in einbasische über, jedoch in der Weise, dass immer das der ursprünglichen Säure zunächst stehende niedrigere Glied gebildet wird.

So gibt Bernsteinsäure, mit Kalihydrat geschmolzen, nicht Buttersäure, sondern Propionsäure.



Uebergang der Säuren in zweibasische einer anderen homologen Reihe durch Oxydation von Wasserstoff und Eintritt von Sauerstoff.

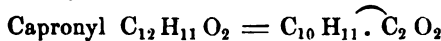
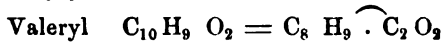
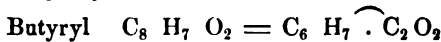
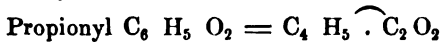
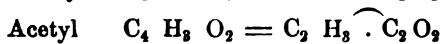
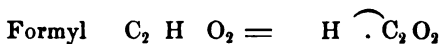
Durch Schmelzen mit Alkalien gehen die zweibasischen Säuren wieder in einbasische Säuren der Gruppe $C_n H_n O_4$ über, und zwar in das nächst niedrigere Glied der correspondirenden Säure.

Man betrachtet die Säureradiale auch als gepaarte Radiale, bestehend aus Carbonyl und Wasserstoff einem Alkoholradical.

Nach der Ansicht einiger Chemiker wären die Säureradiale der Reihe $C_n H_n - 1 O_2$ als gepaarte Radiale zu betrachten, und zwar in der Weise, dass der eine Paarling Carbonyl oder Kohlenoxyd, der andere aber beim ersten Gliede Wasserstoff, bei den andern ein Alkoholradical wäre.

Diese Anschauung stützt sich vorzüglich auf die elektrolytische Zerlegung der betreffenden Säuren, wobei ein Alkoholradical und Kohlen- säure (durch Oxydation aus Kohlenoxyd entstanden gedacht) auftreten, und auf die Möglichkeit der Synthese einzelner dieser Säuren (der Ameisensäure) aus Kohlenoxyd.

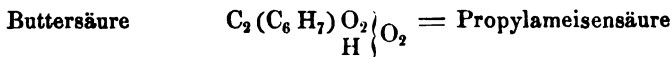
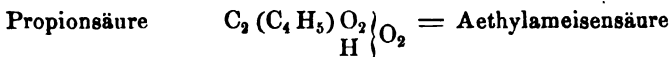
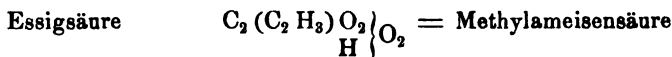
Nach dieser Ansicht wäre



Man kann sie auch betrachten als Formyl, in dem 1 Aequ. H durch ein Alkoholradical substituirt ist.

Nach der Ansicht Anderer, welche sich ebenfalls auf gewisse Reactionen stützt, könnte man in allen Säuren das Radical Formyl annehmen, worin 1 Aeq. H durch ein Aequivalent eines Alkoholradicals vertreten wäre.

Es wäre nach dieser Ansicht



u. s. w.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen über die Säureradiale der Gruppe $C_n H_n - 1 O_2$ und ihre Beziehungen gehen wir nun zu den einzelnen Radicalen und ihren wichtigeren Verbindungen über.

F o r m y l .

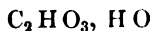


Von diesem Radicale ist nur eine Verbindung gekannt, nämlich die Ameisensäure und ihre Ester.

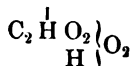
Formylsäure.

Syn. Ameisensäure, *Acidum formicicum*.

Nach der Radicaltheorie:

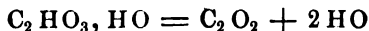


Nach der Typentheorie:



Die Ameisensäure in concentrirtem Zustande ist eine farblose, schwach rauchende, stechend und nach Ameisen riechende Flüssigkeit, welche unter 0° C. krystallinisch erstarrt, bei 99° C. siedet, und ein specif. Gew. von 1,253 besitzt. Ihr Dampf ist brennbar. Ihr Geschmack ist ätzend und stark sauer, auf die Haut gebracht, bewirkt sie Blasenziehen und Röthung. Mit Wasser, Weingeist und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. In verdünnter wässeriger Lösung schmeckt sie angenehm sauer. Ameisen-
säure.

Erwärmt man Ameisensäure mit concentrirter Schwefelsäure, so zerfällt sie in Kohlenoxyd und Wasser:



Mit Oxydationsmitteln behandelt, verwandelt sie sich in Kohlenoxyd und Wasser, und reducirt die Oxyde edler Metalle aus ihren Lösungen regulinisch. Aus Quecksilberchloridlösung fällt sie Quecksilberchlorür.

Vorkommen. Die Ameisensäure im freien Zustande und in Salzen ist in der Natur ziemlich verbreitet, und ist eines der häufigsten Oxydationsproducte organischer Körper. Von physiologischem Interesse ist ihr Vorkommen in den Ameisen, daher der Name Ameisensäure, in den Giftorganen und Brennstacheln gewisser Insecten, in den Brennhaaren der Processionsraupe, in den Brennesseln (*Urticeen*), ferner in thierischen Secreten und parenchymatösen Säften: im Schweiß, im Saft der Milz, der Pancreas, Thymusdrüse, im Muskelfleische, Gehirn u. s. w. Auch in den Fichtennadeln, in Mineralquellen, im sogenannten Mineralmoor, endlich im Guano wurde sie nachgewiesen. Vor-
kommen.

Bildung und Darstellung. In Bezug auf die Bildung der Ameisensäure ist zunächst die aus dem Methylalkohol oder Holzgeist durch Bildung
und Dar-
stellung.

oxydirende Agentien, und unter dem Einflusse des Platinmohrs zu erwähnen.

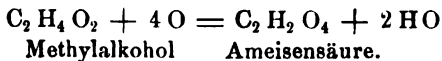
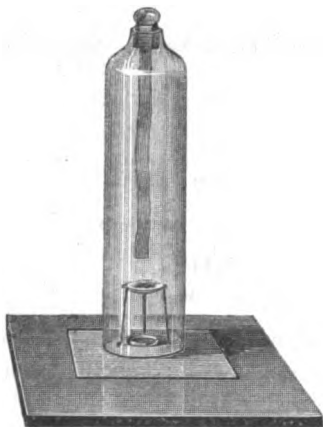
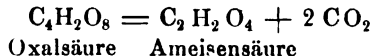


Fig. 4.



Bringt man auf eine Glasplatte eine Uhrscheibe mit Methylalkohol, darüber auf einem Drahtdreifuss ein Schälchen mit Platinmohr, und stülpt man über das Ganze eine Glocke mit Tubulus, durch den man einen befeuchteten Lackmuspapierstreifen in die Glocke herabhängen lässt, der mittelst eines lose aufsitzenden Korks in die Tubulatur eingeklemmt ist, so sieht man schon nach wenigen Minuten den Lackmuspapierstreifen sich röthen, und gleichzeitig entwickelt sich der durchdringende charakteristische Geruch der Ameisensäure. Die Construction des einfachen Apparates versinnlicht Fig. 4.

Die Ameisensäure bildet sich ausserdem beim Erhitzen von Oxalsäure (am besten mit Sand vermengt) neben Kohlensäure:



In reichlicher Menge beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin, wobei letzteres nicht verändert wird, und in einer bisher noch nicht aufgeklärten Weise wirkt.

Sie bildet sich ferner durch Synthese, wenn man Kohlenoxydgas bei 100° C. längere Zeit mit Kalihydrat in Berührung lässt. Das Kohlenoxyd wird allmählich absorbirt, und es entsteht ameisen-saures Kali:



Die Ameisensäure ist endlich ein Oxydationsproduct der Albuminate, des Leims, des Zuckers, der Stärke, wenn man diese Stoffe mit Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure, oder auch wohl (Zucker und Stärke) nur mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Die Bildung der Ameisensäure durch Oxydation der Albuminate und Kohlehydrate, erklärt ihr Vorkommen im Thierorganismus. Auch aus vielen anderen organischen Stoffen kann sie übrigens durch Oxydationsmittel erhalten werden.

Man hat früher die Ameisensäure durch Destillation der Waldameisen mit Wasser dargestellt. Gegenwärtig aber gewinnt man sie vortheilhafter durch Destillation eines Gemenges von Stärke, Braunstein und Schwefelsäure, oder von Zucker mit saurem chromsaurem Kali und

Bildung
der Amei-
sen-säure
durch Syn-
these.

Schwefelsäure. Das Destillat wird mit Kalkmilch gesättigt, eingedampft und der ameisensaure Kalk mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Aus der übergelassenen wässrigen Ameisensäure stellt man die wasserfreie Säure dar, indem man sie an Bleioxyd bindet, und das trockene ameisensaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Auch durch Destillation einer Oxalsäurelösung mit Glycerin kann Ameisensäure mit Vortheil dargestellt werden.

Der Ameisengeist oder *Spiritus formicarum* der Pharmacie, welcher durch Destillation von Ameisen mit rectificirtem Weingeist gewonnen wird, ist eine Lösung von Ameisensäure in Weingeist. *Spiritus formicarum.*

Ameisensaure Salze. Dieselben, zusammengesetzt nach der Formel $C_2H^1O_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ M \end{matrix} \right.$ sind alle in Wasser löslich, die ameisensauren Alkalien zerfliesslich. In Alkohol lösen sich nur wenige. Gegen Schwefelsäure und die Lösungen edler Metalloxyde verhalten sie sich wie die freie Säure. Eisenoxydsalze färben sie roth. Mit Schwefelsäure und Weingeist übergossen, entwickeln sie beim Erwärmen Ameisenäther, erkennbar an seinem lieblichen Geruch. Beim Glühen hinterlassen sie kohlen saure Salze, Oxyd oder Metall. Man erhält die ameisensauren Salze durch Auflösen der Metalloxyde oder kohlen sauren Metalloxyde in der wässrigen Säure. Ameisensaure Salze.

Ameisensaures Ammoniumoxyd, $C_2H^1O_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ NH_4 \end{matrix} \right.$, krystallisirt in rechtwinkligen Prismen. Wird es rasch erhitzt, so verliert es 4 Aeq. Wasser und verwandelt sich in das Nitril der Ameisensäure: Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure. Ameisensaures Ammoniak geht beim Erhitzen in Blausäure über.

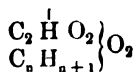
Es geht also durch einfaches Erhitzen eine vollkommen unschädliche Substanz in ein furchtbares Gift über. Wir werden später sehen, dass umgekehrt die Blausäure sich durch Wasseraufnahme wieder in ameisensaures Ammoniak zurückverwandeln kann.

Ameisensaures Bleioxyd, $C_2H^1O_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Pb \end{matrix} \right.$, krystallisirt in glänzenden weissen Säulen. Es ist in Wasser schwer, in Weingeist fast gar nicht löslich. Mit Schwefelwasserstoff behandelt, zerlegt es sich in Schwefelblei und Ameisensäure. Ameisensaures Bleioxyd.

Ester des Formyls.

Zusammengesetzte Aether der Ameisensäure.

Sie sind gewissermaassen Salze der Ameisensäure, in welchen an der Stelle des Metalls sich ein Alkoholradical befindet. Ihre allgemeine Formel ist daher:

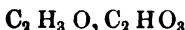


Besondere Erwähnung verdienen hier :

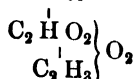
Amesens-
saurer
Methyl.

Amesensaurer Methyl. Amesensäure-Methyläther. Amesensaurer Methoxyd.

Nach der Radicaltheorie :



Nach der Typentheorie :



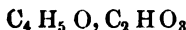
Wasserhelle ätherisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und zwischen 36° — 38° C. kochend.

Wird durch Destillation von Schwefelsäure-Methyläther mit amesensaurem Natron erhalten.

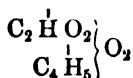
Amesens-
saurer
Aethyl.

Amesensaurer Aethyl. Amesensäure-Aethyläther. Amesensaurer Aethoxyd. Amesenäther.

Nach der Radicaltheorie :



Nach der Typentheorie :



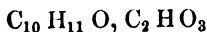
Wasserhelle Flüssigkeit von 0,915 specif. Gewicht, bei 54° C. siedend. Riecht stark und angenehm nach Pfirsichkernen oder auch wohl nach Rum oder Arrak und schmeckt gewürzhaft. Ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und wird in schlecht schliessenden Gefässen bald sauer. Mit Kali behandelt, zerfällt der Amesensäure-Aethyläther in Alkohol und amesensaurem Natron. Er wird durch Destillation von amesensaurem Natron, Alkohol und Schwefelsäure erhalten. Auch bei der Einwirkung von Alkohol auf concentrirte Amesensäure, und bei der Destillation eines Gemenges von Stärke, Braunstein, Schwefelsäure und Alkohol bildet er sich.

Er wird bei der Fabrikation künstlichen Rums und Arraks verwendet.

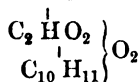
Amesens-
saurer
Amyl.

Amesensaurer Amyl. Amesensäure-Amyläther. Amesensaurer Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie :

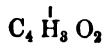


Nach der Typentheorie :



Wasserhelles Fluidum von 0,874 specif. Gewicht, bei 116° C. siedend, und von angenehmem Obstgeruch. Wenig löslich in Wasser. Man erhält diesen Ester durch Destillation einer Mischung von amesensaurem Natron, Amylalkohol und Schwefelsäure.

A c e t y l.



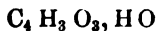
Von diesem Radicale sind mehrere Verbindungen bekannt. Die wichtigeren sind folgende:

Acetyl und Sauerstoff.

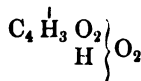
Acetylsäure.

Syn. Essigsäure, *Acidum aceticum*.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Die reine Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit unter + 17° C. krystallisirend, und deshalb auch Eisessig, *Acidum aceticum glaciale* genannt, von 1,063 specif. Gewicht bei 18° und bei 119° C. siedend. Ihr Dampf riecht stechend, mit Luft gemengt angenehm sauer (Geruch des Essigs) und ist brennbar. Ihr Geschmack ist stark und rein sauer. Auf die Haut gebracht, zieht sie Blasen. Sie röthet Lackmus stark, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und mischt sich mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen. Beim Vermischen mit Wasser nimmt anfänglich das specifische Gewicht der Mischung zu, eine Säure mit 2 Aeq. Wasser gemischt zeigt das specif. Gewicht 1,079; beim weiteren Verdünnen mit Wasser aber nimmt die Dichtigkeit der Flüssigkeit wieder ab.

Essig-
säure.
Eigen-
schaften.
Eisessig.

Gemische von Essigsäure und Wasser führen den Namen verdünnte Essigsäure: *Acidum aceticum dilutum*; der Essig: *Acetum* ist verdünnte Essigsäure mit gewissen Beimengungen.

Verdünnte
Essig-
säure.

Die Essigsäure löst einige Metalle und Metalloxyde auf, sie löst Camphor, gewisse Harze, Albuminate, beim Kochen auch Phosphor.

Ihre wässerige Lösung zersetzt sich bei Gegenwart von organischen Körpern unter Schimmelbildung.

Mit Chlor gibt die Essigsäure mehrere wichtige Substitutionsproducte.

E s s i g.

Der Essig ist im Wesentlichen eine mit Wasser sehr verdünnte Essigsäure, der aber noch andere von den Materialien zur Essigbereitung stammende Stoffe beigemischt sind. Die Menge der Essigsäure im Essig beträgt durchschnittlich 2 — 3 Proc. Der sogenannte Dopelessig

Essig.

und der Essigsprit sind reicher an Essigsäure, und können bis zu 10 Proc. davon enthalten. Die gewöhnlichen Essigsorten sind der Weinessig, Bieressig, Obstessig und Branntweinessig.

Arten derselben.

Der Wein-, Bier- und Obstessig enthält neben Essigsäure gewöhnlich noch geringe Mengen von Zucker, Gummi, Albuminaten, Farbstoffen, Pflanzensäuren, verschiedenen Salzen und wahrscheinlich auch Essigäther. Dem Geschmack nach steht im Werthe der Weinessig obenan, und zwar theils wegen seines Gehaltes an sogenanntem Weinbouquet, theils weil er ausserdem noch Weinstein und freie Weinsäure enthält.

Die Materialien zur Essigbereitung sind stets weingeistige Flüssigkeiten, deren Alkohol durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft in Essigsäure übergeht; doch wird auch durch trockene Destillation des Holzes ein Essig: der Holzeßig, gewonnen.

Holzeßig.

Die Bereitung des Essigs wird übrigens weiter unten näher besprochen werden.

Verfälschungen des Essigs.

Wegen seiner ausgedehnten Anwendungen ist der Essig vielfachen Verfälschungen unterworfen. Die gewöhnlichsten sind die mit Mineralsäuren: Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, mit Weinsäure und mit scharfen Pflanzenstoffen. Die Verfälschung mit Mineralsäuren ist auf analytischem Wege ohne Schwierigkeit auszumitteln, ebenso auch die mit Weinsäure. Verfälschungen mit scharfen Pflanzenstoffen (Pfeffer, Senf, Bertramswurzel etc. etc.) erkennt man daran, dass der mit kohlensaurem Natron genau neutralisirte Essig, wenn er rein ist, einen mild salzigen, wenn er dagegen scharfe Pflanzenstoffe enthält, einen brennend aromatischen Geschmack zeigt. Von nichtflüchtigen Verunreinigungen kann man den Essig durch Destillation befreien: *Acetum destillatum*. Es gibt verschiedene Methoden, den Werth und die Stärke des Essigs zu prüfen.

Essigmutter.

Die sogenannte Essigmutter, welche sich im Essig bildet, ist eine Schimmelpflanze (*Mycoderma aceti*); mit ihrer Bildung nimmt, entgegen einem vielverbreiteten Vorurtheil, der Gehalt des Essigs an Essigsäure ab.

Die sogenannten Essigaale sind Infusorien.

In der Pharmacie und Medicin wendet man den Essig zu verschiedenen Arzneicompositionen an. So zur Bereitung des Gewürzeßigs: *Acetum aromaticum*, des Camphoreßigs: *Acetum camphoratum*, des Meerzwiebeleßigs: *Acetum scilliticum* u. a. m.

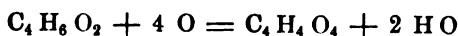
Nach den Vorschriften der Pharmakopöen über die Stärke des Weinessigs: *Acetum vini*, soll eine Unze desselben eine halbe Drachme reines kohlensaures Kali vollständig neutralisiren.

Vorkommen der Essigsäure.

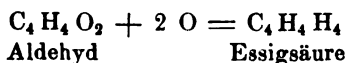
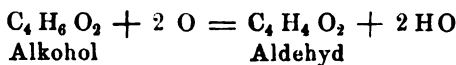
Vorkommen der Essigsäure. An Basen gebunden sonach in der Form von essigsäuren Salzen kommt die Essigsäure in mehreren Pflanzensäften, namentlich im Saft vieler Bäume vor. Im Thierreiche finden sich essigsäure Salze und vielleicht auch freie Essigsäure im Schweiss, in der durch Extraction der Muskeln mit Wasser erhaltenen

Flüssigkeit, in mehreren parenchymatösen Drüsensaften, pathologisch im leukämischen Blute und im Magensaft.

Bildung und Darstellung. Die Essigsäure bildet sich auf sehr mannigfaltige Weise, vor Allem durch Oxydation des Aethylalkohols, dessen eigenthümliche Säure sie ist:



Für sich und im concentrirten Zustande verändert sich der Alkohol an der Luft nicht, wird er aber im verdünnten Zustande und bei Gegenwart stickstoffhaltiger oder anderer Materien der Luft dargeboten, so verwandelt er sich zunächst durch Oxydation von 2 H zu Wasser in Aldehyd, und dieses geht durch Aufnahme von 2 O in Essigsäure über.



Die Essigbildung aus Alkohol ist demnach keine Gährung, wie man früher glaubte, und sie daher auch Essiggährung nannte, sondern eine Oxydation, eine Art Verwesung. In Folge dieser Oxydation wird der Weingeist nicht unmittelbar in Essigsäure verwandelt, sondern zunächst geht er, indem er Wasserstoff verliert, in Aldehyd über, und dieses wird erst zu Essigsäure oxydirt. Es versteht sich übrigens wohl ohne weitere Erörterung, dass in der Wirklichkeit diese beiden Phasen des Processes unmerklich in einander übergehen.

Die Essigbildung geht am besten bei Gegenwart von die Sauerstoffaufnahme vermittelnden Körpern, und einer Temperatur von 25° bis 35° C. vor sich.

Die sogenannten Essigfermente oder Essigbildner sind entweder sauerstoffverdichtende Stoffe, oder solche, welche mechanisch dadurch wirken, dass sie eine sehr feine Vertheilung des Weingeistes, und dadurch eine bedeutende Flächenvermehrung veranlassen, sonach die Angriffspunkte für den Sauerstoff vervielfältigen, oder endlich sind es solche Substanzen, die nach Art des Stickoxyds bei der Schwefelsäurebildung, d. h. als Sauerstoff übertragend wirken.

Die bei der Essigbildung in dieser Beziehung in Betracht kommenden Stoffe sind namentlich: Platinmohr, Hobelspähne, Albumin, Kleber, Malzextract, Bierhefe, Honig, Weintrestern.

Der Platinmohr verwandelt auch concentrirten Weingeist, wenn er mit ihm oder seinen Dämpfen in Berührung kommt, sehr rasch in Essigsäure. Mittelst des in Fig. 4 abgebildeten Apparates und auf dieselbe Weise, wie dort bei der Ameisensäure angegeben ist, kann man die beinahe momentane Bildung der Essigsäure aus Alkohol mittelst Platinmohr veranschaulichen.

Die Essigsäure bildet sich übrigens, abgesehen von ihrer Entstehung aus Alkohol, auf sehr mannigfaltige Weise. So namentlich bei der tro-

Die Essigsäure ist ein Oxydationsproduct des Aethylalkohols.

Die Essigbildung ist keine Gährung, sondern eine Oxydation.

Die sogenannten Essigfermente.

cken Destillation der meisten nichtflüchtigen organischen Stoffe, unter Anderen des Holzes (Holzessig), bei der Fäulniss vieler organischer Stoffe, bei der Behandlung von Albuminaten mit energischen Oxydationsmitteln, beim Schmelzen gewisser stickstoffreier organischer Substanzen, wie Stärke, Zucker, Weinsäure mit Kalihydrat u. s. w.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der Essigsäure ist der Essig.

Den Essig nun gewinnt man auf verschiedene Weise, je nach dem Material, aus welchem er dargestellt werden soll, und je nach dem dabei in Anwendung kommenden Princip.

Essigfabrikation.

Nach dem älteren Verfahren gewinnt man den Bieressig, indem man einen Malzauszug gähren lässt, und die gegohrene Maische in offenen Gefässen mit etwas Sauerteig versetzt in geheizten und gut ventilirten Stuben (Essigstuben) längere Zeit stehen lässt, — 2. den Weinessig, indem man sauer gewordene geringe Weine mit etwas Essig ansäuert, und hierauf in offenen Kufen, die ganz oder zum Theil mit Weinstrestern angefüllt sind, längere Zeit der Einwirkung der Luft darbietet.

Schnellessigfabrikation.

Nach dem neueren Verfahren der Schnellessigfabrikation wird das Essiggut, die in Essig zu verwandelnde Flüssigkeit, — gewöhnlich wird bei der Schnellessigfabrikation Branntwein angewendet, — tropfenweise durch Fässer sickern gelassen, welche mit Hobelspähnen gefüllt sind. Derartige Fässer werden Essigbildner genannt, und haben die in Fig. 5 versinnlichte Einrichtung. Bei *a* haben diese Fässer *A* einen

Fig. 5.



Siebboden, ebenso bei *c*. Der Raum zwischen diesen beiden Boden ist mit Hobelspähnen angefüllt, die vorher gut mit Essig getränkt werden. Bei *a* und bei *b* sind rund um das Fass Löcher angebracht, wodurch bei der im Innern des Fasses, in Folge der chemischen Action stattfindenden Temperaturerhöhung, ein fortwährender Luftwechsel im Fasse selbst vermittelt wird. Bei der Anwendung dieses Apparates lässt man das Essiggut durch den oberen Siebboden *cde*, in Tropfen zertheilt, auf die Hobelspähne fließen,

das nun die letzteren allmählich durchsickert, auf seinem Wege mit unendlich vervielfältigter Oberfläche der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt ist, wobei überdies die verwesenden Hobelspähne Sauerstoff übertragend zu wirken scheinen, und endlich bis auf den eigentlichen Boden des Fasses gelangt, wo es nun schon theilweise in Essig verwandelt ist. Der sich unten ansammelnde Essig fließt durch das heberförmige Rohr *f* in ein vorgestelltes Gefäss *B*. Gewöhnlich muss man den Essig zweibis dreimal durch den Essigbildner laufen lassen, bis er fertig ist.

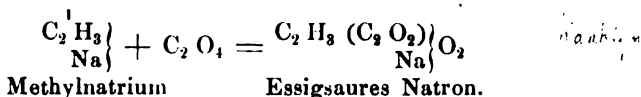
Man sieht leicht, dass die Schnelllessigfabrikation nichts weiter ist, wie eine ingeniiöse Anwendung einer richtigen Theorie auf die Praxis.

Auch mittelst Platinschwamm oder Platinmohr hat man hie und da angefangen, Schnelllessig zu erzeugen.

Auch der Holzessig wird fabrikmässig gewonnen, und zwar durch trockene Destillation des Holzes an und für sich, oder als Nebenproduct bei der Holzgasbereitung in den Gasfabriken. Der durch trockene Destillation des Holzes gewonnene Essig verlangt aber, um verwendbar zu sein, ein höchst umständliches Reinigungsverfahren, dessen Beschreibung in das Gebiet der chemischen Technologie gehört.

Reine Essigsäure stellt man dar durch Destillation von vollkommen trockenen essigsäuren Salzen mit concentrirter Schwefelsäure, oder saurem schwefelsaurem Kali. Der Ausgangspunkt für die meisten essigsäuren Salze aber ist der Bleizucker (s. unten), welchen man durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig erhält, und insofern muss man den Essig seinerseits als den Ausgangspunkt für die Darstellung der reinen Essigsäure betrachten.

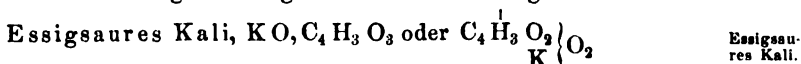
Auch auf synthetischem Wege wurde die Essigsäure dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Kohlensäure auf Methyl. Man erhitzt nämlich Natriummethyl mit Kohlensäure, wobei essigsäures Natron gebildet wird.



Essigsäure Salze.

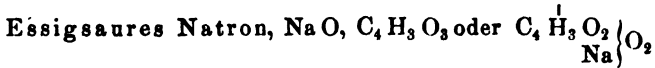
Die essigsäuren Salze, deren allgemeine Formel, wenn wir mit M ein beliebiges Metall bezeichnen, typisch $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \left. \vphantom{\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2} \right\} \text{O}_2$ geschrieben wird, sind krystallisirbar, und meist in Wasser und Weingeist löslich. Die Verbindungen mit Alkalien und mit alkalischen Erden werden beim Glühen unter Bildung von Aceton (s. d.) zersetzt, mit Kalihydrat geglüht zerfallen sie in Methylwasserstoff (Sumpfgas) und kohlen-säures Kali. Aus den essigsäuren Salzen wird durch stärkere Säuren die Essigsäure ausgetrieben, mit Weingeist und Schwefelsäure erwärmt, geben sie Essigäther, erkennbar am lieblichen Geruch, mit arseniger Säure erhitzt Kakodyloxyd.

Die für uns wichtigeren essigsäuren Salze sind folgende:



Zerfliessliches, in Wasser äusserst leicht lösliches, und ebenso auch in Alkohol lösliches Salz, in weissen Blättchen krystallisirend. Das *Kali aceticum liquidum*, (*Liquor Terrae foliatae Tartari*) der Pharmakopöen erhält man durch Sättigung einer Auflösung von reinem kohlen-säuren Kali mit Essigsäure.

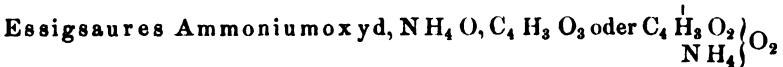
*Liquor
Terrae
foliatae
Tartari.*

Essig-
sures
Natron.

Farblose, durchsichtige, an trockener Luft verwitternde, kühlend-salzig schmeckende, in Wasser und Weingeist lösliche, prismatische Krystalle. Krystallisirt enthält es 6 Aeq. Krystallwasser.

Terra fo-
liata
Tartari
crystalli-
sata.

Findet in der Medicin unter dem Namen *Natrum aceticum*, oder *Terra foliata Tartari crystallisata* Anwendung. Man erhält es durch Sättigen von kohlen-saurem Natron mit Essigsäure, und Abdampfen zur Krystallisation. In ähnlicher Weise das Kalisalz.

Essig-
sures
Ammo-
niumoxyd.

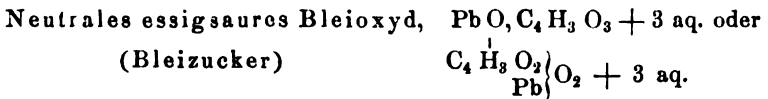
stellt eine weisse krystallinische, leicht lösliche Masse dar, von unangenehm salzigem Geschmack. Seine Lösung verliert beim Abdampfen Ammoniak, und ein Theil des Salzes verflüchtigt sich unzersetzt mit den Wasserdämpfen. Wird erhalten durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in Eisessig. Seine wässerige Lösung verwandelt sich nach längerer Zeit in eine Lösung von kohlen-saurem Ammoniak.

Spiritus
Mindereri.

Der *Liquor Ammonii acetici* oder *Spiritus Mindereri* der Pharmacie ist ebenfalls eine Lösung dieses Salzes, durch Neutralisation von Essigsäure mit Ammoniakflüssigkeit erhalten, und wird als schweisstreibendes Arzneimittel angewendet.

Essig-
sures
Eisen-
oxyd.

Essigsäures Eisenoxyd ist noch nicht im reinen Zustande dargestellt. Beim Auflösen von metallischem Eisen in concentrirter Essigsäure entsteht essigsäures Eisenoxydul, welches durch Sauerstoffaufnahme an der Luft rasch in Oxydsalz übergeht. Auch durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Essigsäure erhält man eine Lösung des essigsäuren Eisenoxyds von dunkelrother Farbe, die beim Kochen alles Eisenoxyd fallen lässt. Das *Ferrum aceticum liquidum* der Pharmakopöen ist eine solche Lösung; eine Mischung von 9 Thln. einer Auflösung von Eisenoxyd in concentrirtem Essig, 2 Thln. Alkohol, und 1 Thl. Essig-äther dagegen ist die *Tinctura Ferri acetici aetherea* oder *Klaprothi*, ein ebenfalls als Arzneimittel angewendetes Präparat.

Tinctura
Ferri
acetici
aethere-
rea.Neutrales
essig-
sures
Bleioxyd.

Dieses Salz, welches eine ausgedehnte Anwendung findet, und im gewöhnlichen Leben Bleizucker genannt wird, wird im Grossen fabrikmässig durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig und Abdampfen zur Krystallisation dargestellt. Es bildet grosse wasserhelle, an der Luft aber bald verwitternde, vierseitige Prismen, hat einen anfangs süssen, später widrig metallischen Geschmack, ist in Wasser und Weingeist löslich, und verliert beim Erhitzen über 100° C. sein Krystallwasser.

Bei stärkerer Hitze liefert es Aceton, und es bleibt ein basisches Salz zurück. Es ist sehr giftig, und wurde früher Weinen zugesetzt, um sie zu süßsen, daher die nachtheiligen Wirkungen des Genusses solcher Weine. In der Medicin findet es unter der Bezeichnung *Saccharum Saturni depuratum* als Arzneimittel Anwendung. Ausserdem dient es zur Bereitung gewisser Farben, und zu anderen technischen Zwecken mehr.

Saccharum Saturni depuratum.

Zweifach basisch-essigsäures Bleioxyd, PbO, C₄H₃O₃ . 2 PbO, auch Drittel-essigsäures Bleioxyd genannt, entsteht beim Kochen einer Bleizuckerlösung mit Bleioxyd; beim Vermischen der Lösung mit Weingeist scheiden sich feine durchsichtige Nadeln des Salzes aus. Die stark alkalische wässrige Lösung dieses Salzes führt den Namen Bleiessig, und wird zur Darstellung von kohlen-säurem Bleioxyd, und in der Medicin als äusseres Heilmittel angewendet. Die verschiedenen Pharmakopöen enthalten verschiedene Vorschriften zur Bereitung des Bleiessigs (*Plumbum subaceticum liquidum, Acetum Plumbi*). Eine verdünnte Auflösung von Bleiessig mit etwas Weingeist versetzt, führt den Namen *Aqua Goulardi*, Goulard'sches Wundwasser, und findet als äusserliches Heilmittel Anwendung. Die milchige Trübung, welche dasselbe zeigt, rührt von einer partiellen Zersetzung des Salzes her.

Basisch-essigsäures Bleioxyd.

Aqua Goulardi.

Es gibt noch andere basisch-essigsäure Salze des Bleioxyds, so die Verbindungen PbO, C₄H₃O₃ . PbO, 2 HO, — PbO; C₄H₃O₃ . 5 PbO, 3 HO.

Neutrales essigsäures Kupferoxyd, CuO, C₄H₃O₃ + aq. C₄H₃O₃ }_{Cu} O₂

Dieses Salz bildet sehr schöne glänzende, dunkelgrüne, rhombische Säulen, die in Wasser mit blaugrüner Farbe löslich sind. Man erhält dieses Salz, welches in der Praxis sonderbarer Weise den Namen destillirter Grünspan führt (auch wohl *Aerugo crystallisata*) durch Auflösen von Kupferoxyd oder basisch-essigsäurem Kupferoxyd in Essigsäure und Abdampfen zur Krystallisation. Es wird als Malerfarbe und zur Darstellung des Schweinfurtergrüns benutzt.

Neutrales essigsäures Kupferoxyd.

Basisch-essigsäures Kupferoxyd

enthält der Grünspan des Handels, dessen Hauptbestandtheile die Salze 2 (Cu O, C₄ H₃ O₃) . Cu O, HO + 5 aq.: halbbasisch essigsäures Kupferoxyd, und Cu O, C₄ H₃ O₃ . Cu O, HO + 5 aq.: einfach basisch-essigsäures Kupferoxyd sind. Man unterscheidet grünen und blauen Grünspan; der grüne enthält vorzugsweise halbbasisches, der blaue einfach basisches Salz. Beide finden als Malerfarbe zur Darstellung des Schweinfurtergrüns und anderer Kupferfarben Anwendung, und sind sehr giftig. Auch in der Färberei und zum Zeugdruck finden sie Anwendung.

Basisch-essigsäures Kupferoxyd. Grünspan.

Der Grünspan wird im Grossen bereitet, indem Kupferplatten unter Luftzutritt mit Essigsäure oder sauren Weintrestern in Berührung gebracht werden. Das Kupfer oxydirt sich, und das Oxyd verbindet sich

mit der Essigsäure zu Grünspan, der die Platten allmählich in Gestalt einer dicken Kruste überzieht, die man von Zeit zu Zeit abklopft.

Es ist übrigens hervorzuheben, dass man unter Grünspan auch wohl den Kupferrost, d. h. basisch-kohlensaures Kupferoxyd versteht (vergl. Bd. I. S. 489).

Das essigsäure Kupferoxyd hat Neigung, Doppelsalze zu bilden; ein praktisch wichtiges Doppelsalz ist

Arsenig-essigsäures Kupferoxyd. Schweinfurter Grün. Ist sehr giftig, und wirkt auch als Wand- und Tapetenanstrich nachtheilig auf die Gesundheit.

Arsenig-essigsäures Kupferoxyd: $3(\text{CuO}, \text{AsO}_3) \cdot \text{CuO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$, die unter dem Namen Schweinfurter-Grün bekannte schön hellgrüne Malerfarbe. Man erhält selbe, indem man in eine kochende wässrige Lösung von arseniger Säure einen dünnflüssigen Brei von Grünspan und Wasser schüttet, einige Zeit kocht, und etwas Essig zufügt. Die Farbe ist höchst giftig und hat schon häufig zu Vergiftungen gedient. Auch als Anstrich auf Wänden, Tapeten, Fensterrouleaux u. s. w. wirkt sie leicht nachtheilig auf die Gesundheit, und muss deshalb vermieden werden. Das Nachtheilige ist hier wahrscheinlich der sich stets ablösende feine Staub, vielleicht aber auch die Bildung einer flüchtigen Verbindung bei Gegenwart von Feuchtigkeit.

Das Schweinfurter-Grün wird fabrikmässig dargestellt, und enthält so, wie es in den Handel kommt, gewöhnlich noch freie arsenige Säure, ausserdem etwas Gyps, Schwerspath oder Kreide beigemengt.

Essigsäures Silberoxyd $\text{AgO}, \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ oder $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \left. \begin{matrix} \\ \text{Ag} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ weisse glänzende Nadeln, in kochendem Wasser löslich. Man erhält das essigsäure Silberoxyd durch Vermischen der Lösungen von essigsäurem Natron und salpetersäurem Silberoxyd.

Ester des Acetyls.

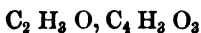
Zusammengesetzte Aether der Essigsäure.

Sie sind essigsäure Salze, in welchen die Metalle durch Alkoholradicale substituirt sind, oder was dasselbe ist, Essigsäure, in der der typische Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist.

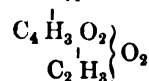
Die interessanteren sind nachstehende:

Essigsäures Methyl. Essigsäure-Methyläther. Essigsäures Methyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

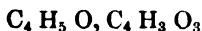


Essigsäures Methyl. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,919 specif. Gewicht und 58°C. Siedepunkt. Löst sich in Wasser, Alkohol, Aether und Holzgeist.

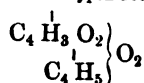
Kommt im rohen Holzgeist vor, und ist wahrscheinlich im *Aether lignosus* der Droguisten enthalten. Das essigsäure Methyl wird durch Destillation eines Gemenges von Methylalkohol, Essigsäurehydrat und Schwefelsäure, oder von Methylalkohol mit essigsäurem Kali und Schwefelsäure erhalten.

Essigsäures Aethyl. Essigsäure-Aethyläther. Essigsäures Aethyloxyd. Essigäther. *Aether aceticus*.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,89 specif. Gewicht und 74° C. Siedepunkt. Besitzt einen sehr lieblichen erfrischenden Geruch, und schmeckt brennend. Der Essigäther ist brennbar, wenn rein, vollkommen neutral, und mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Wenn er wasser- oder weingeisthaltig ist, wird er allmählich sauer. Er findet in der Medicin Anwendung.

Essig-
säures
Aethyl
(Essig-
äther).

Man erhält den Essigäther, indem man 10 Thle. krystallisirtes essig-säures Natron mit einem Gemisch von 15 Thln. Schwefelsäurehydrat und 6 Thln. Weingeist von 80 Proc. der Destillation unterwirft, und das Destillat durch Schütteln mit Kalkmilch von mit übergegangener freier Säure und durch wiederholte Rectification über Chlorcalcium im Wasserbade von Wasser befreit. Auch durch Destillation von essigsäurem Bleioxyd, Weingeist und Schwefelsäure wird er erhalten.

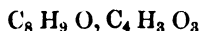
Dar-
stellung.

Der *Spiritus acético-aethereus* oder *Liquor anodynus vegetabilis* der Pharmakopöen ist ein Gemisch von 1 Thl. Essigäther und 3 Thln. *Spiritus vini rectificatissimus*.

*Spiritus
acético-
aethereus.*

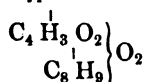
Essigsäures Butyl. Essigsäure-Butyläther. Essigsäures Butyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



oder

Nach der Typentheorie:



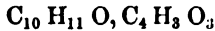
Farblose, sehr angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit von 0,884 specif. Gewicht und 114° C. Siedepunkt. Durch Kochen mit Kali wird er in essigsäures Kali und Butylalkohol zerlegt.

Essig-
säures
Butyl.

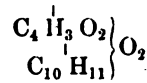
Man erhält diesen Ester durch Destillation einer Mischung von butylschwefelsäurem Kali und essigsäurem Kali, oder durch Einwirkung von essigsäurem Silberoxyd auf Butyljodür.

Essigsäures Amyl. Essigsäure-Amylätber. Essigsäures Amyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Essig-
säures
Amyl.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,857 specif. Gewicht und 133° C. Siedepunkt. Besitzt einen starken ätherischen Geruch nach Birnen, der besonders beim Verdünnen mit Alkohol hervortritt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Wird dargestellt durch Destillation von essigsäurem Kali, Amylalkohol und Schwefelsäure.

Eine alko-
hollische
Lösung
desselben
kommt
unter dem
Namen
Birnöel
in den
Handel,
und wird
in der
Parfüme-
rie ange-
wendet.

Die alkoholische Auflösung des Essigsäure-Amylätbers, welche das angenehme Aroma der Jargonelle-Birne zeigt, findet in der Parfümerie und zur Aromatisirung von Gerstenzucker (*pear-drops*), namentlich in England, unter dem Namen Birnöel oder *pear-oil*, ausgedehnte Anwendung.

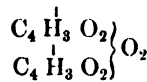
Essigsäureanhydrid.

Wasserfreie Essigsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

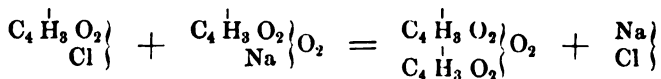


Essig-
säure-
anhydrid.

Wasserhelle Flüssigkeit von 1,073 specif. Gewicht und 137,5° C. Siedepunkt. Riecht ähnlich wie die Essigsäure, mischt sich nicht mit Wasser, wird dadurch aber allmählich in Essigsäurehydrat verwandelt. Verbindet sich nicht mit Basen, ist demnach ebenso wenig, wie die anorganischen Anhydride, eine Säure. Mit Ammoniak bildet es Acetamid. Mit essigsäurem Kali vereinigt es sich zu einer eigenthümlichen krystalisirten Verbindung.

Seine Dampfdichte beträgt 3,47, nach der Formel wäre demnach sein Aequivalentvolumen = 2 Volumina. Dieses und die eigenthümliche Art seiner Darstellung veranlasste die Anhänger der Typentheorie diese Formel zu verdoppeln.

Man erhält das Essigsäureanhydrid nämlich durch Einwirkung von Chloracetyl auf essigsäures Natron. Die dabei stattfindende Umsetzung versinnlicht nachstehendes Schema:



Auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf essigsäures Natron, oder durch Destillation von Chlorbenzoyl mit essigsäurem Natron erhält man Essigsäureanhydrid.

Acetyl und Wasserstoff.

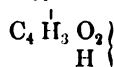
Acetylwasserstoff. Aldehyd.

Syn. Acetylaldehyd, Weingeistaldehyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Der Aldehyd oder systematisch Acetylwasserstoff ist der Haupt- Aldehyd. repräsentant einer Classe von Verbindungen, deren allgemeine Charaktere und Merkmale bereits S. 82 auseinandergesetzt wurden. Sie stehen zu den Alkoholen und den Säuren, die wir in diesem Abschnitte abhandeln, in nächster Beziehung, indem sie durch Oxydationsmittel aus den Alkoholen durch Verlust von 2 H der letzteren entstehen, und durch Aufnahme von 2 O sehr leicht in die entsprechenden Säuren übergehen.

Der Acetylwasserstoff oder Aldehyd ist eine dünne wasserhelle Flüssigkeit von erstickendem, Glottiskrampf verursachenden Geruch. Er siedet bei 21,8^o C., hat ein specif. Gew. von 0,801, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, und verflüchtigt sich sehr rasch. Aus der Luft zieht er begierig Sauerstoff an und verwandelt sich dadurch in Essigsäure. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Er ist brennbar und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Erwärmt man seine wässrige Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak, so überzieht sich die Wand des Gefäßes mit einem glänzenden Silberspiegel, indem der Aldehyd dem Silberoxyd den Sauerstoff entzieht. Diese Reaction theilt der Acetylwasserstoff mit den meisten übrigen Aldehyden.

Eigenschaften.

Kalihydrat verwandelt den Aldehyd in einen braunen harzartigen Körper: das sogenannte Aldehydharz.

Bei Luftabschluss aufbewahrt, verwandelt er sich in mehrere isomere Modificationen (Paraldehyd, Metaldehyd, Elaldehyd).

Chlor, Brom, Schwefelwasserstoff zersetzen den Aldehyd, Salpetersäure verwandelt ihn in Essigsäure.

Mit Ammoniak und mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet er sich zu sehr interessanten krystallisirbaren Verbindungen, die sogleich näher besprochen werden sollen.

Der Aldehyd bildet sich aus Alkohol in oben erörterter Weise durch einfache Oxydation, er wird aber ausserdem durch Behandlung vieler anderer organischer Stoffe mit Oxydationsmitteln erzeugt, so aus Zucker, Milchsäure und Albuminaten. Auch durch blosses Erhitzen liefern mehrere organische Stoffe Aldehyd. Alkohol und Aether durch glühende Röhren geleitet geben Aldehyd, ebenso Milchsäure und milchsäure Salze beim Erhitzen, endlich erhält man ihn auch durch trockene Destillation eines Gemenges von essigsaurem und ameisensaurem Kalk. Bildung.

Darstellung.

Eine zweckmässige Methode seiner Darstellung ist folgende: Ein Gemisch von 2 Thln. Weingeist, 2 Thln. Wasser, 3 Thln. Schwefelsäure und 3 Thln. Braunstein wird bei guter Abkühlung der Destillation unterworfen, das Destillat zweimal über Chlorcalcium rectificirt, hierauf mit dem gleichen Volumen Aether vermischt, und trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Es bildet sich Aldehydammoniak: $C_4H_4O_2, NH_3$, welches sich in Krystallen abscheidet. Wird diese Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Wasserbade destillirt, so geht Aldehyd über, der durch nochmalige Rectification über Chlorcalcium entwässert wird.

Verbindungen und wichtigere Umsetzungsproducte des Aldehyds.

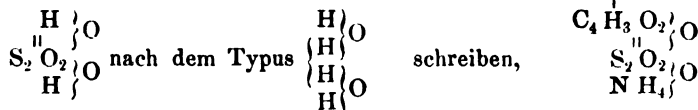
Aldehyd-Ammoniak.

Aldehyd-Ammoniak: $C_4H_4O_2, NH_3$.

Farblose, glänzende, durchsichtige, rhomboëdrische Krystalle von specifischem, empyreumatischem Geruch, zwischen 70° bis 80° C. schmelzend und bei 100° C. destillirend. Das Aldehydammoniak löst sich leicht in Wasser zu einer alkalisch reagirenden Lösung, weniger leicht in Alkohol, kaum in Aether. An der Luft bräunen sich die Krystalle und zersetzen sich. Ihre Lösung zersetzt in der Wärme salpetersaures Silberoxyd unter Reduction des Silbers. Säuren machen daraus Aldehyd frei.

Schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak.

Leitet man in die alkoholische Lösung schweflige Säure, so bildet sich saures schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak: $C_4H_4O_2, NH_3, 2SO_2$, dessen Formel, wenn wir die Formel der schwefligen Säure typisch



geschrieben werden könnte. Das schwefligsaure Aldehydammoniak bildet kleine in Wasser leicht lösliche Nadeln, und entwickelt mit stärkeren Säuren schweflige Säure, mit Kalk erhitzt Bimethylamin. Das schwefligsaure Aldehydammoniak ist isomer mit Taurin.

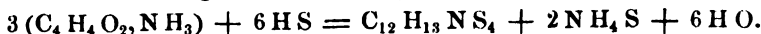
Das Aldehyd-Ammoniak liefert bei der Einwirkung verschiedener Agentien mehrere interessante Producte.

Behandelt man das Aldehyd-Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, so erhält man das

Thialdin

Thialdin: $C_{12}H_{13}NS_4$.

Die Einwirkung lässt sich in folgender Formelgleichung ausdrücken:



Das Thialdin: farblose, glänzende, bei 43° C. schmelzende Krystalle von unangenehmem Geruch, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether

leicht löslich; es ist eine organische Base, und verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen. Mit salpetersaurem Silberoxyd erwärmt, zerfällt es in Aldehyd und Ammoniak unter Abscheidung von Schwefelsilber.

Durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak erhält man ein dem Thialdin in allen Beziehungen analoges Selenaldin; — durch Behandlung des Aldehyd-Ammoniaks endlich mit Kohlenstoff das Carbothialdin: $C_{10}H_{10}N_2S_4$, ebenfalls eine krystallisirte Verbindung von schwach basischem Charakter. Carbo-
thialdin.

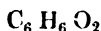
Lässt man endlich Cyanwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak bei Gegenwart von Salzsäure einwirken, so erhält man je nach dem Modus der Einwirkung zwei Körper, nämlich entweder Alanin, von dem weiter unten die Rede sein wird, oder Hydrocyanaldin: $C_{18}H_{12}N_4$, farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln, die beim Erhitzen mit Säuren Blausäure, mit Alkalien Ammoniak entwickeln.

Acetyl und Alkoholradicale.

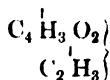
Aceton.

Syn. Acetyl-Methylür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

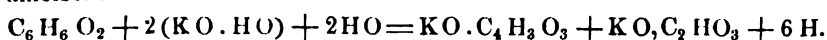


Das Aceton ist der Repräsentant der sogenannten Ketone, eine Aceton. Gruppe organischer Verbindungen, deren allgemeiner Charakter bereits S. 82 erörtert wurde.

Wie obige Formel zeigt, kann es als Aldehyd betrachtet werden, in welchem der typische Wasserstoff durch Methyl vertreten ist.

Das Aceton ist ein dünnflüssiges, wasserklares Liquidum von erfrischend angenehmem Geruch, 0,814 specif. Gew. und 56° C. Siedepunkt. Es mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, und ist brennbar. An der Luft und durch Einwirkung von Alkalien verdichtet es sich zu einem Harze, mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirbaren Verbindungen, und verhält sich überhaupt dem Aldehyd vielfach analog. Das Aceton ist endlich, ähnlich dem Weingeist, ein gutes Lösungsmittel für viele in Wasser unlösliche Stoffe, wie Harze, Farbstoffe u. a. m. Eigen-
schaften.

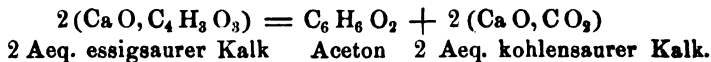
Mit Kalikalk geglüht, verwandelt sich das Aceton in essigsaures und ameisenensaures Kali:



Das Aceton erhält man durch trockene Destillation der essigsauren Salze, namentlich des Kalk-, Bittererde-, Baryt- oder Bleisalzes, und

Man erhält das Aceton durch trockene Destillation der essigsauren Salze.

Rectification des durch Chlorcalcium entwässerten Destillates mit Berücksichtigung des Siedepunktes. Die Bildung des Acetons erfolgt hierbei nach folgender Formelgleichung:



Das Aceton bildet sich ausserdem bei der trockenen Destillation des Zuckers, Holzes (es ist im rohen Holzgeist enthalten), der Weinsäure, Citronensäure und anderer stickstoffreier Stoffe mehr.

Von einigen Zersetzungsproducten des Acetons wird weiter unten die Rede sein.

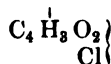
Acetyl und Salzbildner.

Acetylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

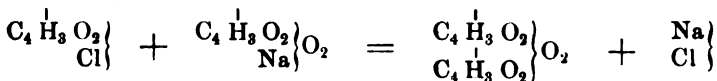


Chlor-acetyl.

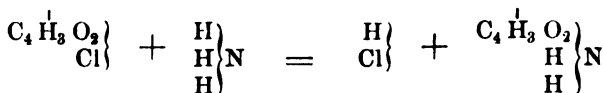
Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 1,125 specif. Gew. und 55° C. Siedepunkt. Raucht schwach an der Luft, riecht erstickend, reizt zum Husten und Thränen, sinkt im Wasser unter, setzt sich aber damit bald in Essigsäure und Salzsäure um.

Dient zur Darstellung des Essigsäureanhydrids und des Acetamids.

Das Chloracetyl ist der Ausgangspunkt für die Darstellung des Essigsäureanhydrids und des Acetamids:



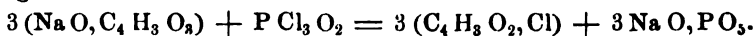
Ferner



Das Acetylchlorür entsteht bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Essigsäure: $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \text{PCl}_5 = \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2, \text{Cl} + \text{PCl}_3\text{O}_2 + \text{HCl}$.

Es wird daher bei diesem Prozesse ausser Chloracetyl noch Phosphoroxchlorid und Salzsäure gebildet.

Besser stellt man es durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf essigsäures Natron dar.



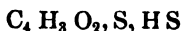
Brom-acetyl.

Auch ein Acetylbromür $\text{C}_4\overset{\text{H}}{\text{H}_3}\overset{\text{O}_2}{\text{Br}}\}$ ist dargestellt. Es verhält sich dem Chlorür analog.

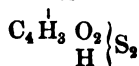
Acetyl und Schwefel.

Thiacetsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, bei etwa 93° C. siedende Flüssigkeit von eigenthümlichem, gleichzeitig an Schwefelwasserstoff und Essigsäure erinnernden Geruch. Thiacet-
säure.

Gibt mit Metallen Salze, von welchen das Bleisalz $C_4H_3O_2 \left. \begin{array}{l} | \\ Pb \end{array} \right\} S_2$ in Wasser und Alkohol löslich ist. Von Salpetersäure wird die Thiacetsäure unter Explosion zersetzt.

Man erhält die Thiacetsäure bei der Behandlung der concentrirten Essigsäure mit dreifach- oder fünffach Schwefel-Phosphor.

Auch das Thiacetsäureanhydrid, $C_4H_3O_2 \left. \begin{array}{l} | \\ C_4H_3O_2 \end{array} \right\} S_2$

und Thiacetsäure-Aethyläther, $C_4H_3O_2 \left. \begin{array}{l} | \\ C_4H_5 \end{array} \right\} S_2$

sind dargestellt.

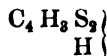
Sulfaldehyd.

Syn. Acetylmercaptan.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

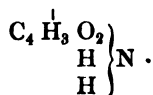


Diese noch wenig studirte Verbindung erhält man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyd. Sie kann nach obiger Formel betrachtet werden als Aldehyd, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Sulf-
aldehyd.

Sie stellt weisse, lauchartig riechende, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln dar, die sehr flüchtig sind, und bei 45° C. zu sublimiren anfangen. Mit salpetersaurem Silberoxyd geht das Sulfaldehyd eine Verbindung ein, die krystallisirbar ist.

Ammoniakderivate des Acetyls.

Acetamid:



Das Acetamid stellt farblose, lange Krystallnadeln dar, welche bei Acetamid.

79° C. schmelzen, und bei 221° C. sieden. In Wasser und Alkohol ist das Acetamid sehr leicht löslich, weniger in Aether. Beim Kochen mit Säuren und Alkalien verwandelt es sich sehr rasch in Essigsäure und Ammoniak.

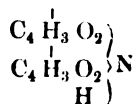
Das Acetamid kann sich ebensowohl mit Basen als auch mit Säuren vereinigen. Diese Verbindungen haben aber kein besonderes Interesse. Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, geht das Acetamid in Cyanmethyl: Acetonitril, über. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorür bildet sich eine Verbindung von Cyanmethyl mit Phosphorchlorür: $C_2 N, C_2 H_3 \cdot P Cl_3$.

Bildung desselben.

Man erhält das Acetamid durch Erhitzen von essigsauerm Ammoniak, wobei, was über 190° C. übergeht, schon fast reines Acetamid ist; — ferner durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in absoluten Eisessig unter guter Abkühlung und nachheriger Destillation, — durch Destillation eines Gemenges von gleichen Aequivalenten essigsaueren Natrons und Salmiak; — endlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Essigäther: essigsaueres Aethyl (mehrere Monate).

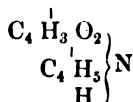
Diacetamid.

Auch ein Diacetamid



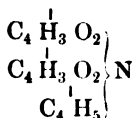
Aethylacetamid.

ein Aethylacetamid



Aethyl-diacetamid.

und ein Aethyl-diacetamid



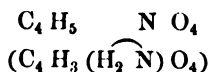
sind dargestellt;

ebenso ein Phenylacetamid, dessen bei den Phenylverbindungen Erwähnung geschehen wird.

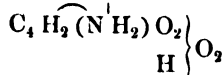
Acetylamidosäure.

Syn. Amidoessigsäure, Acetaminsäure, Glycocoll, Leimzucker, Glycin.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typeutheorie:



Acethyl-amidosäure (Glycin) ist eine Amidosäure nach Bildungsweise und Verhalten.

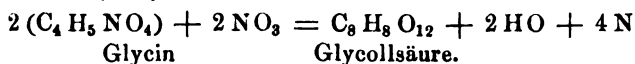
Der Leimzucker, auch wohl Glycocoll oder Glycin genannt, kann nach seiner Bildungsweise ebensowohl, wie auch nach seinem chemischen Verhalten als eine Amidosäure, und zwar als Essigsäure betrachtet werden, in der im Radicale ein Aequivalent nichttypischen Wasserstoffs durch die Atomgruppe Amid NH_2 ersetzt ist.

Durch den Eintritt des Amids an die Stelle von nichttypischem

Wasserstoff wird der Charakter der Säure derart abgeschwächt, dass zwar die Haupteigenschaften einer Säure insofern noch vorhanden sind, als die Amidosäure sich mit Metalloxyden zu Salzen vereinigt, aber anderseits dieselbe sich gegen Säuren als Base verhält, sonach einen ähnlichen zwieschlächtigen Charakter zeigt, wie das Wasser, die Thonerde und andere auf der Gränzscheide zwischen Säure und Basis stehende anorganische Verbindungen.

Das Glycocoll oder Glycin bildet grosse farblose durchsichtige Krystalle des monoklinometrischen Systems, die luftbeständig sind, deutlich süß schmecken (daher der Name Leimzucker), bei 178° C. schmelzen, und sich in höherer Temperatur zersetzen. Das Glycin ist in Wasser und Weingeist löslich, unlöslich aber in Aether und absolutem Alkohol. Die wässerige Lösung zeigt keine Einwirkung auf Pflanzenpapiere und geht, mit Hefe versetzt, nicht in Gährung über.

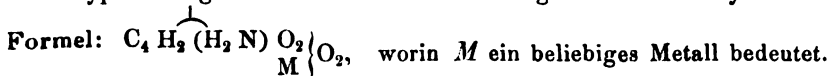
Wird das Glycin mit salpetriger Säure behandelt, so geht es in Glycollsäure (s. d.) über:



Durch salpetrige Säure wird es in Glycollsäure übergeführt. Mit Baryt erhitzt liefert es Methylamin.

Mit wasserfreiem Baryt erhitzt, liefert es Methylamin und Ammoniak: C₄H₅NO₄ + 2BaO = 2(BaO, CO₂) + C₂H₅N. Mit Kalihydrat erhitzt, gibt es Ammoniak aus, der Rückstand enthält Cyankalium und oxalsaures Kali. Durch Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure verwandelt es sich in Kohlensäure und Cyanwasserstoff. Das Glycin verbindet sich mit Metalloxyden, mit Säuren und mit Salzen.

Typisch aufgefasst haben seine Verbindungen mit Metalloxyden die



Verbindungen mit Metalloxyden, Säuren und Salzen.

In den Verbindungen mit Salzen ist auf 1 Aeq. Glycin gewöhnlich 1 Aeq. des Salzes enthalten.

Die Verbindungen mit Metalloxyden: die Salze der Acetylamidosäure, sind leicht löslich und krystallisirbar. Das Kupfersalz krystallisirt in tiefblauen Nadeln. Auch das Silber- und Quecksilbersalz sind krystallisirbar.

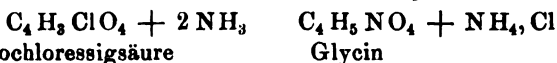
Von den Verbindungen des Glycins mit Säuren sind die salzsaure, salpetersaure, schwefelsaure und oxalsaure dargestellt. Sie sind ebenfalls leicht löslich und krystallisirbar. Dasselbe gilt von den Verbindungen des Glycins mit Salzen.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das Glycin tritt bei mannigfachen Zersetzungs Vorgängen thierischer Materien als wesentliches Product auf, so bei der Zersetzung des Leims durch Mineralsäuren und Alkalien, des Badeschwamms (Spongins) mit Schwefelsäure, bei der Zersetzung der Hippursäure, der Glykocholsäure (ein wesentlicher Bestandtheil der Galle) und der Salicylursäure. Als solches ist es im thierischen Organismus noch nicht aufgefunden.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Künstliche Darstellung des Glycins.

Das Glycin lässt sich künstlich darstellen, und zwar durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure:



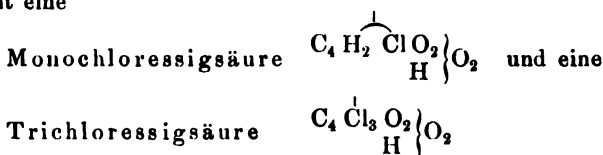
und ebenso durch Behandlung von Bromessigsäure mit Ammoniak.

Am einfachsten erhält man das Glycin durch Kochen der Hippursäure mit Salzsäure, wobei sich Benzoësäure ausscheidet, während salzsaures Glycin gelöst bleibt. Nach Abscheidung der Benzoësäure verdunstet man das Filtrat, und zerlegt das gereinigte salzsaure Glycin durch Ammoniak, unter Zusatz von absolutem Alkohol, wobei das reine Glycin als darin unlöslich herausfällt.

Gechlorte und gebromte Derivate der Acetylverbindungen.

In der Essigsäure kann durch Einwirkung von Chlor der Wasserstoff des Radicals ganz oder theilweise durch Chlor substituirt werden. Man kennt eine

Monochlor- und Trichloressigsäure.



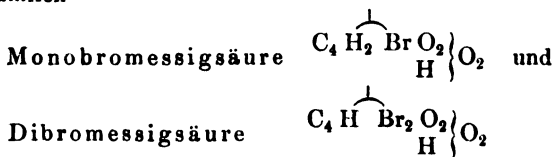
Erstere erhält man ebenso wie letztere durch Einwirkung von Chlorgas auf Essigsäure im Lichte, und beide sind krystallisirbar und krystalliren in rhombischen Tafeln und Rhomboëdern, sind starke Säuren, wirken ätzend, sind sehr leicht löslich in Wasser und verbinden sich mit Basen zu leicht löslichen und krystallisirbaren Salzen.

Durch Kaliumamalgam kann den gechlorten Essigsäuren das Chlor wieder entzogen werden, wobei sie wieder in gewöhnliche Essigsäure übergehen, ebenso auch durch Zink.

Mit Ammoniak setzt sich die Monochloressigsäure in Acetylamido-säure und Ammoniak um, und es beruht auf diesem Verhalten eine Methode der künstlichen Darstellung des Glycins (s. oben).

Mono-brom- und Dibrom-essigsäure.

Ganz ähnlich wie die gechlorten Essigsäuren verhalten sich die gebromten, nämlich



erstere krystallisirt in Rhomboëdern, letztere ist eine bei 240° siedende Flüssigkeit.

Man erhält sie durch Einwirkung von Brom auf Essigsäure bei höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Röhren.

Die Monobromessigsäure mit Ammoniak behandelt, gibt Glycin und Bromammonium (s. oben).

Durch die Einwirkung von Chlorgas auf absoluten Alkohol, auf Aldehyd, auf Stärke und Zucker bildet sich eine chlorhaltige Substanz, das Chloral, welche als

Trichloraldehyd $C_4 \overset{1}{Cl}_3 O_2 \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\}$ betrachtet werden kann, es ist

Chloral
oder Tri-
chloralde-
hyd.

eine farblose bewegliche Flüssigkeit von durchdringend unangenehmem, die Nerven angreifendem Geruch und caustischem Geschmack, 1,502 specif. Gewicht und 94° C. Siedepunkt. Macht Papier vorübergehend durchscheinend, mischt sich mit Wasser, verbindet sich aber mit wenig Wasser zu einem krystallinischen Hydrat: $C_4 Cl_3 H O_2, 2 HO$. Beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen verwandelt sich das Chloral in eine unlösliche Modification, welche durch Erhitzen auf 180° C. wieder in gewöhnliches Chloral übergeht.

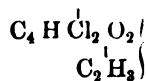
Salpetersäure verwandelt das Trichloraldehyd in Trichloressigsäure, Kali in ameisen-saures Kali und Chloroform.

Auch ein Tribromaldehyd ist dargestellt.

Bromal.

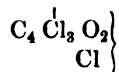
Von gechlorten Substitutionsproducten der Acetylreihe sind ferner dargestellt:

Zweifach gechlortes Aceton



Gechlortes
Aceton,
Trichlor-
acetyl-
chlorür.

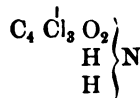
Dreifach gechlortes Acetylchlorür
(Trichloracetylchlorür)



entsteht beim Erhitzen der gechlorten Aethyläther.

Endlich ein

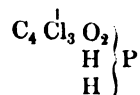
Trichloracetamid



Trichlor-
acetamid
und -Phos-
phid.

und ein

Trichloracetylphosphid



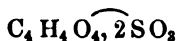
Derivate der Acetylverbindungen unter der Einwirkung der Schwefelsäure.

Die wichtigeren sind folgende :

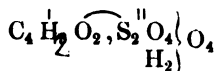
Sulfoessigsäure.

Syn. Essigschwefelsäure.

Nach der Radicaltheorie :



Nach der Typentheorie :



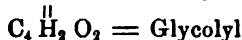
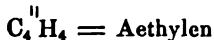
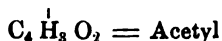
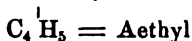
Sulfo-
essigsäure.

Diese, wie obige Formeln lehren, zweibasische Säure, entsteht beim gelinden Erwärmen eines Gemisches von Eisessig und Schwefelsäureanhydrid. Man verdünnt mit Wasser, sättigt mit kohlenurem Baryt, und erhält so das Barytsalz der Säure, aus dem man durch Schwefelsäure die Sulfoessigsäure abscheidet.

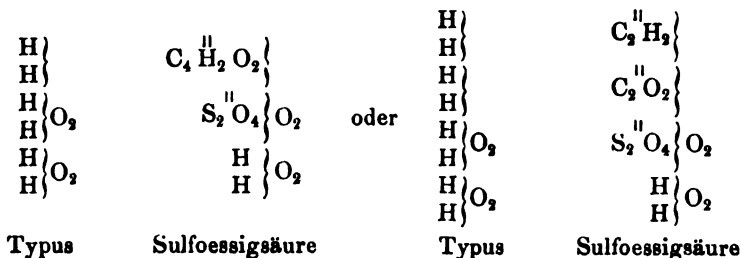
Beim Verdunsten im luftverdünnten Raum krystallisirt sie in zerfiesslichen Nadeln, die bei 62° C. schmelzen, und sich bei 160° C. zersetzen. Ihre Salze sind krystallisirbar.

Ansichten
über ihre
Constitu-
tion.

Die Sulfoessigsäure ist ein Analogon der Isäthionsäure. So wie man die rationelle Formel der Isäthionsäure in der Art deuten kann, dass man darin kein Aethyl, sondern das zweiatomige Radical Aethylen $C_4 H_4$ annimmt, so kann man auch in der Sulfoessigsäure das dem Acetyl entsprechende zweiatomige Säureradical Glycolyl $C_4 H_2 O_2$ annehmen, welches zu dem Acetyl genau in derselben Beziehung steht, wie das Aethylen zum Aethyl:



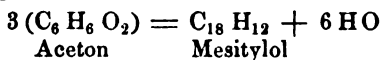
Beide einatomige Radiale gehen unter Verlust von 1 Aeq. H in zweiatomige über. Dem entsprechend leitet Kekulé die Formel der Sulfoessigsäure vom gemischten Typus Wasserstoff-Wasser secundäre Form in nachstehender Weise ab :



Wird Aceton mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so geht es zuerst in einen Mesityloxyd genannten Körper von der Formel C₆H₆O oder C₁₂H₁₀O₂ über, allmählich aber wird dem Aceton sämmtlicher Sauerstoff entzogen, und es ist in einen Kohlenwasserstoff, das Mesitylen oder Mesitylol, verwandelt.

Mesityloxyd und Mesitylol.

Das Mesitylol C₁₈H₁₂ ist eine farblose, leichte, bei 102° C. siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Seine Bildung aus dem Aceton erfolgt nach der Gleichung:

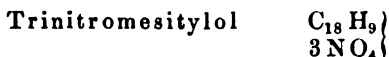


Durch die Einwirkung von Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure entstehen aus dem Mesitylol mehrere Substitutionsproducte, worunter die nitrirten eine besondere Erwähnung verdienen.



Bi- und Trinitromesitylol.

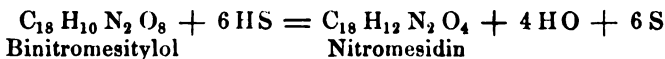
und das



gehen nämlich durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in

Nitromesidin C₁₈H₁₂N₂O₄ über, eine in gelben Nadeln krystallisirende Base, die mit Säuren Salze bildet. Die Einwirkung geschieht bei der Anwendung von Binitromesitylol nach folgender Formelgleichung:

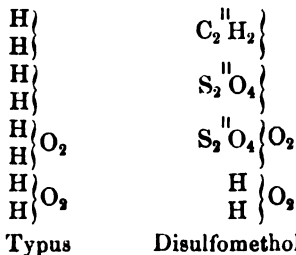
Nitromesidin.



Bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Acetamid erhält man eine schwefelhaltige Säure: die Disulfometholsäure, eine zweibasische Säure, deren empirische Formel C₂H₄S₂O₄ ist, über deren rationelle Formel aber noch Zweifel herrschen. Da bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Acetamid auch Sulfoessigsäure gebildet wird, so könnte man die Disulfometholsäure als Sulfoessigsäure betrachten, welche Kohlen-säure verloren, und eine gleiche Anzahl von Aequivalenten wasserfreier Schwefelsäure aufgenommen hat. In der That lässt sich auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Sulfoessigsäure Disulfometholsäure mit Leichtigkeit gewinnen.

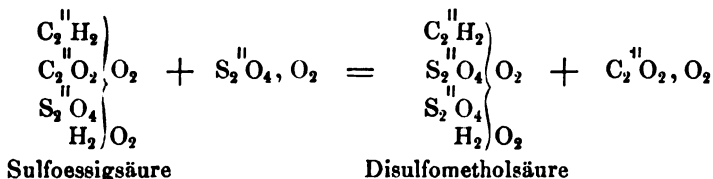
Disulfometholsäure.

Nach der Ansicht von Kekulé wäre die Disulfometholsäure:



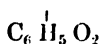
Theoretische Betrachtungen über ihre Constitution.

228 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale. und der Uebergang von Sulfoessigsäure in Disulfometholsäure würde durch Austausch des zweiatomigen Radicals $S_2''O_4$ gegen das zweiatomige Radical Carbonyl $C_2''O_2$ erfolgen:



So wenig praktisches Interesse bisher alle diese Verbindungen darbieten, so haben wir doch, um die neueren Ansichten über die gemischten Typen darzulegen, uns bei diesen conjecturalen theoretischen Auseinandersetzungen länger aufgehalten, als es sonst der Fall wäre.

P r o p i o n y l .

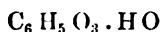


Die wichtigeren Verbindungen dieses Radicals sind nachstehende:

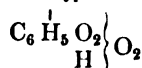
P r o p i o n y l s ä u r e .

Syn. Propionsäure, Metacetonensäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Propion-
säure.

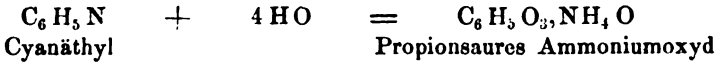
Die Propionsäure ist eine wasserhelle, eigenthümlich penetrant riechende, stark sauer und ätzend schmeckende Flüssigkeit, die in niedriger Temperatur krystallinisch erstarrt, bei 138°—140° C. siedet, und bei 25° C. ein specifisches Gewicht von 0,991 zeigt. Sie mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether, wird aber aus der wässrigen Lösung durch Phosphorsäure oder Chlorcalcium als ölige Schicht abgeschieden.

Bildung.

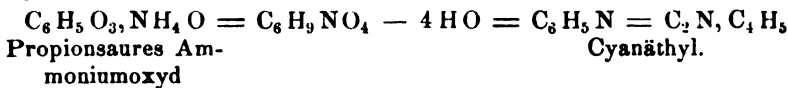
Die Propionsäure ist bis jetzt als Bestandtheil pflanzlicher oder thierischer Organismen noch nicht mit voller Sicherheit aufgefunden, sie scheint übrigens die Buttersäure bei ihrem Auftreten in thierischen Säften und Mineralwässern zu begleiten. Ihre Bildungsweisen sind sehr mannigfaltig. Sie bildet sich bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein oder chromsaures Kali und Schwefelsäure, bei der Gährung von Weizenkleie und Lederabfällen, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure neben allen übrigen Gliedern der flüchtigen Fettsäuren, bei der Gährung des Glycerins unter Vermittlung von Hefe, beim Schmelzen

von Angelicasäure mit Kalihydrat, bei der Behandlung von Propylaldehyd, Propionon und Metaceton mit Oxydationsmitteln, bei der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Zucker, Gummi, Stärke und Mannit, und endlich auch noch auf mehrfache andere Weise, immer aber gemengt mit anderen Säuren der Reihe, welche die Propionsäure begleiten.

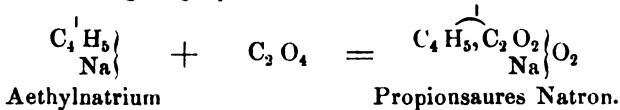
Rein erhält man sie durch Einwirkung von Kali auf Cyanäthyl, wobei dasselbe, das Nitril der Propionsäure, unter Aufnahme von 4 Aequivalenten Wasser in propionsaures Ammoniak verwandelt wird: Darstellung.



während andererseits das propionsaure Ammoniumoxyd durch wasserentziehende Agentien, wie Phosphorsäureanhydrid, in Propionitril oder Cyanäthyl verwandelt wird:



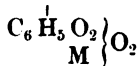
Theoretisch interessant ist die Gewinnung der Propionsäure auf synthetischem Wege durch Einwirkung von Aethyl auf Kohlensäure. Man erhitzt zu diesem Behufe Aethylnatrium im Kohlensäuregasstrome, wobei es vollständig in propionsaures Natron verwandelt wird: Darstellung durch Synthese aus Kohlensäure und Aethylnatrium.



Durch diese Reaction gewinnt die Ansicht, wonach die hieher gehörigen Säureradicalc aus Alkoholradicalen und Carbonyl C₂O₂ gepaarte Radicalc wären, Berechtigung, ebenso der Name Aethylcarbonsäure für Propionsäure, welcher dieses Verhältniss ausdrückt.

Propionsaure Salze.

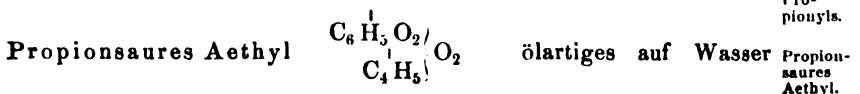
Dieselben zusammengesetzt nach der allgemeinen Formel:



sind krystallisirbar, und in Wasser meist leicht löslich, nur das Silbersalz ist darin schwer löslich. Die Alkalisalze fühlen sich fettig an. Sie werden durch Neutralisation der freien Säure mit dem betreffenden Metalloxyde oder seinem kohlensauren Salze dargestellt. Propionsaure Salze.

Das propionsaure Silberoxyd bildet kleine Nadeln, die beim Erhitzen theilweise unter Bräunung reducirt werden.

Zusammengesetzte Aether des Propionyls.



schwimmendes Liquidum von angenehmem Obstgeruch, siedet bei 100° C. Wird bei der Destillation von propionsauren Salzen mit Weingeist und Schwefelsäure erhalten. Durch wässriges Ammoniak wird dieser Ester nach längerer Zeit in Propiamid verwandelt.

Propionsaures Amyl $\left. \begin{array}{l} C_6 H_5 O_2 \\ C_{10} H_{11} \end{array} \right\} O_2$ nach Ananas riechende, in

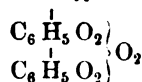
Wasser wenig lösliche, bei ungefähr 155° C. siedende Flüssigkeit. Wird bei der Destillation eines Gemenges von amylschwefelsaurem- und propionsaurem Kali erhalten.

Propionsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



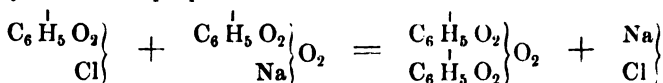
Nach der Typentheorie:



Propion-
säurean-
hydrid

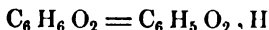
Farblose, mit Wasser nicht mischbare, unangenehm riechende Flüssigkeit, bei 165° C. siedend.

Entsteht bei der Einwirkung von Propionylchlorür oder von Phosphoroxchlorid auf propionsaures Natron:

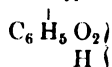


Propionylwasserstoff, Propylaldehyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Propyl-
aldehyd.

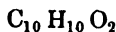
Der Aldehyd der Propionsäure soll sich unter den Oxydationsproducten der eiweissartigen Körper oder Albuminate unter der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure finden. Er ist noch sehr wenig studirt, so wie er bisher auf obige Weise gewonnen wurde, stellt er eine angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit dar, die bei etwa 55° C. siedet, und an der Luft, namentlich in Berührung mit Platinschwarz, unter Sauerstoffaufnahme in Propionsäure übergeht, und sich auch in den übrigen Punkten den Aldehyden analog verhält. Nach neueren Versuchen scheint es aber, dass der als Propylaldehyd angenommene Körper Aceton gewesen sei.

Das bei der trockenen Destillation einiger propionsaurer Salze neben Propionon gebildete Propylal ist mit Propylaldehyd isomer, vielleicht auch nur eine Modification desselben.

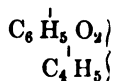
Propionon.

Syn. Propion, Propionylketon, Propionyläthylür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Das Keton der Propionsäure wird bei der trockenen Destillation von propionsaurem Baryt als eine bewegliche farblose, angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die unlöslich in Wasser ist, und bei 100° C. siedet. Geht durch Behandlung mit Salpetersäure in Propionsäure über. Mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es krystallisirbare Doppelverbindungen.

Das

Propionylchlorür $C_6H_5O_2 \left\{ \begin{array}{l} \\ Cl \end{array} \right\}$ ist noch wenig gekannt, ebenso das Propionylchlorür.

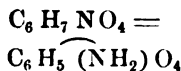
Propionylamid $C_6H_5O_2 \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} N$ Propionylamid.

Man erhält letztere Verbindung durch langandauernde Einwirkung von Ammoniak auf propionsaures Aethyl, wobei dieses sich in eine blät-terig krystallinische, unter 100° C. schmelzende, und wenig über 100° C. sublimirende Masse: eben das Propionylamid, verwandelt. Phosphorsäure-anhydrid verwandelt es in Propionitril oder Cyanäthyl.

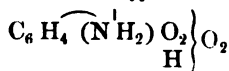
Propionylamidensäure.

Syn. Amidopropionsäure, Propiaminsäure, Alanin.

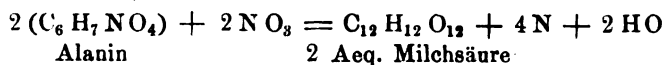
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Harte, büschelförmig vereinigte Nadeln, löslich in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether. Die Lösung schmeckt süß und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Erhitzt zersetzt sie sich, und liefert bei der trockenen Destillation Kohlensäure und Aethylamin = $C_6H_7NO_4 = C_4H_7N + C_2O_4$. Durch concentrirte Kalilauge wird sie in Ammoniak, Wasserstoff, essigsäures Kali und Cyankalium zersetzt. Durch salpetrige Säure wird sie in Milchsäure verwandelt:

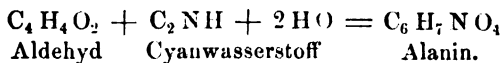


Das Alanin verbindet sich analog dem Glycin mit Säuren, Basen und Salzen. Die Verbindungen mit Säuren sind in Wasser und Alkohol löslich, und krystallisirbar.

Propionyl-
amidensäure,
Alanin
geht durch
Erhitzen
in Aethyl-
amin und
Kohlens-
säure.
durch
salpetrige
Säure in
Milch-
säure
über.

Das Alanin wird aus Aldehyd-Ammoniak und Cyanwasserstoff unter Mitwirkung von Salzsäure erhalten.

Das Alanin ist in der Natur noch nicht aufgefunden. Man erhält es durch Kochen und Eindampfen einer Mischung von Aldehyd-Ammoniak und Cyanwasserstoff mit Salzsäure. Das salzsaure Alanin wird durch Behandlung mit Bleioxydhydrat in Alanin-Bleioxyd, und dieses durch Schwefelwasserstoff in reines Alanin übergeführt. Die Bildung des Alanins wird durch nachstehende Formelgleichung anschaulich gemacht:

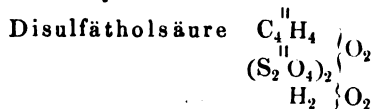


Von Substitutionsderivaten der Propionylreihe ist eine

Nitropropionsäure $\text{C}_6(\text{H}_4(\widehat{\text{NO}}_4)\text{O}_2)\text{H}\left\{\text{O}_2\right.$ und eine

Chlorpropionsäure $\text{C}_6(\text{H}_4(\widehat{\text{Cl}})\text{O}_2)\text{H}\left\{\text{O}_2\right.$ dargestellt.

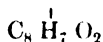
Von den Sulfurylderivaten die



Disulfätholsäure.

welche der Disulfometholsäure homolog ist, und durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Propionamid dargestellt wird.

B u t y r y l.

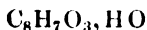


Von den Verbindungen dieses Säureradicals erwähnen wir folgende:

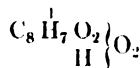
Butyrylsäure.

Syn. Buttersäure.

Nach der Radicaltheorie:



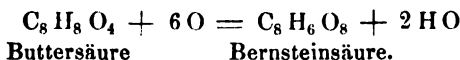
Nach der Typentheorie:



Buttersäure.

Die Buttersäure ist eine ölartige farblose, penetrant nach ranziger Butter riechende, stark sauer und ätzend schmeckende Flüssigkeit von 0,97 specif. Gew. und 157° C. Siedepunkt. Ist mit blauer Flamme als Dampf brennbar, wird auch bei — 20° C. nicht fest, wohl aber in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen, wird aber aus der wässrigen Lösung durch Salze in Gestalt einer Oelschicht wieder abgetrennt.

Durch andauerndes Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie in die ihr entsprechende zweibasische Säure: Bernsteinsäure, verwandelt:



Die Buttersäure ist als Bestandtheil des thierischen Organismus theils frei, theils an Basen gebunden aufgefunden, so findet sie sich frei im Schweisse, zuweilen in den Magencontentis, und in dem übelriechenden Saft, welchen viele Laufkäfer: Arten der Gattung *Carabus*, wenn man sie reizt, aus einer am After liegenden Drüse ejaculiren. Als Glycerid ist die Buttersäure ein Bestandtheil der Butter, bei deren Ranzigwerden sie frei wird, und an Basen gebunden, hat man sie im Harn und Blute, in den Flüssigkeiten des Fleisches und vieler Drüsen nachgewiesen. Die Buttersäure findet sich ferner in reichlicher Menge im Johannisbrod (*Siliqua dulcis*), den Früchten des Seifenbaumes, in den sauren Gurken, dem Sauerkraut, ist auch in geringer Menge als Bestandtheil einiger Mineralquellen nachgewiesen, und entsteht überhaupt bei verschiedenen Gährungsprocessen, aus Zucker, Stärke, milchsauren Salzen, bei der trockenen Destillation des Tabaks, (buttersaures Ammoniak ist ein Bestandtheil des Tabaksaftes), bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure, der Fäulniß dieser Stoffe, so wie des Leims, Leders, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure, und auf andere Weise mehr.

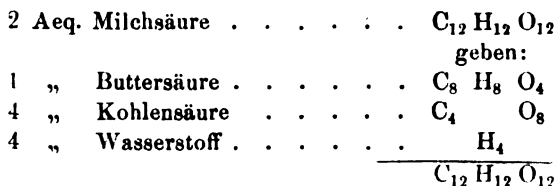
Bildung
und Vor-
kommen.

In reichlichster Menge erhält man die Buttersäure aus Johannisbrod, welches man fein zerstoßen und mit Wasser angerührt, bei etwa 20° bis 30° C. unter Zusatz von faulem Käse und allmählicher Neutralisation der gebildeten Säure durch Kreide gähren läßt. Die gegohrene, buttersauren Kalk enthaltende Masse wird mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, und die übergegangene Säure durch wiederholtes Binden an Natron, Destillation des Natronsalzes mit Schwefelsäure, schliesslich Rectification des durch Chlorcalcium entwässerten Destillates unter Beachtung des Siedepunktes rein erhalten.

Dar-
stellung.

In ähnlicher Weise erhält man Buttersäure aus Zucker, indem man denselben mit Kreide, faulem Käse und Wasser gähren läßt. Es wird hierbei zuerst Milchsäure gebildet, die ihrerseits durch die Buttersäuregähung in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff zerlegt wird:

Butter-
säure-
gähung.



Buttersaure Salze.

Butter-
saure
Salze.

Die buttersauren Salze sind krystallisirbar, in trockenem Zustande geruchlos, in feuchtem aber nach Butter riechend. Die Salze der Alkalien sind zerfliesslich, sie und die Salze der alkalischen Erden zerfallen bei schwacher Glühhitze in kohlen-saure Salze und Butyron. Alle Salze der Buttersäure sind in Wasser mehr oder weniger löslich, einige lösen sich auch in Weingeist.

Butter-
saure
Baryt.

Der buttersaure Baryt $C_8 \overset{1}{H}_7 \overset{1}{O}_2 \left. \vphantom{C_8 \overset{1}{H}_7 \overset{1}{O}_2} \right\} O_2$ krystallisirt mit 2 oder 4 Aequivalenten Krystallwasser in perlglänzenden, in Wasser und Weingeist löslichen Blättchen. Auf Wasser geworfen, rotiren die Krystalle ähnlich dem Campher, bis sie gelöst sind.

Butter-
saures
Silber-
oxyd.

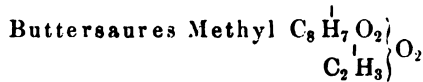
Das buttersaure Silberoxyd $C_8 \overset{1}{H}_7 \overset{1}{O}_2 \left. \vphantom{C_8 \overset{1}{H}_7 \overset{1}{O}_2} \right\} O_2$ stellt in heissem Wasser lösliche, am Lichte sich schwärzende, glänzende Blättchen dar.

Butter-
essig-
säure.

Buttersaure und essigsäure Salze vermischt, krystallisiren aus Lösungen zu gleichen Aequivalenten zu den butteressigsäuren Salzen, die den propionsäuren Salzen isomer sind. Man hat darin eine eigenthümliche Säure: die Butteressigsäure angenommen.

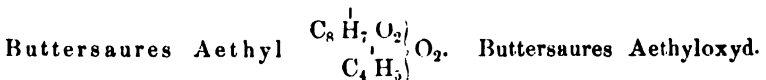
Ester des
Butyryls.

Zusammengesetzte Aether des Butyryls.

Butter-
saures
Methyl.

Wasserhelle Flüssigkeit von 1,029 specif. Gew. und 102° C. Siedepunkt, von Reinetten ähnlichem angenehmen Geruch, in Wasser wenig löslich.

Das sich erhitzende Gemisch von 2 Thln. Buttersäure, 2 Thln. Methylalkohol und 1 Thl. Schwefelsäure zerfällt sogleich in zwei Schichten, wovon die obere Buttersäure-Methyläther ist. Sie wird abgenommen, für sich destillirt, und durch Entwässern und Rectificiren gereinigt.



Buttersäure-Aethyläther. Buttersäureäther.

Butter-
saures
Aethyl.

Wasserhelles, bewegliches Fluidum von 0,901 specif. Gew. und 119° C. Siedepunkt. Riecht sehr angenehm nach Ananas, Reinetten, oder wohl auch nach gutem Rum, schmeckt süß und etwas brennend, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, und ist sehr leicht entzündlich.

Durch längere Einwirkung von Ammoniak geht es in Butyramid über

Der Buttersäureäther wird vielfach angewendet. Er dient zum Aromatisiren schlechter Rumsorten, und zur Bereitung eines künstlichen Rums. Unter dem Namen Ananas-Oel (*pine apple oil*) kommt in neuerer Zeit eine Essenz in den Handel, welche nichts wie mit Weingeist verdünnter Buttersäureäther ist. Sie wird in der Parfümerie, zum Aromatisiren von Confituren, und in England zur Bereitung eines limonadeartigen Getränkes, des *pine apple ale* angewendet. Es ist möglich, dass der Geruch alten edlen Rums, das Bouquet gewisser Bordeauxweine, vielleicht auch das Arom einiger Obstarten von geringen Mengen Buttersäureäthers herrührt.

Ist mit Weingeist verdünnt das Ananasöl, *pine apple oil* des Handels.

Man erhält den Buttersäureäther beim Vermischen von Buttersäure mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol und Schwefelsäurehydrat; der Aether scheidet sich sogleich ab, und wird durch Waschen mit Wasser, und Rectification über Chlorcalcium gereinigt. Im Grossen, zur Anwendung in der Industrie stellt man den Buttersäureäther dar, indem man Butter mit Kali verseift, die erhaltene Seife in möglichst wenig starkem Alkohol in der Wärme löst, mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und destillirt. Das Destillat wird wie oben gereinigt. Der so dargestellte Aether enthält wahrscheinlich noch Capron-, Caprin- und Caprylsäureäther, die aber ebenfalls wohlriechend sind, und daher die Anwendung nicht beeinträchtigen.

Darstellung.

Buttersaures Amyl $C_8H_7O_2 \left\{ \begin{array}{l} C_8H_7O_2 \\ C_{10}H_{11} \end{array} \right\} O_2$ ist noch wenig gekannt. Sehr angenehm nach Aepfeln und Birnen riechende, bei $176^\circ C.$ siedende Flüssigkeit. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Buttersaures Amyl.

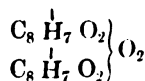
Wird durch Destillation eines Gemisches von buttersaurem Natron, Amylalkohol und Schwefelsäure gewonnen.

Buttersäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:

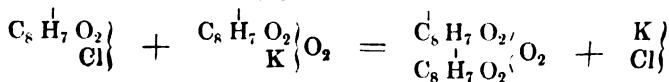


Nach der Typentheorie:



Das Buttersäureanhydrid erhält man sehr leicht bei der Behandlung von buttersaurem Kali mit Butyrylchlorür:

Buttersäureanhydrid.

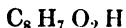


als eine farblose, bei $190^\circ C.$ siedende Flüssigkeit von 0,978 specif. Gew. Riecht nicht wie Buttersäure, mehr ätherartig, und schwimmt anfangs auf Wasser, löst sich aber allmählich darin auf.

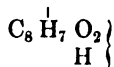
Butyrylwasserstoff.

Syn. Butyraldehyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Butyraldehyd.

Aetherisch riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, zwischen 68° bis 76° C. siedend, in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. An der Luft rasch zu Buttersäure oxydirt, namentlich bei Gegenwart von Platinschwarz, aus Silberlösungen Silber reducirend, mit Kali verharzend. Mit Ammoniak verbindet sich der Butyraldehyd zu einer weissen Krystallmasse von

Butyraldehyd-Ammoniak.

Butyraldehyd-Ammoniak: $C_8 H_8 O_2 \cdot NH_3 + 10 \text{ aq.}$, das in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich ist, in der Wärme schmilzt, sich verflüchtigt, und in weingeistiger Lösung sich gegen Schwefelwasserstoff dem Acetylaldehyd analog verhält (Butyraldin).

Das Butyraldehyd wurde bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure neben vielen anderen Producten gewonnen, und bildet sich in geringer Menge auch bei der Behandlung des Leucins mit Bleisuperoxyd.

Bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks bildet sich neben Butyron und anderen Producten das mit dem Butyraldehyd isomere

Butyral.

Butyral. Es verhält sich vollkommen als ein Aldehyd, und unterscheidet sich von dem bei der Oxydation der Albuminate erhaltenen Aldehyd nur durch einen höheren Siedpunkt; auch soll es sich mit Ammoniak nicht verbinden, wohl aber mit sauren schwefligsauren Alkalien.

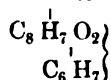
Butyron.

Syn. Butyryl-Keton, Butyryl-Propylür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



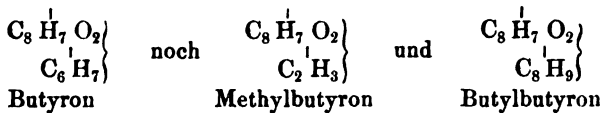
Butyron

Farbloses Fluidum von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack, bei 144° C. siedend, von 0,83 specif. Gew. In einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure erstarrt es krystallinisch, in Wasser ist es sehr wenig löslich. Mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen. Durch Salpetersäure wird es in Nitropropionsäure verwandelt. Chlor gibt damit mehrere Substitutionsproducte.

Gemischte Acetone.

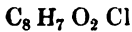
Man erhält das Butyron bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks neben Butyral und anderen Producten, welche sogenannte gemischte Acetone darstellen. Acetone nämlich, in welchen das den typischen Wasserstoff ersetzende Alkoholradical ein anderes ist, wie das dem

eigentlichen Aceton entsprechende. So erhält man bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks neben

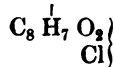


Butyrylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Erhält man durch Destillation von Phosphoroxchlorid oder Phosphorchlorid mit buttersaurem Natron: Butyrylchlorür.

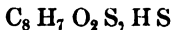
$3 (Na O . C_8 H_7 O_2) + P Cl_3 O_2 = 3 (C_8 H_7 O_2, Cl) + 3 Na O, P O_5$
als eine schwere, an der Luft rauchende, nach Salzsäure und Buttersäure riechende Flüssigkeit, die bei $95^\circ C$. siedet, und durch Wasser sogleich in Buttersäure und Salzsäure zerlegt wird.

Das Butyrylchlorür ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der wasserfreien Buttersäure.

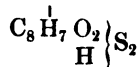
Thiobutyrylsäure.

Syn. Schwefelbuttersäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

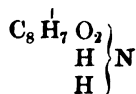


Farblose Flüssigkeit von höchst widerwärtigem Geruch, wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol, bei etwa $130^\circ C$. siedend. Löst ebenso wie die Thiocetsäure Schwefel auf, und färbt sich damit gelblich. Gibt mit Metallen die thiobutyrylsauren Salze. Thiobutyrylsäure.

Das thiobutyrylsaure Blei: $C_8 H_7 H_2 \left. \begin{array}{l} \\ Pb \end{array} \right\} S_2$, ist in Wasser löslich und krystallisirt in Blättchen.

Die Thiobutyrylsäure wird analog der Thiocetsäure durch Einwirkung von fünffach Schwefelphosphor auf Buttersäurehydrat erhalten.

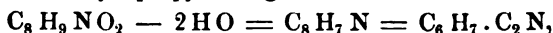
Butyramid.



Farblose Krystallblätter von süßem, hintennach bitterlichem Geschmack. Butyramid

238 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

schmack, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Das Butyramid schmilzt bei 115°C., und ist ohne Zersetzung flüchtig. Von Phosphorsäureanhydrid wird es in Cyanpropyl übergeführt:



Phosphorchlorid gibt damit ebenfalls Cyanpropyl, Phosphoroxchlorid und Salzsäure.

Das Butyramid gibt mit Quecksilber eine krystallisirende Verbindung.

Das Butyramid bildet sich bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf buttersaures Aethyl.

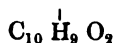
Von Substitutionsderivaten der Butyrylreihe sind mehrere chlorhaltige dargestellt. So

Substitutions-
derivate
des
Butyryls.

Bichlorbuttersäure	$C_8 H_5 \overset{1}{Cl}_2 O_2 \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} O_2$
Tetrachlorbuttersäure	$C_8 H_3 \overset{1}{Cl}_4 O_2 \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} O_2$
Chlorbutyral	$C_8 H_6 \overset{1}{Cl} O_2 \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\}$
Bichlorbutyral	$C_8 H_5 \overset{1}{Cl}_2 O_2 \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\}$
Tetrachlorbutyral	$C_8 H_3 \overset{1}{Cl}_4 O_2 \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\}$

Sie bieten kein besonderes Interesse dar.

V a l e r y l.

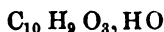


Die wichtigeren Verbindungen dieses Radicals sind folgende:

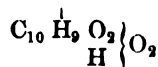
Valerylsäure.

Syn. Valeriansäure, Baldriansäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Valerian-
säure.

Die Valeriansäure ist eine dünne, farblose ölige Flüssigkeit von durchdringendem, lange haftendem käseartigem Geruch und scharfem Geschmack. Papier macht sie durchscheinend, die Flecken verschwinden aber beim Liegen an der Luft wieder. Die Baldriansäure siedet bei 175°C., und hat ein specifisches Gewicht von 0,96, sie schwimmt daher auf Wasser, mit dem sie sich nur schwierig mischt. Sie bedarf nämlich

30 Theile Wasser zur Auflösung, und mit weniger Wasser geschüttelt, scheidet sie sich alsbald als ölige Schicht wieder ab. Die so mit Wasser geschüttelte Säure enthält aber noch 2 Aequivalente Wasser ausser ihrem eigentlichen Hydratwasser, und besitzt daher die Formel C₁₀H₁₀O₄ + 2HO. Mit Alkohol und Aether mischt sich die Valeriansäure in allen Verhältnissen. Ihr Dampf ist brennbar.

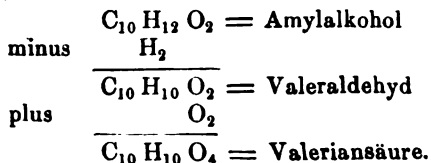
Die Valeriansäure löst Kampher und Harze auf.

Die Valeriansäure kommt in der Baldrianwurzel, *R. Valerianae officinalis* (daher ihr Name), in den Beeren und der Rinde von *Viburnum opulus*, der Angelicawurzel, der Wurzel von *Athamanta oreoselinum* u. s. w., im Oel mehrerer Delphinusarten, namentlich *Delphinus globiceps*, und im Käse, insbesondere im gefaulten vor. Ihre Bildungsweisen sind ähnlich wie die der Buttersäure. Als die dem Amylalkohol eigenthümliche entsprechende Säure entsteht sie durch Oxydation des Amylalkohols, wobei dieser zuerst in Valeraldehyd und dann in Valeriansäure übergeht; sie bildet sich ferner beim Ranzigwerden der Fette, bei der Oxydation und der Fäulniss der Albuminate, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure neben allen übrigen flüchtigen Säuren der Reihe, bei der Oxydation des Leims durch Chromsäure, bei dem Schmelzen der Albuminate oder auch wohl des Leucins mit Kalihydrat und auf mehrfach andere Weise. Die beste Methode ihrer Darstellung besteht darin, Amylalkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu behandeln. Das Destillat enthält freie Baldriansäure, valeriansaures Amyl und Valeraldehyd. Durch Schütteln mit Kalilauge löst sich die Valeriansäure als valeriansaures Kali auf, während valeriansaures Amyl und Valeraldehyd ungelöst bleiben. Man trennt die unlösliche Oelschicht von der Lösung, verdunstet letztere, und zerlegt das valeriansaure Kali durch Destillation mit Schwefelsäure.

Vorkommen und Bildung.

Darstellung.

Die Bildung der Valeriansäure aus Amylalkohol versinnlicht nachstehendes Schema:



Valeriansaure Salze.

Die Salze der Valeriansäure mit Alkalien sind sehr leicht löslich, und nur schwierig krystallisirt zu erhalten, die meisten übrigen Salze krystallisiren in perlmutterglänzenden Blättchen, alle schmecken und riechen namentlich im feuchten Zustande baldrianartig. In höherer Temperatur verhalten sie sich analog den buttersauren. Das Kalisalz verliert beim Erhitzen anfänglich reine Baldriansäure. das Kalk- und Barytsalz geben Valeron.

Valeriansaure Salze

Man erhält die valeriansauren Salze durch Sättigen der betreffenden Basen oder ihrer kohlen-sauren Verbindungen mit freier Valeriansäure, oder durch doppelte Zersetzung. Ihre allgemeine Formel ist $C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2 \left. \vphantom{C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2} \right\} \overset{1}{M} O_2$.

Valeriansaurer Baryt.

Valeriansaurer Baryt $C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2 \left. \vphantom{C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2} \right\} \overset{1}{Ba} O_2$ krystallisirt in glänzenden, leicht zerreiblichen Säulen, und ist in Wasser leicht löslich.

Valeriansaures Zinkoxyd.

Valeriansaures Zinkoxyd $C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2 \left. \vphantom{C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2} \right\} \overset{1}{Zn} O_2$ krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen und Blättchen; es riecht nach Baldriansäure, fühlt sich fettig an, und ist in Wasser ziemlich schwer, leichter in Alkohol löslich. Dieses Salz ist officinell, und wird als Heilmittel angewendet.

Das valeriansaure Zinkoxyd ist officinell.

Valeriansaures Silberoxyd.

Valeriansaures Silberoxyd $C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2 \left. \vphantom{C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2} \right\} \overset{1}{Ag} O_2$ entsteht beim Vermischen der Lösungen von baldriansaurem Kali oder Natron und salpetersaurem Silberoxyd als weisser käsigter Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist; aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das valeriansaure Silberoxyd in feinen silberglänzenden Blättchen aus.

Ester des Amyls.

Zusammengesetzte Aether des Valeryls.

Erwähnenswerth sind:

Valeriansaures Methyl $C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2 \left. \vphantom{C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2} \right\} \overset{1}{C_2 H_3} O_2$, farblose, bei 116° C. siedende, unangenehm riechende Flüssigkeit.

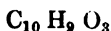
Valeriansaures Aethyl $C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2 \left. \vphantom{C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2} \right\} \overset{1}{C_4 H_5} O_2$. Obst- und baldrianartig riechende Flüssigkeit, bei 138° C. siedend. Wird durch concentrirtes Ammoniak in Valeramid verwandelt.

Das valeriansaure Amyl kommt mit Weingeist verdünnt unter dem Namen Apfelöl (*apple-oil*) in den Handel.

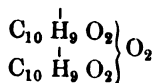
Valeriansaures Amyl $C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2 \left. \vphantom{C_{10} \overset{1}{H}_9 \overset{1}{O}_2} \right\} \overset{1}{C_{10} H_{11}} O_2$, valeriansaures Amyloxyd, Valeriansäure-Amyläther. Bewegliche, durchdringend nach Aepfeln riechende, bei 196° C. siedende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. Mit Weingeist und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. Die weingeistige verdünnte Lösung hat einen sehr lieblichen Aepfelgeruch und wird unter dem Namen Apfelöl, *apple-oil*, in der Parfümerie angewandt.

Valeriansäure-Anhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Wird wie die Anhydride der vorigen Säuren durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf valeriansaures Natron dargestellt, und ist ein nach Aepfeln riechendes bewegliches Liquidum, welches leichter als Wasser, sich anfangs damit nicht mischt, sich damit aber allmählich in Valeriansäure verwandelt. Es siedet bei 215° C. sich partiell zersetzend.

Valeriansäure-Anhydrid.

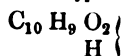
Valerylwasserstoff.

Syn. Valeraldehyd, Valeral.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, nach Aepfeln, zugleich aber erstickend riechende, brennend schmeckende, bei 97° C. siedende Flüssigkeit von 0,805 specif. Gew., unlöslich in Wasser und ölig darauf schwimmend, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. An der Luft, namentlich rasch unter Mitwirkung von Platinschwarz oder activem Sauerstoff, geht der Valeraldehyd in Valeriansäure über, mit Ammoniak verbindet er sich zu Valeraldehyd-Ammoniak: C₁₀ H₁₀ O₂, NH₃, nicht näher studirte Krystalle; — mit den zweifach schwefligsauren Alkalien bildet er krystallisirende, in Wasser lösliche Doppelsalze. Aus Silberlösungen reducirt er metallisches Silber.

Valeraldehyd.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Valeraldehyd-Ammoniak bildet sich das dem Thialdin homologe Valeraldin als dickflüssiges Oel. Mit Cyanwasserstoff und Salzsäure behandelt, verwandelt sich das Valeraldehyd-Ammoniak in Leucin (s. unten).

Das bei der trockenen Destillation einiger valeriansauren Salze neben Valeron gebildete Valeral ist dem Valeraldehyd nicht nur allein isomer, sondern stimmt damit, mit alleiniger Ausnahme des Siedepunktes, der beim Valeral etwas höher liegt, vollständig überein.

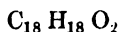
Cyanwasserstoff und Salzsäure verwandeln das Valeraldehyd-Ammoniak in Leucin.

Der Valeraldehyd bildet sich bei der Behandlung des Klebers mit Braunstein und Schwefelsäure, und bei der Oxydation des Amylalkohols und einiger Oele. Wenn man die Valeriansäure durch Oxydation von Amylalkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure darstellt, wird der Valeraldehyd neben valeriansaurem Amyloxyd als Nebenproduct gewonnen. Durch Schütteln mit zweifach schwefligsaurem Natron verwandelt man ihn in die schwefligsaure Doppelverbindung, die man durch kohlenensaures Natron zersetzt.

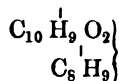
Valeron.

Syn. Valeryl-Keton, Valeryl-Butylür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



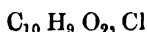
Valeron.

Klare, farblose, bewegliche, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, schmeckt brennend, ist leichter als Wasser, mischt sich damit nicht, wohl aber mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Das Valeron siedet bei 165° C., und geht mit doppelt schwefligsauren Alkalien keine Verbindungen ein.

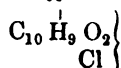
Wird neben Valeral bei der trockenen Destillation eines Gemenges von valeriansaurem Kalk und Kalkhydrat gewonnen.

Valerylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



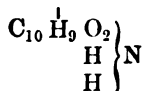
Nach der Typentheorie:



Valerylchlorür.

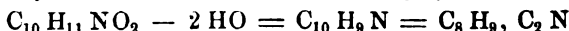
Farbloses, an der Luft rauchendes Liquidum, welches sich mit Wasser in Salzsäure und Valeriansäure umsetzt, und bei der Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf valeriansaures Natron gebildet wird.

Valeramid.



Valeramid.

Glänzende weiße, über 100° C. schmelzende und dann sublimirende Blättchen, in Wasser leicht löslich. Gehen beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Valeronitryl oder Butylecyanür über:

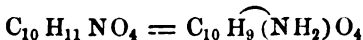


Man erhält das Valeramid durch längere Einwirkung von Ammoniak auf Valeriansäure-Aethyläther.

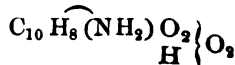
Valerylamidosäure.

Syn. Amidovaleriansäure, Valeraminsäure.

Nach der Radicaltheorie:



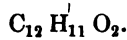
Nach der Typentheorie:



Amido-Valeriansäure.

Dieser Körper ist bisher nur einmal im Gewebe der Bauchspeicheldrüse aufgefunden, es ist wahrscheinlich, dass er sich durch Einwirkung

C a p r o n y l.



Von diesem Radiale kennt man bisher nur die Säure, das Anhydrid Keton und die Amidosäure.

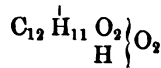
Capronylsäure.

Syn. Capronsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



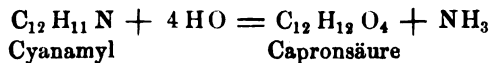
Capron-
säure.

Wasserhelle, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Schweissgeruch, von 0,922 specif. Gewicht und 202° C. Siedepunkt.

Besitzt einen brennenden Geschmack, schwimmt auf Wasser, ist darin nur schwer löslich, löst sich aber in Alkohol in jedem Verhältnisse.

Vor-
kommen
und
Bildung.

Die Capronsäure ist neben anderen Säuren der Reihe in der Butter enthalten, ferner im Cocosnussöl und im Limburger Käse. Auch im faulen Wasser ist sie aufgefunden. Die Capronsäure bildet sich bei der Oxydation der Albuminate durch Braunstein und Schwefelsäure, so wie auch wahrscheinlich bei der Fäulniss derselben, bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure, und jener des Oenanthaldehyds und der Oenanthylsäure. Sie wird endlich auch bei der Einwirkung von Kali auf Cyanamyl erzeugt, was eine vortheilhafte Methode ihrer Darstellung ist.



Das Cyanamyl ist nämlich als das Nitril der Capronsäure, als Capronitril, d. h. als capronsaures Ammoniumoxyd minus 4 Aeq. Wasser zu betrachten. Indem daher das Cyanamyl bei der Behandlung mit Kali 4 Aeq. HO aufnimmt, verwandelt es sich wieder in Capronsäure und Ammoniak, oder capronsaures Ammoniumoxyd.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass die aus Cyanamyl oder Capronitril dargestellte Capronsäure die Polarisationsenebene des Lichtes nach rechts dreht, während die aus Cocosnussöl dargestellte optisch unwirksam ist.

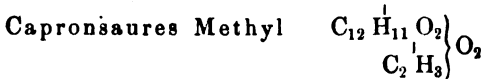
Capronsaure Salze.

Die Capronsäure bildet Salze von der allgemeinen Formel: $C_{12}H_{11}O_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ M \end{matrix} \right\}$, welche der Säure ähnlich schmecken und riechen, und meist in Wasser löslich und krystallisirbar sind. Das Barytsalz krystallisirt in langen büschelförmig vereinigten seidenglänzenden Nadeln, das Silbersalz in grossen Blättern.

Capronsaure Salze.

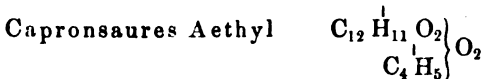
Zusammengesetzte Aether des Capronyls.

Ester des Capronyls.



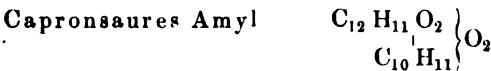
Capronsaures Methyl, Aethyl und Amyl.

Bei 150° C. siedende Flüssigkeit, leichter als Wasser.



Dem Buttersäureäther ähnlich riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und bei 162° C. siedend.

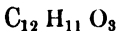
Diese beiden Esterarten werden durch Destillation von Capronsäure oder capronsauren Salzen mit Methyl- und Aethylalkohol und Schwefelsäure gewonnen.



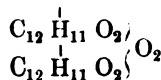
Farblose, bei 211° C. siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Wird als secundäres Zersetzungs- und Nebenproduct beim Kochen des Cyanamyls mit Kali erhalten.

Capronsäure-Anhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



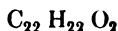
Wird analog den übrigen Anhydriden aus capronsaurem Natron und Phosphoroxchlorid dargestellt, und ist eine vollkommen neutrale, nach Cocosnussöl riechende Flüssigkeit, die auf Wasser schwimmt, sich damit aber sehr bald in Capronsäure verwandelt, und daher sauer wird.

Capronsaure-Anhydrid.

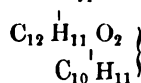
Capron.

Syn. Capronyl-Keton, Capronyl-Amylür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



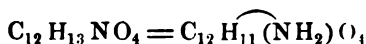
Capron. Farblose ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, leichter, als Wasser und darin unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, und bei 165° C. siedend. Von concentrirter Schwefelsäure wird es schon in der Kälte zersetzt.

Wird bei der trocknen Destillation des capronsauren Baryts erhalten. Wahrscheinlich bildet sich dabei auch Capronal (Capronylaldehyd).

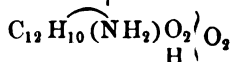
Capronylamidosäure.

Syn. Amidocapronsäure, Capronaminsäure. Leucin.

Nach der Radicaltheorie:

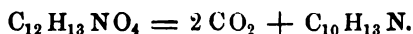


Nach der Typentheorie:

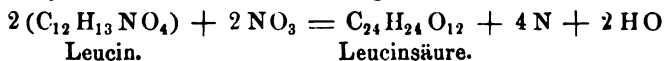


Leucin.

Perlmutterglänzende schneeweiße Blättchen und Schüppchen, welche sich fettig anfühlen, und geschmack- und geruchlos sind. Unter dem Mikroskop erscheint das Leucin unter der Form feiner concentrisch gruppirter, zuweilen kugelige Massen darstellender Nadeln. Bis auf 170° C. erhitzt sublimirt das Leucin, und gibt bei der trocknen Destillation Amylamin:



Das Leucin ist in Wasser löslich, unlöslich aber in kaltem Alkohol und Aether. In kochendem Alkohol und Weingeist löst es sich auf, fällt aber beim Erkalten der Flüssigkeit grösstentheils wieder heraus. Das Leucin ist leichter als Wasser, und seine Lösungen sind vollkommen neutral. Bei der Behandlung mit salpetriger Säure liefert das Leucin die der Glycin- und Milchsäure homologe Leucinsäure:



Mit Kalihydrat erhitzt, verwandelt es sich in valeriansaures Kali. mit Bleisuperoxyd liefert es Butyraldehyd und Valeronitril.

Das Leucin verbindet sich wie die Amidosäuren überhaupt mit Säuren und mit Basen.

Die Verbindungen mit Säuren sind in Wasser löslich und krystallisirbar, die salzsaure Verbindung gibt mit Platinchlorid ein Platindoppelsalz.

gibt bei der trocknen Destillation Amylamin:

mit salpetriger Säure Leucinsäure:

verbindet sich mit Säuren und mit Metalloxyden.

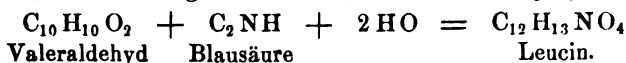
Von den Verbindungen mit Basen sind die Kupfer-, die Quecksilber- und die Bleiverbindung dargestellt.

Vorkommen und Bildung. Das Leucin ist ein für die Thierphysiologie sehr wichtiger Körper. Es findet sich nämlich im Thierorganismus sehr verbreitet als Bestandtheil der meisten parenchymatösen Drüsen-säfte; namentlich wurde es in der Leber, Milz, der Bauchspeicheldrüse (hier neben Amidovaleriansäure), den Nieren, der Thymusdrüse, den Lungen, dem Gehirn, ferner im Harn, dagegen nicht im Blute und im Muskelsafte gefunden. Es ist sein Vorkommen an den Heerden des Stoffwechsels um so bemerkenswerther, als es auch künstlich aus den Albuminaten, den Hauptbestandtheilen des Blutes und der Gewebe, durch Behandlung derselben mit Alkalien, mit Säuren, und bei ihrer Fäulniss gebildet wird. Dadurch wird es wahrscheinlich, dass das Leucin eines der Producte der regressiven Stoffmetamorphose des Thierorganismus sei.

Vorkommen und Bildung. Ist im Thierkörper sehr verbreitet.

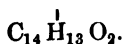
Auch auf synthetischem Wege kann das Leucin dargestellt werden; durch Erhitzen nämlich von Valeraldehyd-Ammoniak mit Salzsäure und Blausäure, sonach analog dem Alanin, oder der Amidopropionsäure:

Künstliche Darstellung desselben.



Wäre die Nitrocapronsäure dargestellt, so müsste man aus ihr durch Schwefelwasserstoff, und aus der Monochlorcapronsäure durch Ammoniak Leucin darstellen können. Im Thierorganismus und bei der Zersetzung der Albuminate, wird das Leucin häufig von Tyrosin begleitet, welches wir weiter unten besprechen werden.

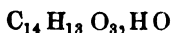
O e n a n t h y l



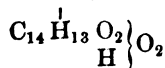
Von diesem Säureradicale, dessen correspondirendes Alkoholradical fehlt, ist der Aldehyd, die Säure, das Anhydrid und das Amid dargestellt.

Oenanthylsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, aromatisch riechende ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, darauf schwimmend, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Siedet bei $212^{\circ}C$., wobei aber ein Theil bereits zersetzt wird. Auch in Salpetersäure ist die Oenanthylsäure in der Kälte ohne Zersetzung löslich.

Oenanthylsäure.

Die Oenanthylsäure erhält man durch Oxydation des Oenanthalde-

hyds, des Ricinusöls, der Oelsäure, des Wachses, und verschiedener Fette mittelst Salpetersäure.

Oenan-
thylsaure
Salze.

Die önanthylsauren Salze verhalten sich im Allgemeinen denen der anderen flüchtigen fetten Säuren ähnlich; die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, die der alkalischen Erden schwer löslich, die der anderen Metalloxyde sind unlöslich in Wasser, aber einige davon löslich in Alkohol. Die trockenen Salze werden von Wasser schwierig benetzt. Von den zusammengesetzten Aethern des Oenanthyls ist der

Oenan-
thylsaures
Aethyl.

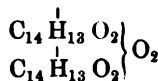
Oenanthsäure-Aethyläther: $\left. \begin{array}{l} C_{14} H_{13} O_2 \\ C_4 H_5 \end{array} \right\} O_2$, zu erwähnen, den man erhält, indem man Chlorwasserstoffgas durch eine alkoholische Lösung von Oenanthylsäure leitet, die Flüssigkeit mit kohlen saurem Kali neutralisirt, und dann destillirt. Das önanthylsaure Aethyl ist eine angenehm riechende, in der Kälte zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit.

Oenanthylsäure-Anhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



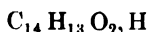
Oenan-
thylsaures
Anhydrid.

Wird wie die Anhydride der ganzen Reihe durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf önanthylsaures Natron als eine ölige, in der Kälte nach ranziger Butter, beim Erwärmen aromatisch riechende Flüssigkeit erhalten.

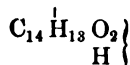
Oenanthylwasserstoff.

Syn. Oenanthaldehyd, Oenanthal, Oenanthol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



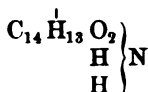
Oenan-
thaldehyd.

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,827 specif. Gew., aromatischem Geruch, anfangs süßlichem, hinterher scharfem Geschmack. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich; in der Kälte erstarrt das Oenanthal krystallinisch und siedet bei 156° C. An der Luft verwandelt es sich unter Sauerstoffaufnahme in Oenanthylsäure; dieselbe Veränderung erleidet es durch oxydirende Agentien. Aus Silberoxydlösungen scheidet es beim Erwärmen metallisches Silber aus. Mit Ammoniak, so wie mit sauren schwefligsauren Alkalien bildet es krystallisirende Doppelverbindungen.

Der Oenanthaldehyd wird neben anderen Producten bei der trockenen Destillation des Ricinusöls erhalten.

Zur Reindarstellung desselben wird das saure schwefligsaure Oenanthal-Natron dargestellt und durch kohlen saures Natron zersetzt.

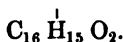
Oenanthylamid.



Erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf Oenanthylsäureanhydrid in perlmutterglänzenden, in siedendem Wasser löslichen Blättchen, die bei 95° C. schmelzen, und in höherer Temperatur sublimiren. Oenanthylamid.

C a p r i c y l.

Syn. Capryl.



Von den Verbindungen dieses Radicals erwähnen wir folgende:

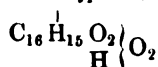
Capricylsäure.

Syn. Caprylsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Dickliche, nach Schweiss riechende Flüssigkeit, bei — 3° in Nadeln erstarrend, bei + 5° C. schmelzend, bei 238° C. siedend. In Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Die Caprylsäure ist ein Bestandtheil ranziger Fette, der Butter, des Cocosnussöls, des Runkelrübenfuselöls, des Käses, und wird durch Oxydation der Oelsäure und vieler Fette mittelst Salpetersäure ebenfalls erhalten.

Die caprylsauren Salze sind im Allgemeinen schwerer löslich als die der vorhergehenden Säuren. Nur die mit alkalischer Basis sind leicht löslich in Wasser. Caprylsäure Salze.

Der caprylsaure Baryt krystallisirt in feinen fettglänzenden Schüppchen. Sie bedürfen 50 Thle. kochendes Wasser zur Lösung.

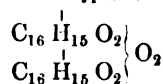
Von den zusammengesetzten Aethern des Capricyls sind das caprylsaure Methyl und Aethyl dargestellt. Das caprylsaure Aethyl hat einen lieblichen Geruch nach Ananas. und Aetherarten.

Caprylsäure-Anhydrid

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Caprylsäure-
Anhydrid.

wird durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf caprylsauren Baryt erhalten. — Oelige, widerlich riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, bei 280° C. unter theilweiser Zersetzung siedend, bei starker Abkühlung fest werdend. Mit Wasser kann dieses Anhydrid gekocht werden, ohne in Caprylsäure überzugehen, an feuchter Luft dagegen oder in Berührung mit Alkalien findet dieser Uebergang statt.

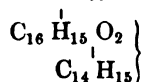
Caprylon

Syn. Capricylketon

Nach der Radicaltheorie:

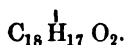


Nach der Typentheorie:



Caprylon. wird durch trockene Destillation des caprylsauren Baryts mit Kalkhydrat erhalten. Feste, wachsähnliche, krystallinische Masse, geschmack- und nahezu geruchlos. Unlöslich in Wasser, darauf schwimmend, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 40° C., erstarrt bei 38° C. in Krystallblättern und siedet bei 178° C.

P e l a r g y l .

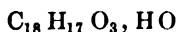


Auch von diesem Radical sind nur wenige Verbindungen dargestellt, nämlich:

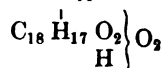
P e l a r g y l s ä u r e . .

Syn. Pelargonsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Pelargonsäure.

Oelartige Flüssigkeit, in der Kälte krystallinisch erstarrend, und bei 260° C. siedend. In Wasser ist die Pelargonsäure so gut wie unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether.

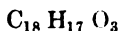
Die Salze und Aether der Pelargonsäure sind noch wenig studirt, von ersteren sind nur die der Alkalien in Wasser löslich.

Die Pelargonsäure ist in den Blättern von *Pelargonium roseum*, einer unter dem Namen „rosenduftender Kranichschnabel“ bekannten Pflanze aus der Familie der Geraniaceae enthalten, und entsteht durch Oxydation der Oelsäure und vieler Fette mit Salpetersäure.

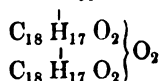
Auch bei der Behandlung des Rautenöls mit Salpetersäure tritt sie neben Caprinsäure auf.

Pelargonsäure-Anhydrid

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



wird wie die übrigen Anhydride der Reihe dargestellt, und verhält sich dem Caprylsäure-Anhydrid sehr ähnlich.

Pelargon-
säure-
Anhydrid.

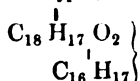
Pelargon

Syn. Pelargyl-Keton

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

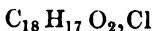


wird bei der trockenen Destillation des pelargonsauren Baryts als kry- stallinische Masse erhalten, welche aus Aether umkrystallisirt, grosse glänzende Krystallblätter darstellt.

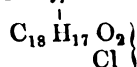
Pelargon-

Pelargylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



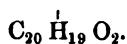
Nach der Typentheorie:



An der Luft rauchende und stechend riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, bei 220° C. siedend, und mit Alkohol in pelargonsaures Aethyl sich verwandelnd. Wird durch Behandlung von Pelargonsäure mit Phosphorchlorid erhalten.

Pelargyl-
chlorür.

C a p r i n y l.

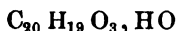


Von den Verbindungen dieses Radicals sind bis jetzt nur wenige dargestellt, nämlich:

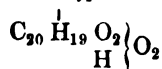
Caprinylsäure.

Syn. Caprinsäure, Butylsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Caprin-
säure.

Die Caprinsäure ist eine weisse krystallinische Masse von schwachem Schweiss- oder Bocksgesuch, die bei 27° C. schmilzt, sich mit Wasserdämpfen bei der Destillation in wenig erheblicher Menge verflüchtigt, für sich aber erst bei 267° C. unter theilweiser Zersetzung destillirt. Die Caprinsäure ist in Wasser schwer löslich, schwimmt auf demselben, leicht löslich in Alkohol und Aether, und bildet mit Basen die

Caprinsauren Salze. Von diesen sind nur die mit Alkalien in Wasser leicht löslich. Der caprinsaure Baryt krystallisirt in feinen fettglänzenden Nadeln oder Schüppchen, und löst sich in kochendem Wasser und Alkohol.

Vorkom-
men und
Bildung.

Vorkommen und Bildung. Die Caprinsäure ist ein Bestandtheil der Butter der Kuh- und Ziegenmilch, des Cocosnussöls, des Leberthrans, des Fuselöls der schottischen Branntweimbrennereien, und des Fuselöls des aus Rübenmelasse gewonnenen Branntweins. Sie bildet sich bei der Behandlung des Rautenöls, der Oelsäure und der Choleinsäure mit Salpetersäure.

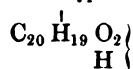
Caprinylwasserstoff.

Syn. Caprinaldehyd, Caprinaldehyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Caprin-
aldehyd.

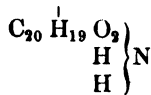
Dieser Aldehyd bildet nach den Untersuchungen mehrerer Chemiker den Hauptbestandtheil des flüchtigen Rautenöls, welches durch Destillation der Gartenraute: *Ruta graveolens*, mit Wasser erhalten wird.

Das gereinigte Rautenöl ist eine widrig nach Rauten riechende ölige Flüssigkeit von 0,83 specif. Gewicht. Bei $-2^{\circ}C$. krystallisirt es in glänzenden Blättchen, und bei $228^{\circ}C$. siedet es. Rautenöl.
Oleum
rutae.

Es verhält sich wie der Aldehyd der Caprinsäure. Mit Ammoniak und doppelt schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen, durch verdünnte Salpetersäure wird es in Caprinsäure verwandelt. Bei Anwendung concentrirterer Salpetersäure treten neben der Caprinsäure auch noch Pelargonsäure und niedrigere Glieder der homologen Säurereihe auf. Aus Silberlösungen scheidet das Rautenöl metallisches Silber als Spiegel aus.

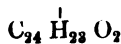
Nach neueren Untersuchungen ist es wieder in Frage gestellt, ob das Rautenöl wirklich Caprinaldehyd enthalte, es soll vielmehr das Aldehyd $C_{22}H_{22}O_2$, die Wasserstoffverbindung des bisher noch fehlenden Säureradicals $C_{22}H_{21}O_2$ enthalten, neben diesem aber eine geringe Menge des Laurinaldehyds: $C_{24}H_{24}O_2$.

Caprinamid



wird durch Einwirkung von Ammoniak auf caprinsaures Aethyl in silberglänzenden, unter $100^{\circ}C$. schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen Blättchen erhalten. Caprin-
amid.

L a u r y l

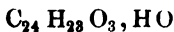


ist das Radical der Laurinsäure.

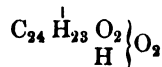
Laurylsäure.

Syn. Laurinsäure, Laurostearinsäure.

Nach der Radicaltheorie :



Nach der Typentheorie:



Die Laurinsäure ist das erste Glied aus der Reihe der festen fetten Säuren, oder eigentlichen Fettsäuren, deren allgemeine Charaktere bereits S. 199 aufgezählt sind. Laurin-
säure.

Die Laurin- oder Laurostearinsäure bildet schuppig krystallinische

Massen, oder aus Alkohol krystallisirt, spiessige, nadelförmige Krystalle. Sie schmilzt bei 43,6° C., ist geschmack- und geruchlos, leichter als Wasser, unlöslich darin, löslich aber in Alkohol und Aether.

Ihre Salze sind mit Ausnahme der mit alkalischer Basis in Wasser unlöslich, in Alkohol aber zum Theil löslich.

Das laurinsaure Aethyl:
$$\left. \begin{array}{l} C_{24} \overset{1}{H}_{23} O_2 \\ C_4 H_5 \end{array} \right\} O_2, \text{ welches man erhält,}$$

indem man durch die alkoholische Lösung der Laurinsäure Chlorwasserstoffgas leitet, und hierauf den Aether mit Wasser fällt, ist ein dickliches, angenehm obstartig riechendes Oel, bei 269° C. siedend.

Vorkommen.

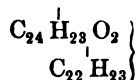
Die Laurinsäure ist als Glycerid ein Bestandtheil des Fettes verschiedener Lorbeerarten: Laurostearin, namentlich der Früchte der Lorbeeren, ferner der Pichurimbohnen, *Fabae Pichurim minores* (von *Ocotea pichury minor Mart.*), daher der Name Pichurimtalgsäure für Laurinsäure, — des Cocosnussöls und des Wallraths.

Lauron.

Nach der Radicaltheorie:



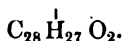
Nach der Typentheorie:



Lauron.

Wird durch trockene Destillation des laurinsauren Kalks in Gestalt von glänzenden, bei 66° C. schmelzenden, in Weingeist löslichen Blättchen erhalten.

M y r i s t y l.

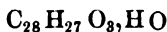


Von diesem Radical sind die Säure, das Anhydrid und das Keton bekannt.

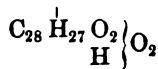
Myristylsäure.

Syn. Myristinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Myristinsäure.

Schneeweisse, krystallinische, bei 48° — 49° C. schmelzende Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation geht ein Theil der Säure unzersetzt über.

Von den Salzen der Myristinsäure gilt das von den laurinsäuren

Salzen Gesagte. Der Myristinsäure-Aethyläther: $C_{28}H_{27}O_2 \left. \vphantom{C_{28}H_{27}O_2} \right\} O_2$
 $C_4H_5 \left. \vphantom{C_4H_5} \right\}$

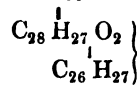
auf analoge Weise wie das laurinsäure Aethyl erhalten, krystallisirt aus Alkohol in grossen, harten Krystallen, die leicht schmelzbar sind. Die Myristinsäure ist als Glycerid ein Bestandtheil des Fettes der Früchte von *Myristica moschata*, der Muskatbutter, ausserdem ist sie im Wallrath, im Cocosnussöl und im Fett der Insectengattung *Coccus* enthalten. Auch ein Bestandtheil der Kuhbutter wäre sie nach Einigen.

Myriston.

Nach der Radicaltheorie:



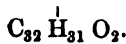
Nach der Typentheorie:



Wird aus myristinsäurem Kalk bei der trockenen Destillation desselben Myriston. in glänzenden, bei 75° C. schmelzenden, geruchlosen Blättchen erhalten.

Das Anhydrid der Myristinsäure wird in ähnlicher Weise wie die Anhydride überhaupt dargestellt. Seine Eigenschaften weichen von denen der Säure wenig ab.

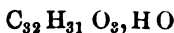
Palmityl.



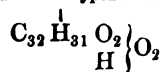
Von diesem Radicale sind die Säure, der Aldehyd und das Keton bekannt.

Palmitinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Die Palmitinsäure stellt schöne weisse, büschelförmig vereinigte, sich fettig anfühlende, geruch- und geschmacklose Nadeln dar, schmilzt bei 62° C., und erstarrt beim Erkalten in der Form zusammengeschütteter, krystallinischer Schuppen. In Wasser, auf dem sie schwimmt, ist sie unlöslich, löslich dagegen in kochendem Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren deutlich sauer. Bei vorsichtigem Erhitzen können kleine Quantitäten unzersetzt verflüchtigt werden.

Die Salze der Palmitinsäure gleichen denen der übrigen Fettsäuren. Die palmitinsäuren Alkalien sind in Wasser löslich, werden aber

256 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

durch einen Ueberschuss von Wasser in Alkali und sich ausscheidende saure Salze zerlegt. Auch durch Kochsalz werden die palmitinsäuren Alkalien aus der Lösung ausgeschieden.

Von den Aethern der Palmitinsäure ist das palmitinsäure Aethyl, Amyl und Cetyl dargestellt. Das palmitinsäure Cetyl, Pal-

Palmitin-
säure-
Cetyl-
äther
ist der
Hauptbe-
standtheil
des Wall-
rathes.

mitinsäure-Cetyläther: $C_{32} \overset{1}{H}_{31} O_2 \left. \vphantom{C_{32} \overset{1}{H}_{31} O_2} \right\} O_2$, ist der Hauptbestandtheil

des Wallrathes, *Sperma Ceti*, aus dem er durch wiederholtes Umkrystallisiren des käuflichen Wallraths rein erhalten werden kann. Auch im Fett der Delphine soll er vorkommen. Der Palmitinsäure-Cetyläther, auch wohl Cetin genannt, stellt weisse, glänzende, geruch- und geschmacklose Blättchen dar, die bei 53° C. schmelzen. In Wasser ist er unlöslich, löslich in kochendem Alkohol, in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen. Bei vorsichtigem Erhitzen und Luftabschluss kann er unzeretzt destillirt werden. Weingeistiges Kali zerlegt ihn leicht in palmitinsäures Kali und Cetylalkohol.

Vorkom-
men der
Palmitin-
säure.

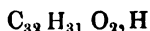
Vorkommen der Palmitinsäure. Als Glycerid ist die Palmitinsäure ein Bestandtheil fast aller Fette, und namentlich ein vorwiegender Bestandtheil der festweichen, salbenartigen und überhaupt der thierischen Fette, so des Menschen- und Schweinefettes, der Kuhbutter, des Hammeltalgs u. s. w., als freie Palmitinsäure ist sie in altem Palmöl, dem pomeranzengelben, butterartigen Fett aus den grünen Schalen von *Avoira Elais* oder *Elais Guianensis* aufgefunden, als Palmitinsäure-Cetyläther bildet sie den Hauptbestandtheil des Wallraths, und als Palmitinsäure-Myricyläther den Hauptbestandtheil des Bienenwachses. Aus dem Cetylalkohol, dessen correspondirende Säure sie ist, wird sie durch Erhitzen mit Natronkalk, aus der Oelsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten.

Die in älteren Lehrbüchern als Cetyl- oder Cetinsäure aufgeführte Säure ist mit der Palmitinsäure identisch, die Margarinsäure aber als ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure erkannt.

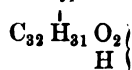
Palmitylwasserstoff.

Syn. Palmitylaldehyd.

Nach der Radicaltheorie :



Nach der Typentheorie :



Palmityl-
aldehyd.

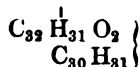
Weisse, bei 52° C. schmelzende, bei 50° C. wieder erstarrende, geschmack- und geruchlose, krystallinische Masse. Wird durch Behandlung des Cetylalkohols mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure dargestellt.

Palmiton.

Nach der Radicaltheorie:

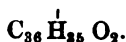


Nach der Typentheorie:



Kleine farblose Blättchen, in Weingeist löslich. Wird wie die übrigen Ketone durch trockene Destillation des palmitinsäuren Kalks dargestellt. Palmiton

S t e a r y l.



Von den Verbindungen dieses Säureradicals kennt man bis jetzt genauer nur die

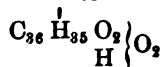
Stearylsäure.

Syn. Stearinsäure, Talgsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Die Stearinsäure stellt eine farblose, glänzende, geschmack- und geruchlose, krystallinische Masse, oder aus heissem Alkohol krystallisirt, silberglänzende, weisse Blättchen und Schuppen dar. Die Stearinsäure schmilzt bei $69,2^\circ C$. und erstarrt zu einer wachsartigen krystallinischen Masse. Sie ist unlöslich in Wasser, leichter wie dieses, löslich in Alkohol und Aether, und röthet in ihren Lösungen Lackmus stark. Kleine Mengen davon können bei Luftabschluss unzersetzt destillirt werden. Stearin-
säure.

Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Stearinsäure in Palmitinsäure, Palmiton und einen öligen Kohlenwasserstoff. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie in mehrere niedrigere Glieder der homologen Säurereihe verwandelt. Bei der Destillation mit Kalk gibt sie das wenig studirte Stearon.

Von den stearinsäuren Salzen sind nur die stearinsäuren Alkalien in Wasser löslich, die Lösungen schäumen, und werden durch viel Wasser in sich ausscheidende saure Salze und in gelöst bleibendes freies Alkali zerlegt. Auch in Weingeist sind die Alkalisalze löslich. Gegen Kochsalz verhalten sich die wässrigen Lösungen wie die der palmitinsäuren Alkalien. Die stearinsäuren Alkalien sind Hauptbestandtheile unserer Seifen, von denen weiter unten ausführlicher die Rede sein wird. Stearin-
saure
Salze.

Die Aether der Stearinsäure werden so wie die der Palmitinsäure Aether der
Stearin-
säure

säure dargestellt. Es sind feste krystallinische, leicht schmelzbare Substanzen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Vorkommen der Stearinsäure. Als Glycerid kommt die Stearinsäure in den meisten Fetten vor, namentlich aber fehlt sie in keinem thierischen Fette, und macht sogar den vorwiegenden Bestandtheil der Talgarten der Pflanzenfresser, insbesondere des Hammelstalgs aus: daher der Name Talgsäure. Je reicher ein Fett an Talgsäure, desto fester ist es, und je mehr darin die Talgsäure gegenüber der Palmitinsäure und Oelsäure zurücktritt, desto weicher oder flüssiger ist es.

Anwendung zu den Stearinkerzen.

Die Stearinsäure wird technisch angewandt. Unsere Stearinkerzen bestehen aus Stearinsäure, und es gründet sich ihre Anwendung zu Kerzen darauf, dass sie ein Material darstellt, welches alle Vorzüge des Wachses bei viel niedrigerem Preise in sich vereinigt.

Stearinkerzenfabrikation.

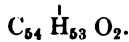
In den Stearinkerzen-Fabriken wird die Stearinsäure im Grossen aus Hammelstalg dargestellt. Zu diesem Behufe werden Hammelstalg oder harte Talgsorten überhaupt mit Kalkmilch verseift, die erhaltene Kalkseife: die Kalksalze der im Talg enthaltenen fetten Säuren, mit Schwefelsäure zersetzt, und die so abgeschiedenen Säuren, ein Gemenge von Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, eine gelbe halb feste Masse darstellend, unter die hydraulische Presse zwischen erwärmte Platten gebracht, um die flüssige Oelsäure zu entfernen. Die ausgepresste Masse: im Wesentlichen ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure mit Vorwiegen der ersteren, wird mit Wachs versetzt umgeschmolzen und stellt nun das zur Kerzenfabrikation geeignete Material dar. Es wird geschmolzen in die Kerzenformen gegossen. Den Glanz gibt man den Kerzen durch Ueberfahren mit einem in Weingeist getauchten Lappen. Bevor man der Stearinmasse einen Zusatz von Wachs gab, hat man, um den gleichen Zweck zu erreichen, nämlich zu verhindern, dass die Masse nach dem Schmelzen grob krystallinisch erstarre, etwas Arsenik zugesetzt, ein Umstand, der in sanitäts-polizeilicher Hinsicht erwähnenswerth ist.

Die Margarinsäure der älteren Lehrbücher ist ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure. Derartige Gemenge haben einen niedrigeren Schmelzpunkt wie die Stearinsäure, ja unter Umständen liegt der Schmelzpunkt selbst unter dem der Palmitinsäure. Bekanntlich findet bei den Metalllegirungen etwas Aehnliches statt.

Bassiu- und Stearophansäure sind mit der Stearinsäure identisch.

Die aus dem Bassiaöl, dem durch Auspressen gewonnenen Oele der Samen von *Bassia latifolia*, eines am Himalaya wachsenden Baumes, dargestellte Bassinsäure, so wie die aus den Kokkelskörnern dargestellte Stearophansäure sind mit der Stearinsäure identisch.

C e r o t y l

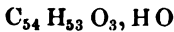


Ist das Radical der

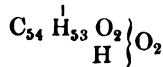
Cerotylsäure.

Syn. Cerotinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



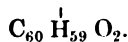
Nach der Typentheorie:



Weisse, wachsartige, krystallinische, bei 78° C. schmelzende Masse, bei Luftabschluss und vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung destillirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol und in Aether. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich in feinen Körnern aus. Von den Salzen und Estern dieser Säure gilt alles von den entsprechenden Verbindungen der Stearinsäure Gesagte. Cerotinsäure

Diese Säure im freien Zustande macht den in Weingeist löslichen Theil des Bienenwachses aus, und ist in Verbindung mit Ceryl als Cerotinsäure-Ceryläther ein Bestandtheil des chinesischen Wachses. Aus dem Cerotylalkohol erhält man sie durch Erhitzen mit Natronkalk: $C_{54}H_{56}O_2 + KO, HO = C_{54}H_{53}O_3, KO + 4H$. ist ein Bestandtheil des Bienenwachses.

M e l i s s y l

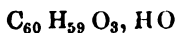


Das letzte Glied der Reihe ist das Radical der

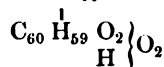
Melissylsäure.

Syn. Melissinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Die Melissinsäure erhält man durch Erhitzen des Myricylalkohols mit Natronkalk. Letzterer aber wird aus dem Bienenwachs gewonnen, in welchem er nicht als solcher enthalten ist. Das Bienenwachs enthält namentlich unter anderen Bestandtheilen Palmitinsäure-Myricyl-

äther, der durch Kali in palmitinsaures Kali und Myricylalkohol übergeführt wird. Dieser mit Natronkalk erhitzt, geht in Melissinsäure über.

Die Melissinsäure gleicht der Cerotinsäure, hat aber einen höheren Schmelzpunkt. Sie schmilzt nämlich bei 88° C.

Ausser diesen Säuren sind noch einige andere Glieder der Reihe dargestellt, aber noch wenig studirt, so die Arachinsäure aus dem Fett der Erdnuss: *Arachis hypogaea*, und die Behensäure aus dem Behenöl, welches durch Auspressen der Behennüsse, der Samen der *Moringa nux Behen* gewonnen wird. Die Formel der Arachinsäure ist: $C_{40} H_{40} O_4$, die der Behensäure $C_{44} H_{44} O_4$.

Allgemeiner Weg zur Trennung der fetten Säuren.

Die festen fetten Säuren kommen in den Fetten nie einzeln, sondern immer mehrere gleichzeitig gemengt vor. Wegen der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften ist es schwierig, sie von einander zu trennen und rein darzustellen. Ein Weg ihrer Trennung besteht darin, die betreffenden Fette mit Kali zu verseifen, d. h. die Säuren an Kali zu binden, und die Kalisalze durch Chlorwasserstoffsäure zu zerlegen. Die gefälltten Säuren werden in Alkohol gelöst und daraus umkrystallisirt. Dabei scheiden sich als die schwerer löslichen die Säuren mit dem grössten Kohlenstoffgehalt immer zuerst aus, die Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt dagegen später. Man fährt mit dem Umkrystallisiren fort, bis die Säuren einen constanten Schmelzpunkt zeigen.

Methode der partiellen Fällung.

Eine andere Methode ist die der partiellen Fällung. Die Säuren werden in Alkohol gelöst, Ammoniak bis zur Neutralisation zugesetzt, und nun ein Theil der Säuren durch eine alkoholische Lösung von essigsaurer Bittererde gefällt. Hierbei scheiden sich zuerst die Säuren von höchstem Kohlenstoffgehalt ab. Man filtrirt, fällt das Filtrat abermals mit essigsaurer Bittererde, und erhält so einen Niederschlag, welcher die Säuren von niedererem Aequivalent enthält. Diese Niederschläge löst man auf, fällt sie wieder partiell, und erhält so immer reineres Material, welches man endlich in Gestalt einer Reihe von Niederschlägen getrennt durch Salzsäure zerlegt, und die abgeschiedenen Säuren schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkte reinigt.

Die Verbindungen der Alkoholradicale $C_n H_n + 1$ und der correspondirenden Säureradical $C_n H_n - 1 O_2$ bilden die vollständigsten heterologen und homologen Reihen der organischen Chemie.

Nachstehendes Schema soll nicht nur dies anschaulich machen, sondern auch den Werth der Ordnungen der Verbindungen nach solchen Reihen erläutern. Es soll dazu dienen, den Zusammenhang der einer heterologen und einer homologen Reihe angehörenden Substanzen übersichtlich zu machen und gleichzeitig zeigen, wie gerade durch diese Anordnung es möglich wird, nicht nur allein die Existenz bisher noch gar

nicht aufgefundenen Verbindungen vorherzusagen, sondern wegen der Regelmässigkeiten der Löslichkeitsverhältnisse, der chemischen Charaktere, der Siede- und Schmelzpunkte der Glieder homologer Reihen, sogar die Eigenschaften solcher noch zu entdeckenden Verbindungen im Allgemeinen zu bezeichnen. Wir nehmen in dieses Schema übrigens nur die Hauptglieder der heterologen Reihen auf. Die in einer Horizontalen liegenden Stoffe bilden die heterologen, die vertical unter einander stehenden die homologen Reihen, die Lücken sind überall angedeutet.

Alkoholradicale.	Alkohol	Aether	Chlorür	Hydrür	Sulfür	Mercaptan	Aminbasen
Methylreihe	$C_2 H_4 O_2$	$C_3 H_6 O_2$	$C_2 H_3 Cl$	$C_2 H_4$	$C_4 H_6 S_2$	$C_3 H_4 S_2$	$C_2 H_5 N$
Aethylreihe	$C_4 H_8 O_2$	$C_8 H_{10} O_2$	$C_4 H_5 Cl$	$C_4 H_8$	$C_8 H_{10} S_2$	$C_4 H_6 S_2$	$C_4 H_7 N$
Propylreihe	$C_6 H_{10} O_2$	—	$C_5 H_7 Cl$	—	—	—	$C_6 H_9 N$
Butylreihe	$C_8 H_{10} O_2$	$C_{16} H_{18} O_2$	$C_8 H_9 Cl$	$C_8 H_{10}$	—	$C_8 H_{10} S_2$	$C_8 H_{11} N$
Amylreihe	$C_{10} H_{12} O_2$	$C_{20} H_{22} O_2$	$C_{10} H_{11} Cl$	$C_{10} H_{12}$	$C_{20} H_{22} S_2$	$C_{10} H_{12} S_2$	$C_{10} H_{13} N$
Caproylreihe	$C_{12} H_{14} O_2$	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
Caprylreihe	$C_{16} H_{18} O_2$	$C_{32} H_{34} O_2$	$C_{16} H_{17} Cl$	—	$C_{32} H_{34} S_2$	—	$C_{16} H_{19} N$
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
Cetylreihe	$C_{32} H_{34} O_2$	$C_{64} H_{66} O_2$	$C_{32} H_{33} Cl$	—	$C_{64} H_{66} S_2$	$C_{32} H_{34} S_2$	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
Cerylreihe	$C_{34} H_{36} O_2$	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
Myricylreihe	$C_{60} H_{62} O_2$	—	—	—	—	—	—

Ätherradikale	Aldehyd	Säure	Keton	Chlorür	Amid	Amidosäure
Ämylreihe	—	$C_2 H_2 O_4$	—	—	—	—
Ätylreihe	$C_4 H_4 O_2$	$C_4 H_4 O_4$	$C_6 H_6 O_2$	$C_4 H_3 O_2 Cl$	$C_4 H_5 N O_2$	$C_4 H_5 N O_4$
Propionylreihe	$C_6 H_6 O_2$	$C_6 H_6 O_4$	$C_{10} H_{10} O_2$	—	$C_6 H_7 N O_2$	$C_6 H_7 N O_4$
Butyrylreihe	$C_8 H_8 O_2$	$C_8 H_8 O_4$	$C_{14} H_{14} O_2$	$C_8 H_7 O_2 Cl$	$C_8 H_9 N O_2$	—
Pentylreihe	$C_{10} H_{10} O_2$	$C_{10} H_{10} O_4$	$C_{18} H_{18} O_2$	$C_{10} H_9 O_2 Cl$	$C_{10} H_{11} N O_2$	$C_{10} H_{11} N O_4 ?$
Hexonylreihe	—	$C_{12} H_{12} O_4$	$C_{22} H_{22} O_2$	—	—	$C_{12} H_{13} N O_4$
Heptanthyreihe	$C_{14} H_{14} O_2$	$C_{14} H_{14} O_4$	—	—	$C_{14} H_{15} N O_2$	—
Octylreihe	—	$C_{16} H_{16} O_4$	$C_{30} H_{30} O_2$	—	—	—
Nonylreihe	—	$C_{18} H_{18} O_4$	$C_{34} H_{34} O_2$	$C_{18} H_{17} O_2 Cl$	—	—
Decylreihe	$C_{20} H_{20} O_2$	$C_{20} H_{20} O_4$	—	—	$C_{20} H_{21} N O_2$	—
—	—	—	—	—	—	—
Dodecylreihe	—	$C_{24} H_{24} O_4$	$C_{46} H_{46} O_2$	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
Myristylreihe	—	$C_{28} H_{28} O_4$	$C_{54} H_{54} O_2$	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
Palmitylreihe	$C_{32} H_{32} O_2$	$C_{32} H_{32} O_4$	$C_{62} H_{62} O_2$	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
Stearylreihe	—	$C_{36} H_{36} O_4$	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
Arachylreihe	—	$C_{40} H_{40} O_4$	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
Behenylreihe	—	$C_{44} H_{44} O_4$	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
Cerotylreihe	—	$C_{54} H_{54} O_4$	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
Melissylreihe	—	$C_{60} H_{60} O_4$	—	—	—	—

Wachsarten.

Wachsarten.

Unter Wachs versteht man verschiedene, theils dem Thier- und theils dem Pflanzenreich entstammende Substanzen, welche theils Gemenge von Alkoholen und zusammengesetzten Aetherarten der höheren Glieder der festen eigentlichen Fettsäuren sind, theils aber auch freie fette Säuren enthalten. In ihrem allgemeinen Verhalten nähern sie sich den weiter unten abzuhandelnden Fetten, unterscheiden sich davon aber in ihrem chemischen Charakter wesentlich.

Allgemeine Eigenschaften.

Ihre allgemeinen Eigenschaften sind folgende: Feste oder festweiche, zum Theil ungefärbte, zum Theil gefärbte Materien, brüchig in der Kälte, in gelinder Wärme weich, knetbar, klebend, unter 100° C. schmelzend, von eigenthümlichem Glanze, leichter als Wasser, unlöslich darin, schwer oder unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether. Brennbar, und mit leuchtender Flamme brennend. Sie sind nichtflüchtig, und werden, an der Luft erhitzt, zersetzt.

Wir zählen zu den Wachsarten, und führen als solche auf:

Wallrath.

Wallrath. Cetaceum. Sperma Ceti. Wird aus dem in den Höhlen der Schädelknochen verschiedener Wale (namentlich Physter- und Delphinusarten) vorkommenden Oel erhalten. Indem man dieses Oel einige Zeit an der Luft stehen lässt, scheidet sich der Wallrath aus. Durch Auspressen, Erwärmen mit verdünnter Kalilauge, und Auskochen mit Wasser wird er gereinigt.

sein wesentlichster Bestandtheil ist Palmitinsäure-Cetyl-Aether.

Geruch- und geschmacklose, weisse, glänzende und durchscheinende krystallinisch-blätterige Masse, bei 53° C. schmelzend. Seine sonstigen Eigenschaften sind die allgemeinen der Wachsarten einerseits, und die des palmitinsauren Cetyloxyds (siehe S. 256), seines Hauptbestandtheils andererseits. Er wird in der Pharmacie und zur Fabrication von Kerzen angewendet.

Bienenwachs, seine Bestandtheile sind Cerotinsäure und Palmitinsäure-Myricyl-Aether.

Bienenwachs. *Cera alba et flava*. Dasselbe bildet bekanntlich die Substanz der Bienenzellen, und ist daher ein Secret der Bienen. Um es zu gewinnen, presst man den Honig aus und schmilzt den Rückstand in kochendem Wasser. Um es weiss zu erhalten, wird es an der Sonne oder durch Chlor gebleicht. Es besteht aus einem in kochendem Weingeist löslichen, und einem darin unlöslichen Theile. Ersterer besteht fast ganz aus Cerotinsäure, letzterer aus Palmitinsäure-Myricyläther. Es findet in der Technik und Pharmacie vielfache Anwendung.

Chinesisches Wachs. Ueber seinen Ursprung herrschen noch Zweifel; nach den Einen ist es pflanzlichen Ursprungs, und stammt von *Rhus*-Arten ab, nach den Anderen wird es von Insecten (*Coccus ceriferus*) ganz nach der Art des Bienenwachses secernirt. Eine dritte Meinung endlich geht dahin, dass es nach dem Stich einer Insectenart von verschiedenen Bäumen China's ausgeschwitzt wird. Sein Hauptbestandtheil ist Cerotinsäure-Ceryläther.

Chinesisches Wachs, enthält Cerotinsäure-Ceryläther.

Sonstige in ihrem chemischen Verhalten noch nicht näher studirte Wachsarten sind:

Sonstige Wachsarten.

Andaquiewachs. Stammt von einer Biene aus Nordamerika, und wird dort zur Bereitung von Lichten gebraucht.

Palmwachs. Durch Abschaben der Rinde von *Ceroxylon Andicola*, Schmelzen in Wasser, und Auspressen gewonnen.

Carnaubawachs. Schwitzt aus den Blättern einer in Brasilien wachsenden Palmart aus.

Zuckerrohrwachs. Aus dem Zuckerrohr gewonnen.

Chlorophyllwachs. Das Chlorophyll, den grünen Farbstoff der Blätter in den Pflanzen begleitend.

Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

Zweite Reihe.

Allgemeine Formel

Alkoholradiale



Säureradiale



Allgemeine Betrachtungen.

Diese Reihe von als Radiale fungirenden Atomgruppen ist noch sehr wenig entwickelt. Diejenigen, für deren Existenz experimentelle Beweise vorliegen, sind:

Alkoholradiale:

Acetoyl*) $C_4 H_3$

Allyl $C_6 H_5$

Angelyl $C_{10} H_9$

—

—

—

—

—

Säureradiale:

—

Acryl $C_6 H_3 O_2$

Angelicyl $C_{10} H_7 O_2$

Damalyl $C_{14} H_{11} O_2$

Hypogaeyl $C_{32} H_{29} O_2$

Oleyl $C_{36} H_{33} O_2$

Balaenyl $C_{38} H_{35} O_2$

Erucyl $C_{44} H_{41} O_2$

Wie man sieht, treten in der Reihe die Alkoholradiale gegenüber den Säureradialen sehr zurück, und mit Ausnahme des Allyls sind selbst

*) Dieses Radical wurde Acetyl genannt; da aber durch diese Bezeichnung eine Verwechslung mit dem Säureradical Acetyl begünstigt wird, so habe ich es mit Acetoyl bezeichnet.

diese wenigen äusserst wenig gekannt. So kennt man vom Acetoyl nur die Ammoniak- und eine Ammoniumbase, und es ist zweifelhaft, ob der der Angelicasäure entsprechende Alkohol des Radicals $C_{10}H_9$ überhaupt nur existirt. Von dem Allyl dagegen sind zahlreiche Verbindungen welche die Hauptglieder der Alkoholreihen umfassen, dargestellt, und gerade diese Verbindungen müssen es rechtfertigen, die homologen hierher gehörigen Säureradicalen der sogenannten Oelsäuregruppe als gewissen Alkoholradicalen entsprechend zu betrachten. Doch ist noch zu bemerken, dass als Radicale fungirende Atomgruppen von der Formel: $C_n H_n - 1$, sonach unseren fraglichen einatomigen Alkoholradicalen isomer, unter gewissen Verhältnissen dreiatomig, d. h. 3 Atomen Wasserstoff äquivalent sein können.

Die hierher gehörigen Säuren der Oelsäuregruppe sind folgende:

Acrylsäure	$C_6 H_4 O_4$
Angelicasäure	$C_{10} H_8 O_4$
Damalursäure	$C_{14} H_{12} O_4$
Hypogaeasäure	$C_{32} H_{30} O_4$
Oelsäure	$C_{36} H_{34} O_4$
Doeglingsäure	$C_{38} H_{36} O_4$
Erucasäure	$C_{44} H_{42} O_4$

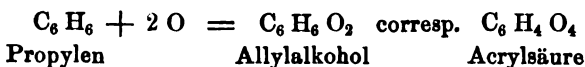
Säuren der
Oelsäure-
gruppe.

Als Typus der Reihe wird die Oelsäure angesehen, die das beststudirte Glied derselben ist, und einen wesentlichen Bestandtheil der Fette, namentlich der flüssigen (fetten Oele) ausmacht. Die höheren Glieder der Reihe stehen überhaupt zu den Fetten in einer ähnlichen Beziehung wie die eigentlichen Fettsäuren, während die niedrigeren Glieder eine eigenthümliche Bildungsweise haben.

Allgemei-
ner Cha-
rakter
derselben.

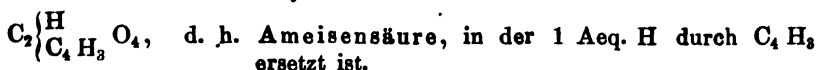
Die Säuren der Oelsäuregruppe sind theils fest, theils flüssig, und dann ölartig, die festen sind sämmtlich leicht schmelzbar, die flüssigen theils flüchtig, theils nichtflüchtig. In ihren Verbindungsverhältnissen gleichen sie den eigentlichen fetten Säuren.

Nach ihren Bildungsweisen und ihren Zersetzungen können die Säuren der Oelsäuregruppe betrachtet werden als die correspondirenden Säuren einer Classe von Alkoholen, die sich aus dem ölbildenden Gase polymeren Kohlenwasserstoffen durch Aufnahme von 2 O bilden. So gibt

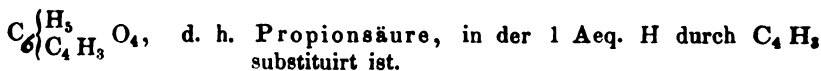


Man kann diese Säuren ferner betrachten als fette Säuren, in welchen 1 Aeq. H durch das Radical Acetoyl $C_4 H_3$ ersetzt wäre.

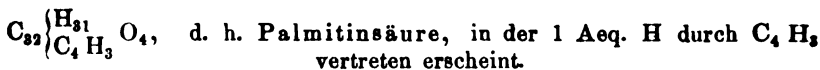
So wäre die Acrylsäure:



Die Angelicasäure:



Die Oelsäure:



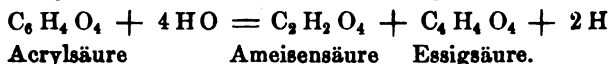
u. s. w.

Diese Anschauung findet darin eine Stütze, dass in der That bei der Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat alle hieher gehörigen Säuren in Essigsäure, die sich durch Oxydation des Radicals $C_4 H_3$ bilden kann, und in eine Säure der Reihe der fetten Säuren unter gleichzeitigem Freiwerden von Wasserstoff spaltet.

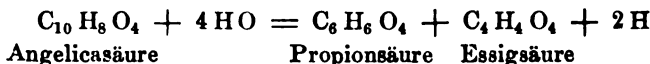
So zerfällt die Oelsäure unter Aufnahme von 4 HO in Palmitinsäure, Essigsäure und Wasserstoff:



Die Acrylsäure in Ameisensäure und Essigsäure:



Die Angelicasäure in Propionsäure und Essigsäure:



u. s. w.

Von den Alkoholradicalen der Reihe werden wir nur das Allyl näher ins Auge zu fassen haben, von den Säuren dagegen alle wichtigeren.

A l l y l.

$C_6 H_5 = 1 \text{ Atom}$
in Verbindungen

$\left. \begin{array}{l} C_6 H_5 \\ C_6 H_5 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2 \text{ At. zu einem} \\ \text{Molekül ver-} \\ \text{einigt.} \end{array}$
frei

Allyl.

Das freie Allyl ist eine sehr flüchtige, gleichzeitig nach Aether und Meerrettig riechende Flüssigkeit, die bei $59^\circ C.$ siedet, ein specif. Gew. von 0,68 zeigt, und angezündet mit leuchtender Flamme brennt. Es mischt sich mit concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung, und verbindet sich mit Jod und Brom direct.

Das Allyl wird aus Allyljodür durch Einwirkung von Natrium gewonnen.

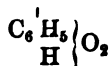
Allylalkohol.

Syn. Allyloxyhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, stechend riechende Flüssigkeit von geistigem brennendem Geschmack, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Der Allylalkohol siedet bei 103° C., ist sehr brennbar und brennt mit stark leuchtender Flamme.

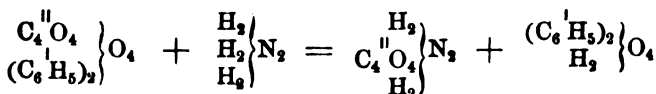
Allyl-
alkohol.

Der Allylalkohol oxydirt sich mit Platinmohr in Berührung oder durch oxydirende Agentien sehr rasch zu Acrylaldehyd und Acrylsäure. Schwefelsäure verbindet sich damit zu Allylschwefelsäure. Kalium und Natrium greifen den Allylalkohol lebhaft an und geben Kalium- und Natriumallylat.

Es besitzt sonach der Allylalkohol alle wesentlichen Eigenschaften eines Alkohols.

Man erhält den Allylalkohol durch Zersetzung des Oxalsäure-Allyl-äthers durch Ammoniakgas, wobei neben Allylalkohol Oxamid gebildet wird.

Dar-
stellung.



Oxalsäureallyläther

Oxamid

2 Aeq. Allylalkohol

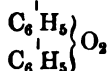
Allyläther.

Syn. Allyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



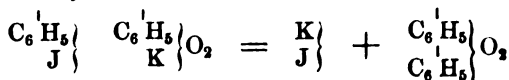
Nach der Typentheorie:



Farblose, durchdringend riechende, zwischen 85° bis 88° C. siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

Allyläther.

Das Allyloxyd oder der Allyläther wurde in verschiedener Weise dargestellt. So aus dem Allylsulfoeyanür: dem ätherischen Senföl durch Erhitzen desselben mit Natronkalk, durch Einwirkung von Jodallyl auf Kaliumallylat:

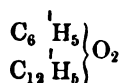
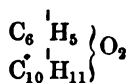
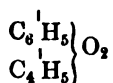


endlich durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Jodallyl.

Gemischte
Allyläther.

Indem man Allyljodür mit Kalium-Aethylat, -Amylat, -Phenylat zusammenbringt, erhält man die gemischten Aether:

Allyläthyläther, Allylamyläther, Allylphenyläther:



Zusammengesetzte Aether und Aethersäuren des Allyls.

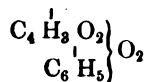
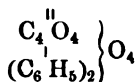
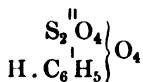
Zusammen-
gesetzte
Aether
und
Aether-
säuren
des Allyls.

Es sind mehrere dieser Verbindungen dargestellt; da sie aber vorläufig ein praktisches Interesse nicht darbieten, so wird es genügen, sie mit Angabe ihrer Formel aufzuzählen:

Allylschwefelsäure

Oxalsäures Allyl

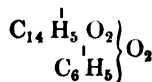
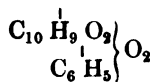
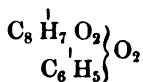
Essigsäures Allyl



Buttersäures Allyl

Valeriansäures Allyl

Benzoësaures Allyl



Cyansäures Allyl und kohlenäures Allyl sind ebenfalls dargestellt.

Haloidäther des Allyls.

Allyljodür.

Nach der Radicaltheorie:



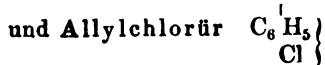
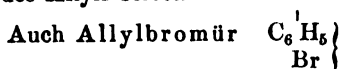
Nach der Typentheorie

Allyl-
lodür.

Farblose Flüssigkeit von zuerst ätherartigem, hintennach lauchartigem Geruch, bei 101° C. siedend. Unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether.

Man erhält das Allyljodür durch Behandlung des Allylalkohols mit Jodphosphor; leichter aber noch durch Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerin.

Das Allyljodür ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten übrigen Allylverbindungen, so des Allyläthers, der zusammengesetzten Allyläther und des Allyls selbst.

Allylbrom-
ür und
Chlorür.

sind dargestellt, aber nur wenig studirt.

Allyl und Schwefel.

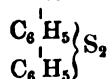
Allylsulfür.

Syn. Schwefelallyl, Flüchtiges Knoblauchöl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie



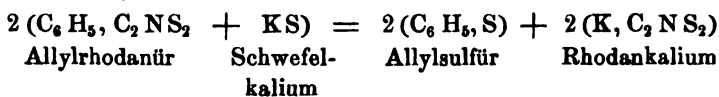
Leichtes, klares, schwach gelb gefärbtes Oel von durchdringendem Geruch nach Knoblauch. Siedet bei 140° C., schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Allylsulfür

Das Schwefelallyl verbindet sich mit Quecksilberchlorid zu einer Doppelverbindung, die wahrscheinlich aus Schwefelallyl-Schwefelquecksilber und aus Allylchlorür-Chlorquecksilber besteht. Eine ähnliche Verbindung bildet es mit Chlorplatin.

Mit salpetersaurem Silberoxyd gibt es Schwefelsilber, und eine schön krystallisirte Doppelverbindung von Allyloxid mit salpetersaurem Silberoxyd.

Das Allylsulfür ist der Hauptbestandtheil des Knoblauchöls, welches durch Destillation der Zwiebeln des Knoblauchs: *Allium sativum*, mit Wasser gewonnen wird. Durch Rectification, zuletzt über metallisches Kalium, wird es gereinigt, und hat dann die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Allylsulfürs. Künstlich erhält man es durch Behandlung von Allyljodür mit einfach Schwefelkalium. ist der Hauptbestandtheil des Knoblauchöls,

Das Allylsulfür oder Knoblauchöl kann auch aus dem ätherischen Senföl: Allylrhodanür, gewonnen werden, und zwar durch Destillation des letzteren mit Schwefelkalium. Es bildet sich dabei Allylsulfür und Rhodankalium: kann auch aus dem ätherischen Senföl dargestellt werden,



Umgekehrt kann man das Knoblauchöl in Senföl überführen, wenn man die Quecksilberverbindung des Jodallyls mit Rhodankalium erhitzt. Weiter unten werden wir das Senföl näher ins Auge fassen. so wie auch Knoblauchöl in Senföl künstlich übergeführt werden kann.

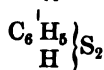
Allylmercaptan.

Syn. Allylsulfhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

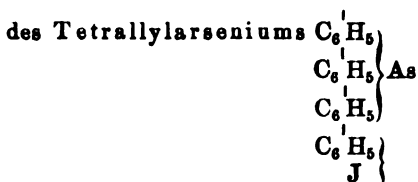
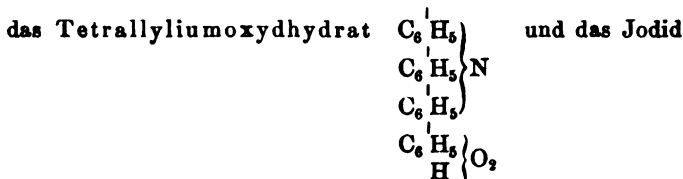
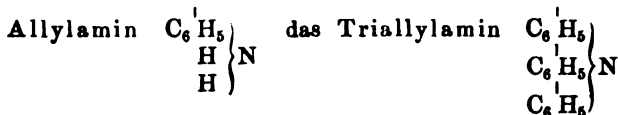


Flüchtiges, penetrant riechendes, bei 90° C. siedendes Oel. Verhält Allylmercaptan.

sich gegen Quecksilberoxyd analog allen übrigen Mercaptanen. Das Allylmercaptid stellt perlmutterglänzende Schuppen dar. Durch concentrirte Salpetersäure wird das Allylmercaptan in eine der Sulfäthylsäure analoge Säure verwandelt.

Bildet sich, indem man Allyljodür statt auf einfach Schwefelkalium auf Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium einwirken lässt.

Von den Ammoniakbasen des Allyls sind das

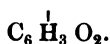


dargestellt, aber noch wenig studirt. Diese Verbindungen sind aber besonders deshalb von vorwiegendem Interesse, weil sie die Analogie des Allyls mit den Alkoholradicalen der Reihe $\text{C}_n \text{H}_{n+1}$ vollständig machen.

Dasselbe gilt vom Hydrargyrallyl $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{|}{\text{Hg}}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{|}{\text{Hg}}_2 \end{array} \right\}$ dessen Jodür $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{|}{\text{J}} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{|}{\text{J}} \end{array} \right\}$ darzustellen ist, und silberglänzende, sublimirbare Blättchen darstellt, die am Lichte sich gelb färben und selbst in Weingeist schwer löslich sind.

Den Alkoholradicalen der Reihe $\text{C}_n \text{H}_n - 1$ correspondirende Säureradiale.

A c r y l



Dieses Radical ist das dem Allyl entsprechende Säureradical. Von seinen Verbindungen ist nur das Aldehyd und die Säure bekannt.

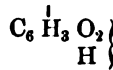
Acrylwasserstoff.

Syn. Acrylaldehyd, Acrolein, Acrol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Dünne, farblose, brennend schmeckende Flüssigkeit von furchtbarem Geruch, der die Augen und Schleimhäute sehr angreift. Siedet bei 52° C. und brennt mit leuchtender Flamme. Das Acrolein schwimmt auf Wasser, löst sich aber darin auf, leichter in Alkohol und Aether. Acryl-
aldehyd.

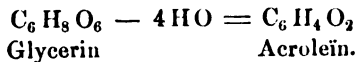
Sein allgemeines Verhalten ist das eines Aldehyds. Es verharzt in verschlossenen Gefässen, rasch durch caustisches Kali, wird an der Luft, namentlich schnell in Berührung mit Platinschwarz sauer, indem es in Acrylsäure übergeht, und scheidet aus Silberlösungen, indem es zu Acrylsäure oxydirt wird, metallisches Silber in Gestalt eines die Wände des Gefässes überziehenden schönen Silberspiegels aus.

Auch durch andere oxydirende Agentien wird der Acrylaldehyd in Acrylsäure verwandelt.

Mit Ammoniak endlich scheint er sich ebenfalls verbinden zu können.

Der Acrylaldehyd entsteht aus dem Allylkohol, indem derselbe durch Oxydationsmittel zunächst unter Verlust von 2 H in diesen Aldehyd übergeführt wird. Er bildet sich aber auch bei der trockenen Destillation aller eigentlichen Fette: Glyceride, und der widrige Geruch, welcher wahrgenommen wird, wenn Fett anbrennt, oder auf heisse Platten ausgegossen wird, rührt von der Bildung von Acrolein her.

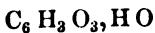
Am leichtesten erhält man es durch Destillation von Glycerin (siehe dieses) mit Phosphorsäureanhydrid. Das Glycerin verwandelt sich dabei unter Verlust von 4 HO in Acrolein. Bildet sich
bei der
trockenen
Destillation
der Fette
und des
Glycerins.



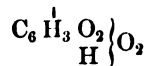
Acrylsäure.

Syn. Acronsäure.

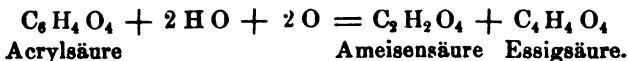
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



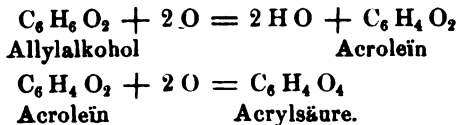
Wasserhelle Flüssigkeit von angenehm saurem Geruch und Geschmack, wenig über 100° C. siedend, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Durch Schmelzen mit Kalihydrat, und bei der Behandlung mit anderen oxydirenden Agentien geht die Acrylsäure in Ameisensäure und Essigsäure über. Acrylsäure.

Acrylsäure
Salze.

Mit den Basen bildet die Acrylsäure neutrale lösliche Salze, die denen der Essigsäure sehr ähnlich sind, und sich beim Aufbewahren auch in essigsäure Salze verwandeln. Das acrylsaure Silberoxyd bildet weisse glänzende Nadeln, die sich beim Erwärmen auf 100° C. schwärzen, und stärker erhitzt, verpuffen.

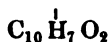
Bildung
der Acryl-
säure.

Die Acrylsäure bildet sich bei der Oxydation des Allylalkohols, dessen eigenthümliche Säure sie ist, nach der für alle analoge Umsetzungen geltenden Gleichung:



Am leichtesten erhält man sie durch Behandlung des Acroleins mit Silberoxyd, wobei sich unter Abscheidung von Silber acrylsaures Silberoxyd bildet, und Zersetzung des letzteren Salzes durch Behandlung desselben mit Schwefelwasserstoff.

A n g e l i c y l.

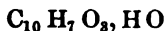


Von diesem Radical kennt man genauer nur die Säure und das Anhydrid. Der Aldehyd scheint im Römisch-Kamillenöl, dem aus den Blumen von *Anthemis nobilis* gewonnenen Oele, enthalten zu sein.

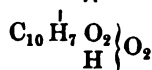
A n g e l i c y l s ä u r e.

Syn. Angelicasäure.

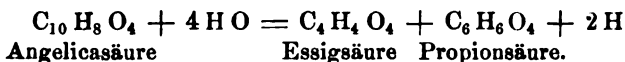
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Angelica-
säure.

Die Angelicasäure krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen, die bei 45° C. schmelzen, und bei 190° C. unzersetzt destilliren. Sie besitzt einen eigenthümlich aromatischen Geruch und brennenden Geschmack. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, löst sich aber in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, Terpentinöl und fetten Oelen leicht auf. Beim Kochen mit Wasser destillirt sie mit den Wasserdämpfen über. Durch Kalihydrat wird sie beim Erhitzen in Essigsäure und Propionsäure gespalten.

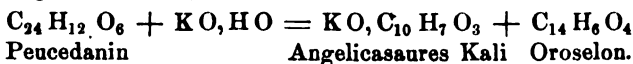


Ihre Salze sind im Allgemeinen leicht löslich. Einige verlieren beim Kochen ihrer Lösungen einen Theil der Säure.

Die Angelicasäure ist in der Wurzel von *Angelica archangelica*, der Engelwurz enthalten, ferner in der Moschus- oder Sumbulwurz. Auch in *Levisticum* und anderen Umbelliferen scheint sie vorzukommen. Sie entsteht bei der Behandlung des Römisch-Kamillenöls (von *Anthemis nobilis*) mit Kalihydrat, wobei sich aus dem sauerstoffhaltigen Bestandtheil dieses Oels, der wahrscheinlich der Aldehyd der Angelicasäure ist, $C_{10}H_8O_2$, durch Oxydation Angelicasäure bildet. Neben dem Aldehyd der Angelicasäure enthält das Römisch-Kamillenöl noch einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{30}H_{16}$, welcher beim Erhitzen des Oeles mit Kalihydrat überdestillirt, während angelicasaures Kali zurückbleibt.

Vorkommen und Bildung.

Das Peucedanin, ein krystallisirbarer Bitterstoff aus *Peucedanum officinale* und *Inperatoria ostruthium* liefert bei der Behandlung mit Kalihydrat Angelicasäure, daneben aber Oroselon.



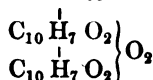
Aus der Angelicawurzel stellt man die Angelicasäure dar, indem man die Wurzel mit Kalkmilch auskocht, und die angelicasauren Kalk enthaltende Lösung mit Schwefelsäure destillirt.

Angelicasäure-Anhydrid

Nach der Radicaltheorie:



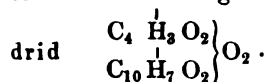
Nach der Typentheorie:



wird bei der Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf angelicasaures Kali erhalten. Farbloses, neutral reagirendes Oel, nicht ohne Zersetzung destillirbar. Durch Wasser wird es nur sehr allmählich in Angelicasäure verwandelt.

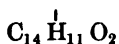
Angelicasäure-Anhydrid.

Lässt man Acetylchlorür auf angelicasaures Natron einwirken, so erhält man ein gemischtes Anhydrid: das Acetyl-Angelicylanhydrid



Das

D a m a l y l



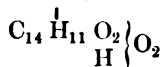
ist das Radical der wenig gekannten

Damalursäure,

Nach der Radicaltheorie:



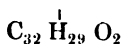
Nach der Typentheorie:



Damalursäure.

einer im Kuh-, Kälber-, Menschen- und Pferdeharn aufgefundenen öli-
gen Säure, von der Baldriansäure ähnlichem Geruch, von stark saurer
Reaction und wenig löslich in Wasser. Ihre Salze sind wohl charakteri-
sirt und zum Theil krystallisirbar.

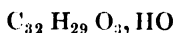
H y p o g a e y l.



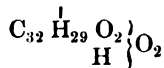
Radical, angenommen in der

Hypogaesäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

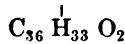
Hypo-
gaesäure.

Diese, früher auch Phisetölsäure genannte Säure, stellt eine farb-
lose krystallinische Masse dar, welche schon bei 35° C. schmilzt, in
Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich ist, und
an der Luft sich rasch verwandelt, indem sie gelb wird und einen ranzi-
gen Geruch annimmt.

In ihren Verbindungen zeigt sie grosse Analogie mit der Oelsäure.

Die Hypogaesäure ist ein Bestandtheil des aus der Erdnuss (*Ara-
chis Hypogaea*) gewonnenen Oels, ausserdem wurde sie auch im ölartigen
Fett des Kopfes des Pottwalls (*Physeter macrocephalus*) aufgefunden.

O l e y l.

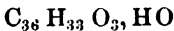


Das Radical der

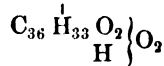
Oelsäure.

Syn. Oleinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

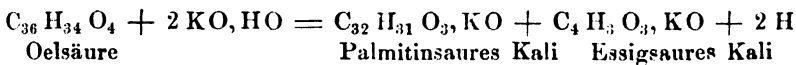


Bei einer Temperatur von über 14^0 C. ist die reine Oelsäure eine wasserhelle, farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit von öligiger Consistenz, und sonderbarer Weise ohne alle Reaction auf Pflanzenfarben, so lange sie der Luft noch nicht ausgesetzt war. Hatte die Luft hingegen darauf bereits eingewirkt, so ist sie gelb, ranzig riechend und schmeckend, und röthet Lackmuspapier stark. Unter 14^0 C., namentlich bis zu $+4^0$ C. abgekühlt, bildet die Oelsäure eine weisse, feste krystallinische Masse, und aus Alkohol krystallisirt sie bei starker Abkühlung in langen Nadeln. In Wasser ist sie nahezu unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich.

Die Oelsäure ist eine nicht flüchtige, d. h. nicht ohne Zersetzung flüchtige Säure. Wird sie stark erhitzt, so zerfällt sie in mehrere Producte, worunter Capronsäure, Caprylsäure und Sebacylsäure.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt die Oelsäure zu salpetriger Säure. Leitet man nämlich salpétrigsaures Gas in Oelsäure, so erstarrt die ganze Masse zu einer Krystallmasse, die eine neue Säure, die Elaïdinsäure, darstellt, welche aber mit der Oelsäure isomer ist. Eine kleine Menge von salpetriger Säure reicht hin, eine grosse Masse von Oelsäure in Elaïdinsäure zu verwandeln. Der Grund dieser Erscheinung ist noch gänzlich unangeklärt.

Mit Salpetersäure von mittlerer Concentration erhitzt, geht die Oelsäure in Suberylsäure und ähnlich constituirte Säuren über, mit rauchender Salpetersäure in der Wärme behandelt, liefert sie sämmtliche flüchtige Säuren der Reihe $C_nH_nO_4$ von der Ameisensäure bis zur Caprinsäure. Mit Kalihydrat erhitzt, spaltet sie sich in Palmitinsäure und Essigsäure.



Die Oelsäure ist als Glycerid in den meisten Fetten und fetten Oelen des Thier- und Pflanzenreiches enthalten, namentlich aber in vor-

Vorkommen und Darstellung.

wiegender Menge in den flüssigen Fetten: den fetten Oelen, daher der Name Oelsäure. Ihre Reindarstellung ist eine sehr schwierige, da die Oelsäure an der Luft sich so leicht verändert. Gewöhnlich stellt man sie aus Mandelöl dar, welches man mit Kali verseift; die so erhaltene Lösung der Kalisalze der fetten Säuren wird mit Bleizucker gefällt, und so die Bleiverbindung dieser Säuren erhalten. Die getrockneten Bleisalze werden hierauf mit Aether behandelt, wobei das ölsaure Bleioxyd allein in Lösung geht. Nach dem Verdunsten des Aethers wird dieses mit Salzsäure zersetzt, und so Oelsäure erhalten, welche aber noch weiteren Reinigungsprocessen unterworfen werden muss.

Die sogenannten trocknenden Oele, wozu Leinöl, Mohnöl, Nussöl gehören, enthalten eine Oelsäure, welche von der soeben beschriebenen Oelsäure in mehrfacher Beziehung abweicht. So gibt sie unter Anderem mit salpetriger Säure keine Elaëdinsäure. Sie ist noch nicht genau studirt. Man hat sie Olinsäure genannt.

Oelsaure Salze.

Oelsaure
Salze.

Von den ölsauren Salzen sind die mit alkalischer Basis in Wasser löslich, und zum Theil schmierig und zerfliesslich. Durch viel Wasser werden sie zerlegt, indem ihnen ein Theil der Basis entzogen wird, und sie dabei in saure Salze übergehen. Die übrigen Salze sind in Wasser schwerer oder unlöslich, zum Theil krystallisirbar. Das ölsaure Bleioxyd ist in Aether löslich, und unterscheidet sich dadurch von den Bleisalzen aller eigentlichen fetten Säuren, von denen es daher auf diesem Wege auch leicht zu trennen ist. Die ölsauren Alkalien sind Bestandtheile aller Seifen, namentlich aber ist das ölsaure Natron ein Hauptbestandtheil der medicinischen Seife: *Sapo medicatus*, welche durch Verseifen von Olivenöl mit Natronlauge gewonnen wird.

Auch der Methyl- und Aethyläther der Oelsäure sind dargestellt.

B a l a e n y l



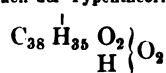
nennen wir das Radical einer noch wenig studirten Säure, der

Döglingsäure,

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

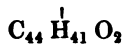


Döglings-
säure.

welche in dem Thrane von *Balaena rostrata*, des Döglings der Faröer

aufgefunden wurde, und ähnlich wie die Oelsäure daraus dargestellt wird. Sie ist flüssig unter $+ 16^{\circ} C.$, erstarrt einige Grade über $0^{\circ} C.$, und löst sich leicht in Alkohol.

E r u c y l



ist das letzte Glied der Reihe und in einer ebenfalls noch wenig studirten Säure angenommen, der

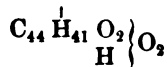
Erucasäure.

Syn. Brassicasäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

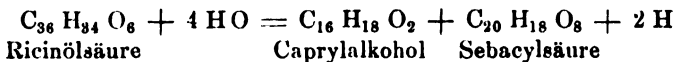


Diese Säure ist im Samen des schwarzen und weissen Senfs, und im Samen von *Brassica campestris oleifera*, respective in dem daraus gewonnenen fetten Oele, dem Rapsöl, nachgewiesen. Erucasäure.

Die Erucasäure krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln und schmilzt bei $34^{\circ} C.$

In dem Ricinusöl ist eine der Oelsäure ähnliche Säure enthalten: die Ricinölsäure, $C_{36}H_{33}O_5, HO$, die sich von der Oelsäure durch ihre Zusammensetzung und namentlich auch dadurch unterscheidet, dass sie an der Luft keinen Sauerstoff aufnimmt, und bei der trocknen Destillation nicht Sebacylsäure, sondern Oenanthaldehyd und Oenanthylsäure gibt. Ricinölsäure.

Mit Kalihydrat spaltet sich diese Säure nicht, wie die der oben abgehandelten Gruppe, in zwei Säuren der Gruppe $C_nH_nO_4$, worunter Essigsäure, sondern in Caprylalkohol und Sebacylsäure.



Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicalc.

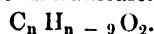
Dritte Reihe.

Allgemeine Formel:

Alkoholradicalc:



Säureradicalc:



Die hierher gehörigen Radicalc, mehr oder weniger allgemein angenommen, sind folgende:

Alkoholradicalc:

Säureradicalc:

Phenyl $C_{12} H_5$	— — —
Benzyl $C_{14} H_7$	Benzoyl $C_{14} H_5 O_2$
Xylyl $C_{16} H_9$	Toluyll $C_{16} H_7 O_2$
Cumenyl $C_{18} H_{11}$	— — —
Cymyl $C_{20} H_{13}$	Cuminyll $C_{20} H_{11} O_2$

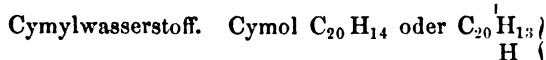
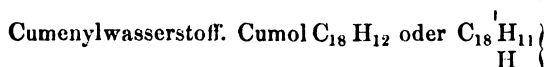
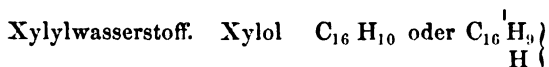
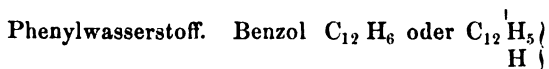
Allgemeine Betrachtungen.

Von den Alkoholradicalen dieser Reihe sind nur einige Verbindungen bisher gekannt. Es fehlen die meisten Aether, die Haloïd- und Schwefelverbindungen, und nur von zweien sind die Alkohole dargestellt. Ihr allgemeiner Charakter aber ebensowohl, als auch die Existenz zweier als ihre Alkohole anzusprechenden Verbindungen, endlich ihre Uebertragbarkeit in das Molekül des Ammoniaks lassen es gerechtfertigt erscheinen, sie als Alkoholradicalc aufzufassen, wobei aber ausdrücklich hervorzuheben ist, dass der Typus der Beziehungen der Alkohole hier nicht in der Prägnanz auftritt, wie bei den Alkoholradicalen der Gruppe $C_n H_{n+1}$. Zeigt das Verhalten der hierher gehörigen Alkohole Abweichungen von dem Grundtypus derartiger Verbindungen, so ist dies auch bei ihren Aldehyden der Fall, allein die Gesetzmässigkeit in dem

relativen Atomverhältniss der die Hauptglieder der heterologen Reihen bildenden Verbindungen ist auch hier, soweit diese Verbindungen überhaupt bekannt sind, überall nachzuweisen.

Die Hydrüre der hierher gehörigen Alkoholradicale bilden eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, die bei der trockenen Destillation einiger organischer Substanzen, so namentlich der Steinkohlen, des Holzes, des Toluharzes u. s. w. erhalten werden, von denen aber einige auch bei der trockenen Destillation der Salze der hierher gehörigen Säurereihe sich bilden, während andere in gewissen ätherischen Oelen enthalten sind, und wieder andere bei der Zersetzung der Alkohole der Reihe durch Kalihydrat entstehen.

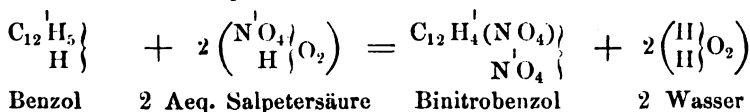
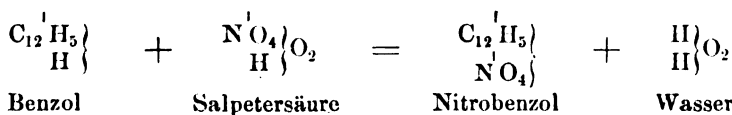
Diese in theoretischer Beziehung sehr interessanten Verbindungen dieser Reihe sind nachstehende:



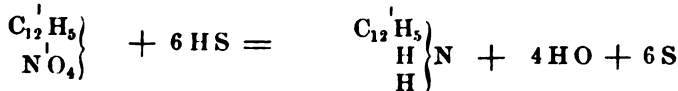
Diese Kohlenwasserstoffe sind bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, von öligem Beschaffenheit, krystallisiren aber schon zum Theil bei 0° C., sie haben einen gewürzhaften, zum Theil nicht unangenehmen Geruch, und lassen sich ohne Zersetzung destilliren. Sie sind ferner brennbar, und brennen mit stark leuchtender Flamme.

Mit Chlor vereinigen sie sich direct ohne Abscheidung von Salzsäure, und mit Schwefelsäure geben sie verschiedene gepaarte Säuren.

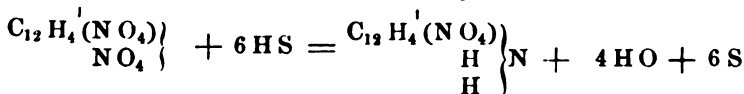
Mit Salpetersäure oder einem Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure liefern sie Nitroverbindungen, die insofern von grosser theoretischer Bedeutung sind, als diese Nitroverbindungen durch Schwefelwasserstoff in organische Basen übergehen, die die Amidbasen der hierher gehörigen Alkoholradicale sind. Z. B.:



Es gibt ferner:



Nitrobenzol Schwefelwasserstoff Phenylamin Wasser Schwefel.

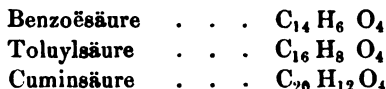


Binitrobenzol Schwefelwasserstoff Nitrophenylamin Wasser Schwefel

Säuren
der Ben-
zoësäure-
gruppe.

Die Säuren der diesen Alkoholradicalen correspondirenden Säureradiale fasst man unter dem Namen der Säuren der Benzoësäuregruppe zusammen.

Es sind nur drei, nämlich:



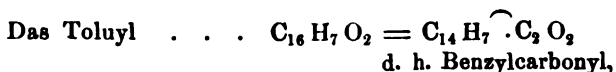
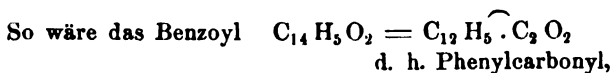
Allgemei-
ner Cha-
rakt.

Von ihnen ist die Benzoësäure am genauesten studirt, wie denn überhaupt die Benzoylreihe, nach allen Richtungen durchforscht, unsere theoretischen Anschauungen über die Constitution organischer Verbindungen überhaupt sehr wesentlich bestimmt hat. Aus den Benzoylverbindungen wurde die Radicaltheorie, und insbesondere die Theorie sauerstoffhaltiger Radiale zuerst und consequent entwickelt, und es hat die Typentheorie in den Beziehungen der in diese Reihe gehörigen Verbindungen wesentliche Stützen gefunden.

Die hierher gehörenden Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, krystallisirbar, schmelzen in höherer Temperatur, und sublimiren unzersetzt.

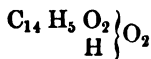
Betrach-
tungen
über ihre
Constitu-
tion.

Ebenso, wie man die Radiale der Säuren von der Formel $C_n H_n O_4$, gestützt auf gewisse Spaltungen derselben, als gepaarte Radiale betrachtet, und zwar als Carbonyl gepaart mit einem Alkoholradical, oder auch wohl sie durch Substitution eines Aeq. Wasserstoffes durch ein Alkoholradical von der Ameisensäure ableitet, — und in ähnlicher Weise, wie man die Säuren der Oelsäuregruppe auffasst als Säuren von der Formel $C_n H_n O_4$, in welchen 1 Aeq. H durch das Radical Acetyl $C_2 H_3$ ersetzt wäre, — so betrachtet man auch die Säureradiale der Benzoësäuregruppe als mit Carbonyl gepaarte Radiale, und zwar als Carbonyl gepaart mit einem Alkoholradical derselben Gruppe.

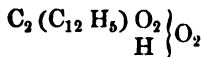


Das Cuminyll . . . C₂₀H₁₁O₂ = C₁₈H₁₁.C₂O₂
d. h. Cumenylcarbonyl.

Eine andere Ansicht leitet auch diese Säuren von der Ameisensäure ab, und es wäre z. B. die Benzoësäure:



Ameisensäure, in der der nichttypische Wasserstoff durch das Radical Phenyl vertreten wäre, daher:



Eine eigenthümliche Beziehung haben die Säuren der Benzoësäuregruppe zum thierischen Organismus. Benzoësäure, Toluylsäure und Cuminsäure nämlich, dem Organismus einverleibt, nehmen darin eine stickstoffhaltige Atomgruppe auf, und verwandeln sich in stickstoffhaltige Säuren von dem Charakter der Amidosäuren oder Aminsäuren.

Verhalten
im thieri-
schen Or-
ganismus.

Durch Oxydationsmittel scheinen die Säuren der Benzoësäuregruppe ähnlich den fetten Säuren (vergl. S. 201) in zweibasische Säuren übergeführt werden zu können, und zwar indem sie wie dort 2 Aeq. H verlieren und 4 Aeq. O aufnehmen. Es ist aber nur ein Glied dieser correspondirenden zweibasischen Säuren, die Insolinsäure, bekannt.

a. Alkoholradicale.

Phenyl.

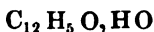


Die wichtigeren Verbindungen dieses Radicals sind folgende:

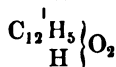
Phenylalkohol.

Syn. Phenylsäure, Carbonsäure, Phenol, Phenylxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Der Phenylalkohol krystallisirt, wenn vollkommen wasserfrei, — in farblosen glänzenden Nadeln, die bei 35° C. schmelzen, und bei 185° C. sieden; bei der geringsten Spur von Wasser aber krystallisirt der Phenylalkohol nicht, und stellt dann eine farblose ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar. Der Phenylalkohol hat einen durchdringend unangenehmen kreosotähnlichen, lange haftenden Geruch, schmeckt brennend, und nicht

Phenyl-
alkohol.

ätzend, die Haut macht er weiss, und verändert sie. Er ist schwerer als Wasser, darin nur wenig löslich, in Alkohol, Aether und Essigsäure aber sehr leicht löslich. Für Pflanzen und für Thiere ist er ein heftiges Gift, wirkt aber fäulnisswidrig auf Fleisch und dergleichen thierischen Stoffe, indem er sich mit den thierischen Substanzen chemisch zu verbinden scheint. Nach längerem Aufbewahren färbt er sich immer dunkler. Einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn färbt er dunkelblau, und wird durch Eisenoxydsalze vorübergehend violettblau gefärbt.

Der Phenylalkohol gibt mit Schwefelsäure, Chlor und Brom, mit Salpetersäure theoretisch sehr wichtige Substitutionsproducte und Derivate, auf die wir weiter unten etwas näher eingehen müssen.

Kalium und Natrium entwickeln daraus Wasserstoff, während sich Kalium- oder Natriumphenylat bildet. Ammoniak führt ihn unter gewissen Modalitäten der Einwirkung in Phenylamin über.

Der Phenylalkohol ist in kleiner Menge im Castoreum, so wie im Kuhharn und dem Harn anderer Thiere (wohl durch Zersetzung desselben entstanden) aufgefunden. In reichlicher Menge bildet er sich bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, und wird gegenwärtig, im Grossen aus Steinkohlentheer dargestellt, unter dem Namen Kreosot in den Handel gebracht, was aber von dem aus Buchenholztheer dargestellten ächten Kreosot wesentlich verschieden ist.

Der Phenylalkohol bildet sich ferner bei der trockenen Destillation der Salicylsäure mit Baryt, des Benzoëharzes, des Harzes von *Xanthorrhæa hastilis*, der Chinasäure, gewisser benzoësauren Salze und mehrerer anderer Stoffe.

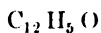
Das Kaliumphenylat $C_{12}H_5 \left\{ \begin{matrix} 1 \\ K \end{matrix} \right\} O_2$ bildet farblose, zerfliessliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln.

Von den übrigen Verbindungen des Phenyls sind dargestellt:

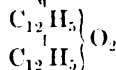
Phenyläther.

Syn. Phenyloxyd.

Nach der Radicaltheorie:



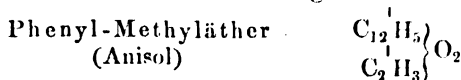
Nach der Typentheorie:



Phenyl-
äther.

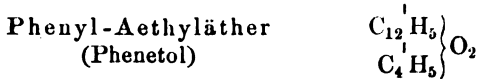
Farbloses, angenehm nach Geranium riechendes Oel, bei 260° C. siedend, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Findet sich unter den Producten der trockenen Destillation des benzoësauren Kupferoxyds.

Es sind ferner bekannt die gemischten Aether:

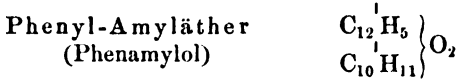


Gemischte
Aether des
Phenyls.

Durch trockene Destillation der Anisylsäure mit Baryt erhaltenes aromatisch-riechendes, leichtes, bei 152° C. siedendes Oel.

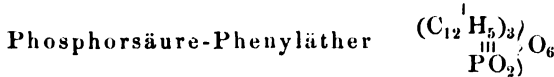
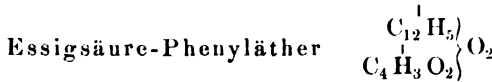


Durch trockene Destillation des äthylsalicylsauren Baryts erhaltenes angenehm riechendes Oel.



Durch Einwirkung von Jodamyl auf Kaliumphenylat erhaltenes leichtes aromatisches Oel.

Die zusammengesetzten Aether und Aethersäuren:



Oenanthylsäure-, Caprylsäure- und Pelargonsäure-Phenyläther, und endlich



Alle diese Verbindungen haben, so theoretisch wichtig sie sind, kein unmittelbar praktisches Interesse, daher es genügt, nur ihre Existenz und Zusammensetzung zu constatiren. Von den Haloïden des Phenyls ist das



durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Phenylalkohol dargestellt. Es ist eine farblose bewegliche, eigenthümlich riechende, bei 136° C. siedende Flüssigkeit.

Phenylwasserstoff.

Syn. Benzol, Benzin, Benzon.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Bei gewöhnlicher Temperatur farbloses, dünnflüssiges Oel, von 0,85 specif. Gew. und angenehm gewürzhaftem Geruch, wird bei 0° C. fest, schmilzt wieder bei + 5° C. und siedet zwischen 80° und 81° C. Breunbar mit helleuchtender russender Flamme, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Aether und Aceton. Ist ein

Zusammengesetzte Aether, Aethersäuren und Haloïde des Phenyls.

Phenylchlorür.

Phenylwasserstoff (Benzol).

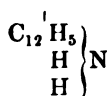
gutes Auflösungs mittel für flüchtige und fette Oele, Camphor, Cautchouk, Guttapercha. Auch Schwefel, Phosphor, Jod, Brom, so wie einige Alkaloide werden von Benzol in mehr oder minder erheblicher Menge gelöst.

Bildung. Das Benzol bildet sich bei der trockenen Destillation verschiedener Stoffe, — so der Steinkohlen, woher das Vorkommen geringer Mengen dampfförmigen Benzols im Leuchtgase herrührt —, der Chinasäure, der benzoësauren Salze, gewisser Fette und ätherischer Oele u. a. m. Das aus Steinkohlentheer dargestellte und in den Handel gebrachte Benzin ist noch sehr unrein.

So wie die Phenylverbindungen überhaupt zahlreiche theoretisch wichtige Substitutionsproducte und Derivate geben, so auch das Benzol. Der Wasserstoff desselben lässt sich durch Chlor, durch Untersalpetersäure vertreten, und mit wasserfreier Schwefelsäure behandelt, gibt das Benzol ebenfalls Derivate. Wir werden weiter unten darauf zurückkommen.

Phenylamin.

Syn. Anilin



Farblose ölige Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch, die an der Luft allmählich dunkler wird, und verharzt. Es schmeckt brennend, siedet bei 182° C. und hat ein specif. Gew. von 1,028. In Wasser ist das Phenylamin wenig löslich, leicht aber in Weingeist und Aether; seine Lösungen reagiren schwach alkalisch. Die kleinste Menge von Phenylamin bewirkt in einer Auflösung von Chlorkalk eine schöne purpurviolette Färbung; ebenso bewirkt chromsaures Kali und Schwefelsäure eine blaue Färbung.

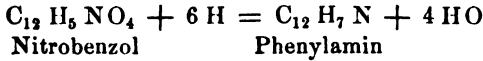
Das Phenylamin ist eine wirkliche organische Base; es verbindet sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten, leicht krystallisirbaren, in Wasser und Alkohol löslichen Salzen; auch fällt es mehrere Metalloxyde aus ihren Salzaufösungen.

Das chlorwasserstoffsäure Phenylamin in feinen sublimirbaren Nadeln krystallisirend, gibt mit Platinchlorid eine gelbe Doppelverbindung von Phenylamin-Platinchlorid.

Auch mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das Phenylamin zu einer leicht krystallisirbaren Doppelverbindung. Das Phenylamin bildet sich auf sehr mannigfache Weise. Man erhält es bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenylalkohol im zugeschmolzenen Rohre, bei der trockenen Destillation des Indigos und bei der Destillation dieses Stoffes und des Isatins mit Kalilauge. Auch bei der trockenen Destillation der Steinkohlen bildet sich Phenylamin, woraus sich sein Vorkommen im

**Bildung
des Phenylamins.**

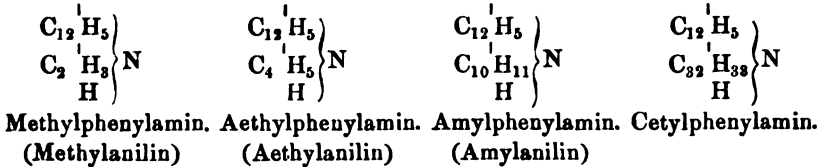
Steinkohlentheer erklärt. Am einfachsten gewinnt man es durch Behandlung des Nitrobenzols mit reducirenden Agentien, indem man es mit Schwefelwasserstoff, mit Salzsäure und Zink, oder noch besser mit Eisenfeile und concentrirter Essigsäure behandelt. Die Einwirkung besteht in allen Fällen darin, dass der Wasserstoff, der hierbei als reducirendes Agens in Wirkung tritt, dem Nitrobenzol seinen Sauerstoff entzieht, damit Wasser bildend, während zwei weitere Aequivalente H in die Verbindung selbst eintreten.



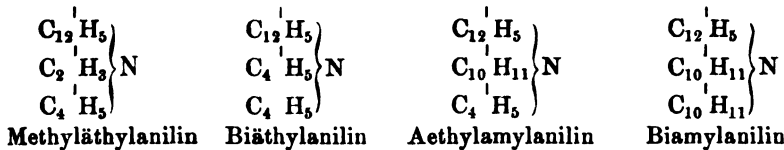
Das Phenylamin ist einer der wichtigsten Körper für die Theorie in der organischen Chemie geworden, und namentlich ist durch das Studium dieser Base die Constitution der organischen Basen überhaupt in das hellste Licht gesetzt. Die Uebertragbarkeit organischer Radicale in das Molekül des Ammoniaks und Ammoniums ist grade an dem Phenyl und seinen Ammoniakderivaten am schlagendsten nachgewiesen.

Indem man die Jodverbindungen der Alkoholradicale auf Phenylamin einwirken lässt, erhält man eine Reihe von Imid- und Nitrilbasen, indem im Phenylamin das eine von den beiden typischen Wasserstoffäquivalenten, oder beide durch Alkoholradicale substituirt sind; so leiten sich vom Phenylamin ab die

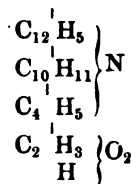
Imidbasen.



Ferner die Nitrilbasen.



Die Ammoniumbase.



(Methyläthylamyphenyliumoxydhydrat) und ein Triäthylphenyliumoxydhydrat.

Das Phenylamin gehört zu den theoretisch wichtigsten Körpern der organischen Chemie. Uebertragbarkeit des Phenyls in beinahe alle abgeleiteten Ammoniak- und Ammoniummoleküle.

Imidbasen des Anilins.

Nitrilbasen des Anilins.

Ammoniumbasen des Anilins

Anilide:
Amide
1-, 2- u.
3bas. Säuren, in denen ein Theil des typischen Wasserstoffs durch Phenyl vertreten ist.

Es ist endlich auch gelungen, das Phenyl in Amide, d. h. Ammoniak zu übertragen, in welchem ein Theil des Wasserstoffs bereits durch Säureradicalc ein- oder mehrbasischer Säuren vertreten ist. Solche Verbindungen nennt man, wie schon S. 83 erläutert wurde, Anilide; derartige Anilide sind:

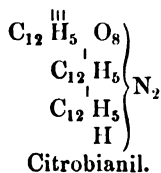
	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2 \overset{\text{H}}{\text{O}_2} \\ \text{C}_{12} \overset{\text{H}_5}{\text{H}} \end{array} \right\} \text{N}$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_4 \overset{\text{H}_3}{\text{O}_2} \\ \text{C}_{12} \overset{\text{H}_5}{\text{H}} \end{array} \right\} \text{N}$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_8 \overset{\text{H}_7}{\text{O}_2} \\ \text{C}_{12} \overset{\text{H}_5}{\text{H}} \end{array} \right\} \text{N}$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_{10} \overset{\text{H}_9}{\text{O}_2} \\ \text{C}_{12} \overset{\text{H}_5}{\text{H}} \end{array} \right\} \text{N}$
Anilide.	Formanilid	Acetanilid	Butyranilid	Valeranilid
Dianilide.	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_2 \overset{\text{H}}{\text{O}_2} \\ (\text{C}_{12} \overset{\text{H}_5}{\text{H}_2})_2 \end{array} \right\} \text{N}_2$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_4 \overset{\text{H}}{\text{O}_4} \\ (\text{C}_{12} \overset{\text{H}_5}{\text{H}})_2 \end{array} \right\} \text{N}_2$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_8 \overset{\text{H}_4}{\text{O}_4} \\ (\text{C}_{12} \overset{\text{H}_5}{\text{H}_2})_2 \end{array} \right\} \text{N}_2$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_8 \overset{\text{H}_4}{\text{O}_8} \\ (\text{C}_{12} \overset{\text{H}_5}{\text{H}_2})_2 \end{array} \right\} \text{N}_2$
	Carbanilid	Oxanilid	Succinanilid	Tartranilid
Trianilide.		$\left. \begin{array}{c} \text{C}_{12} \overset{\text{H}_5}{\text{H}_5} \text{O}_8 \\ (\text{C}_{12} \overset{\text{H}_5}{\text{H}_3})_3 \end{array} \right\} \text{N}_3$		
		Citranilid.		

Man hat endlich Verbindungen dargestellt, die sich auf den Typus Ammoniak: primäre Form, beziehen lassen, in welchem 2 Aeq. H durch ein zweiatomiges Säureradical und 1 Aeq. H durch Phenyl substituirt ist. Man hat diese Verbindungen Anile oder Anilimide genannt.

Anile. Solche Anile sind:

$\left. \begin{array}{c} \text{C}_8 \overset{\text{H}_4}{\text{O}_4} \\ \text{C}_{12} \overset{\text{H}_5}{\text{H}_5} \end{array} \right\} \text{N}$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_{10} \overset{\text{H}_6}{\text{O}_4} \\ \text{C}_{12} \overset{\text{H}_5}{\text{H}_5} \end{array} \right\} \text{N}$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_8 \overset{\text{H}_4}{\text{O}_6} \\ \text{C}_{12} \overset{\text{H}_5}{\text{H}_5} \end{array} \right\} \text{N}$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_8 \overset{\text{H}_4}{\text{O}_8} \\ \text{C}_{12} \overset{\text{H}_5}{\text{H}_5} \end{array} \right\} \text{N}$
Succinanil	Pyrotartranil	Malanil	Tartranil.

Auch Anile, abgeleitet vom Typus Ammoniak: multiple Form, gibt es, so z. B.



Da nun die Thatsache der Uebertragbarkeit des Phenyls als eines Repräsentanten der Alkoholradicalc in die verschiedenen Typen, und namentlich das Ammoniak- und Ammonium-Molekül das eigentlich Interessante an diesen Verbindungen ist, die vorläufig wenigstens ein praktisches Interesse nicht beanspruchen können, so muss es für unseren Zweck genügen, die Formeln der wichtigeren dieser Verbindungen zu geben, in-

dem sie nicht allein eine allgemeine Uebersicht dieser Verhältnisse gewähren, sondern auch ganz besonders geeignet sind, den Werth der Ty-pentheorie für die Auffassung der Zusammensetzung derartiger Verbindungen zu zeigen.

Die Bildungsweisen dieser Verbindungen sind verschieden. Bereits oben wurde erwähnt, dass man die Imid- und Nitrilbasen des Phenyls durch Einwirkung der Jodüre und Bromüre der Alkoholradicale auf Phenylamin, und durch Behandlung bereits substituierter Aniline mit derartigen Jodüren erhält. So gibt Jodmethyl und Phenylamin Methylanilin, Jodmethyl und Aethylanilin dagegen Methyläthylanilin, Jodmethyl aber mit Aethylamylanilin behandelt, Methyläthylamylphenyliumjodür. Einer der gewöhnlichsten Wege, die Anilide zu gewinnen, besteht darin, auf Phenylamin die Anhydride der betreffenden Säuren, die Chlorüre der Säureradicalc, oder auch wohl die Säuren selbst bei höherer Temperatur einwirken zu lassen.

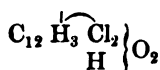
Bildungs-
weisen
der abge-
leiteten
Aniline
und der
Anilide.

Gechlorte, gebromte und nitrierte Derivate der Phenylverbindungen.

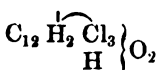
Auch für die Entwicklung der Substitutionstheorie ist das Phenyl eine der wichtigsten Atomgruppen, denn es dürfte kaum ein Radical geben, von dem mehr und überhaupt nur ebenso viel Substitutionsproducte dargestellt wären, wie vom Phenyl. Beinahe in jeder einzelnen Phenylverbindung kann der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent durch Chlor, Brom und Untersalpetersäure vertreten werden, und alle diese Substitutionsproducte sind sehr wohl charakterisirte Verbindungen. Von praktischem Interesse sind nur einige davon; wir werden uns daher auch hier begnügen, die Substitutionsderivate der hauptsächlichlichen Phenylverbindungen im Allgemeinen aufzuführen, und nur diejenigen näher zu betrachten, die irgend ein praktisches Interesse darbieten.

Gechlorte, gebromte und nitrierte Derivate der Phenylsäure.

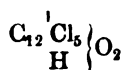
Derivate
der Phenyl-
säure.



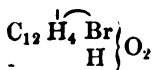
Bichlorphenylsäure



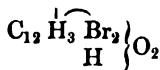
Trichlorphenylsäure



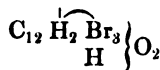
Pentachlorphenylsäure



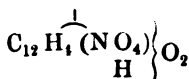
Bromphenylsäure



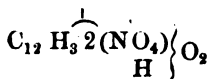
Bibromphenylsäure



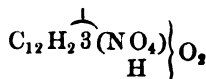
Tribromphenylsäure



Nitrophenylsäure



Binitrophenylsäure



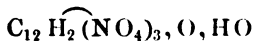
Trinitrophenylsäure

Da der Phenylalkohol selbst schon eine Verbindung ist, die in ihrem Charakter sich den Säuren nähert, so kann es nicht Wunder nehmen, dass durch den Eintritt von so eminent Säure bildenden Elementen und Atomgruppen wie Chlor und NO_4 der saure Charakter des Phenylalkohols gesteigert wird, und in der That sind auch die oben aufgeführten Substitutionsproducte alle wohlcharakterisirte, mitunter sogar starke Säuren, zum Theil flüssig, zum Theil aber auch fest und krystallisirbar. Eine besondere Beschreibung verdient die

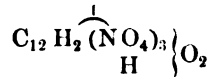
Trinitrophenylsäure.

Syn. Trinitrophenylalkohol, Pikrinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Trinitrophenylsäure

Diese in praktischer Beziehung wichtige Säure bildet sich bei längerer Behandlung des Phenylalkohols mit Salpetersäure, wobei derselbe zuerst in Nitro- und Binitro- und schliesslich in Trinitrophenylsäure übergeführt wird. Sie entsteht aber auch als ein sehr gewöhnliches Oxydationsproduct vieler anderer organischer Stoffe durch Behandlung derselben mit Salpetersäure, so des Salicins, der Salicylsäure, des Indigos, der Seide, vieler Harze, z. B.: Aloë, Benzoëharz, Perubalsam, Harz von *Xanthorrhoea hastilis* u. a. m.

Die Trinitrophenylsäure oder Pikrinsäure stellt hellgelbe, glänzende Blättchen dar, die beim Erwärmen schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren.

färbt thierische Gewebe, wie Seide und Wolle, gelb, pflanzliche Fasern aber nicht, kann daher als Mittel, um thierische von pflanzlichen Gewebe zu unterscheiden, dienen und wird in der Färberei angewendet.

In kaltem Wasser ist die Pikrinsäure ziemlich schwer löslich, leichter in kochendem; in Alkohol und Aether löst sie sich leicht auf. Die Lösungen sind gelb, schmecken intensiv bitter, herbe, und röthen Lackmus. Bei raschem Erhitzen verpufft die Pikrinsäure. In heisser Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich.

Die Pikrinsäure färbt thierische Stoffe, wie Seide und Wolle, gelb, und man hat aus diesem Grunde die Pikrinsäure in der Färberei zum Färben von Seide und Thierwolle angewendet. Baumwolle und Leinwand nehmen die Farbe nicht an. Dieses Verhalten kann zur Unterscheidung von thierischen und pflanzlichen Geweben Anwendung finden. Eine Lösung von pikrinsäuren löslichen Salzen mit Indigo versetzt, gibt eine schön grüne Farbe, die ebenfalls in der Technik angewandt wird (hauptsächlich zum Färben künstlicher Blumen).

gibt mit Indigo eine grüne Farbe; ist sehr giftig.

Für Thiere ist die Pikrinsäure ein heftiges Gift, und tödtet in einer Gabe von 1 — 10 Gran Kaninchen schnell unter Convulsionen. In kleinen Gaben wurde sie als Heilmittel gegen Wechselfieber angewendet. Da sie übrigens giftig ist, so ist der Vorschlag, sie ihres bitteren Ge-

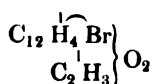
schmackes wegen dem Biere statt des Hopfens zuzusetzen, in sanitäts-polizeilicher Hinsicht unzulässig.

Trinitrophenylsaure Salze. Sie sind alle schön gefärbt, roth oder gelb, meistens krystallisirbar, stark glänzende Krystalle bildend. In Wasser sind sie grossentheils löslich, die Lösungen sind gelb oder röthlich, und werden durch Zusatz von Indigo schön grün. Beim Erhitzen verpuffen sie zum Theil sehr heftig, einige auch schon durch Stoss oder Schlag. Das pikrinsaure Ammoniumoxyd krystallisirt in glänzenden Säulen oder Schuppen von gelbröthlicher Farbe, die im Sonnenlichte schön irisiren, — das pikrinsaure Kali in glänzenden gelben vierseitigen Nadeln, die beim Erwärmen eine morgenrothe Farbe annehmen, und beim Erhitzen oder unter dem Schlage des Hammers verpuffen.

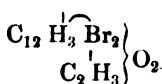
Trinitrophenylsaure Salze.

Durch Schwefelammonium und andere Reductionsmittel wird die Pikrinsäure in Pikraminsäure verwandelt: C₁₂H₅N₃O₁₀.

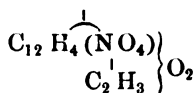
Gechlorte, gebromte und nitrirte Derivate der Phenyläther.



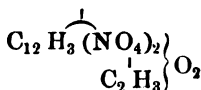
Bromanisol



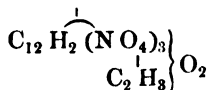
Bibromanisol



Nitranisol



Binitranisol

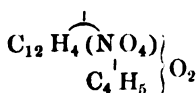


Trinitranisol

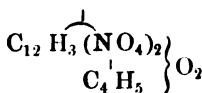
Derivate des Phenyl-Methyläthers.

Das Nitranisol und Binitranisol gehen durch Behandlung mit Schwefelammonium in Anisidin und Nitranisidin über, organische Basen, die mit Säuren krystallisirbare Salze bilden.

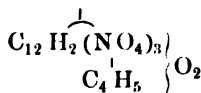
Anisidin und Nitranisidin.



Nitrophenetol



Binitrophenetol



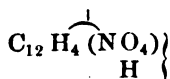
Trinitrophenetol

Nitrirte Derivate des Phenyl-Aethyläthers.

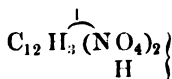
Das Binitrophenetol geht durch Behandlung mit Schwefelammonium in die Basis Nitrophenetid C₁₆H₁₀N₂O₆ über.

Nitrophenetid.

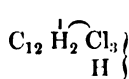
Gechlorte, gebromte und nitrirte Derivate des Benzols.



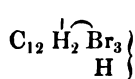
Nitrobenzol



Binitrobenzol



Trichlorbenzol



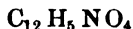
Tribrombenzol

Von diesen Substitutionsproducten verdient das Nitrobenzol eine nähere Betrachtung.

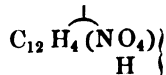
Nitrobenzol.

Syn. Nitrobenzid, künstliches Bittermandelöl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Nitrobenzol

Gelbliche ölige Flüssigkeit von 1,2 specif. Gewicht, bei + 3° C. krystallinisch erstarrend, und bei 213° C. siedend. Der Geruch dieses Körpers ist sehr ähnlich dem des Bittermandelöls. Das Nitrobenzol schmeckt süß, ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Salpetersäure wird es in Binitrobenzol übergeführt.

wird durch Reductionsmittel in Phenylamin verwandelt.

Durch Reductionsmittel, wie Schwefelammonium, Salzsäure und Zink, Essigsäure und Eisenfeile, geht es in Phenylamin über. Binitrobenzol verwandelt sich dabei in Nitranilin oder Nitrophenylamin.

Man erhält das Nitrobenzol durch Behandlung von Benzol oder Phenylwasserstoff mit rauchender Salpetersäure.

Mehr oder weniger reines Nitrobenzol wird gegenwärtig in den Parfümerien vielfach statt des Bittermandelöls angewendet, und zu diesem Behufe aus Benzol gewonnen, wie man selbes aus Steinkohlentheer erhält. Dieser Parfüm wird unter dem Namen künstliches Bittermandelöl oder *Essence de Mirbane* in den Handel gebracht.

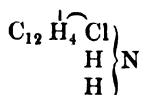
findet unter dem Namen künstliches Bittermandelöl oder *Essence de Mirbane* in der Parfümerie Anwendung.

Gehlornte, gebromte und nitrirte Substitutionsproducte des Phenylamins.

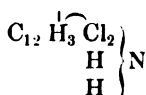
Im Phenylamin kann der Wasserstoff ebenfalls durch Chlor, Jod, Brom und Untersalpetersäure vertreten werden, wodurch neue Basen entstehen, deren Fähigkeit jedoch, sich mit Säuren zu vereinigen, mit der Zahl der substituirten H-Aequivalente abnimmt, so dass die letzten Producte kaum mehr basischer Natur sind. Alle diese Substitutionen erfolgen aber, was hervorgehoben werden muss, innerhalb des Phenyls: es ist also nicht der typische Wasserstoff des Phenylamins, der vertreten wird. Letzterer kann durch andere Alkoholradiale, wie bereits beim Phenylamin gezeigt wurde, vertreten werden. Auch in diesen Imid- und Nitrilbasen des Phenylamins aber kann ein substituirtes Phenyl vorhanden sein.

Substituirtes Phenylamin.

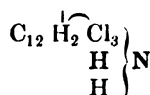
Die wichtigeren derartigen substituirten Phenylamine oder Aniline sind nachstehende:



Chloranilin

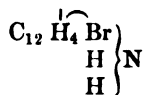


Bichloranilin

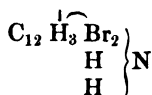


Trichloranilin

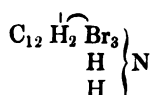
Chloraniline.



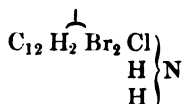
Bromanilin



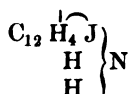
Bibromanilin



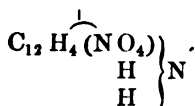
Tribromanilin

Brom-
aniline.

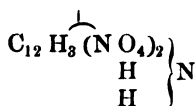
Bibromchloranilin



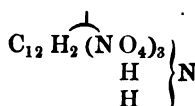
Jodanilin



Nitrilanilin

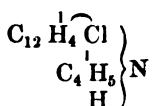


Binitranilin

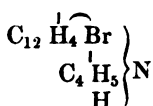


Trinitranilin

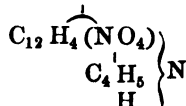
Nitrilaniline.



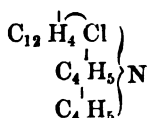
Aethylchloranilin



Biäthylbromanilin



Aethylnitrilanilin



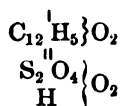
Biäthylchloranilin.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenylverbindungen.

Wenn man Benzol mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so erhält man neben dem unten zu erwähnenden Sulfobenzid eine Säure, welche das zweiatomige Radical Sulfuryl enthält, und die Sulfophenylsäure oder Sulfocarbonsäure genannt wurde.

Sulfo-
phenylsäure.

Ihre empirische Formel ist: C₁₂H₆S₂O₈. Sie kann mit Zugrundelegung der Kekulé'schen gemischten und multiplen Typen geschrieben werden:



Sulfophenylsäure

abgeleitet von dem Typus Wasser secundäre Form, und entstanden gedacht durch Vereinigung der Moleküle des Phenylalkohols und Schwefelsäureanhydrids:



Phenylalkohol und Schwefelsäure- anhydrid geben Sulfophenylsäure

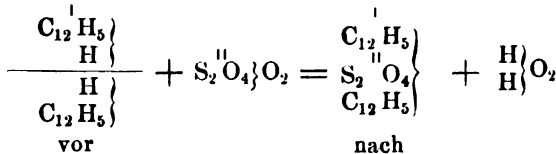
Neben Sulfophenylsäure entsteht bei der Behandlung des Benzols mit rauchender Schwefelsäure, ebenso aber auch, wenn man Schwefelsäureanhydrid auf Benzol einwirken lässt, eine krystallisirte Sulfurylverbindung: das Sulfobenzid: $\text{C}_{24} \text{H}_{10} \text{S}_2 \text{O}_4$.

Sulfo-
benzid.

Seine Formel kann geschrieben werden:



und seine Entstehung liesse sich in nachstehender Weise veranschaulichen.



Diese Art, Umsetzungsvorgänge zu versinnlichen, gibt in vielen Fällen davon ein ausserordentlich anschauliches und leicht fassliches Bild.

B e n z y l .

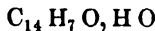


Von diesem Radical sind folgende Verbindungen bekannt:

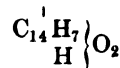
B e n z y l a l k o h o l .

Syn. Benzalkohol.

Nach der Radicaltheorie:



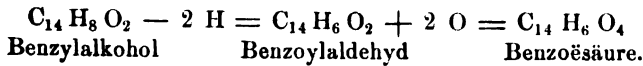
Nach der Typentheorie:



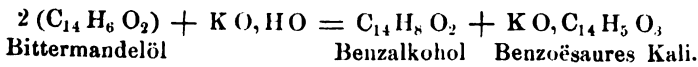
Benzyl-
alkohol.

Oelige, farblose Flüssigkeit, bei 206° C. siedend, von schwachem angenehmem Geruch und 1,063 specif. Gew. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether.

Durch Oxydationsmittel wird der Benzylalkohol in Benzoylwasserstoff oder Bittermandelöl (sein Aldehyd) und in Benzoëssäure (seine eigenthümliche Säure) übergeführt.



Man erhält den Benzylalkohol, indem man Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl) mit einer alkoholischen Kalilösung behandelt, wobei gleichzeitig benzoësaures Kali entsteht:

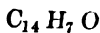


Auch bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Benzylchlorür bildet sich Benzylalkohol.

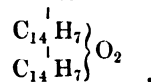
Benzyläther.

Syn. Benzäther.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Zwischen 300° und 315° C. siedende ölige Flüssigkeit, durch Einwirkung von geschmolzener Borsäure auf Benzalkohol darstellbar. Benzyl-Äther.

Von den zusammengesetzten Aetherarten des Benzyls sind zu erwähnen: Zusammen-
gesetzte
Aether des
Benzyls.

Essigsäure-Benzyläther $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{14}\text{H}_7 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$ ölige Flüssigkeit

Benzoëssäure-Benzyläther $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{14}\text{H}_7 \\ \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2 \end{array} \right\} \text{O}_2$ farblose Nadeln.

Ferner der Haloidäther:

Benzylchlorür $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{14}\text{H}_7 \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$ bei 175° C. siedende Flüssigkeit, wird durch Einleiten von Salzsäuregas in Benzalkohol, oder bei der Destillation von Benzylwasserstoff gewonnen. Durch Kalihydrat geht es in Benzalkohol und Chlorwasserstoff über. Benzylchlorür.

Benzylwasserstoff.

Syn. Toluol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farbloses, im Geruch und überhaupt dem Benzol sehr ähnliches, Benzylwasserstoff (Toluol).

stark lichtbrechendes Oel von 0,87 specif. Gew. und bei 109°C. siedend. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether.

Ist im leichten Steinkohlentheer enthalten, und kann daraus durch fractionirte Destillation dargestellt werden, bildet sich aber auch bei der trockenen Destillation mehrerer Harze, so unter anderem des Tolubalsams, daher der Name Toluol; ferner bei der Destillation der Toluylsäure mit Kalk, und bei der Behandlung des Benzylalkohols mit Kali: $3(C_{14}H_8O_2) + KO = KO, C_{14}H_8O_3 + 2(C_{14}H_8) + 3HO$.

Durch Salpetersäure wird das Toluol in

Nitro-
toluol.

Nitrotoluol $C_{14}H_6(NO_2)$ } verwandelt, eine dem Nitrobenzol sehr

ähnliche, bittermandelartig riechende Flüssigkeit. Durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure geht das Toluol in Binitrotoluol

Binitro-
toluol.

$C_{14}H_4(NO_2)_2$ } über, bei 70°C. schmelzende Krystalle. Nitrotoluol lie-

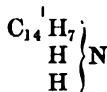
fert mit Schwefelammonium Toluidin. Binitrotoluol Nitrotoluidin. Chlor gibt verschiedene Substitutionsproducte. Rauchende Schwefelsäure

Sulfo-
toluol-
säure.

Sulfotoluolsäure $C_{14}H_7(S_2O_4)$

Benzylamin.

Syn. Toluidin.

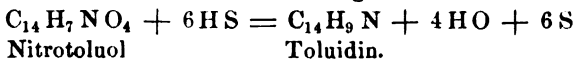


Benzyl-
amin
(Tolui-
din).

Das Toluidin krystallisirt in grossen farblosen Blättern, die bei 40°C. schmelzen, und bei 198°C. sieden. Es hat einen aromatischen Geruch, brennenden Geschmack, bläut schwach geröthetes Lackmuspapier, ist in Wasser wenig löslich, löst sich aber in Alkohol, Aether, flüchtigen, fetten Oelen, Holzgeist und Aceton.

Mit Säuren verbindet es sich zu farblosen, leicht krystallisirbaren Salzen, die sich den Anilinsalzen ähnlich verhalten.

Man erhält das Toluidin bei der Behandlung des Nitrotoluols mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung:



Substitu-
tions-
producte.

Das Toluidin liefert ähnliche Substitutionsproducte wie das Anilin, doch sind nur einige davon bisher dargestellt: Nitrotoluidin, Aethyltoluidin, Diäthyltoluidin und Triäthyltoluylammoniumoxydhydrat.

X y l y l.



Von diesem Radical kennt man bis jetzt nur das Hydrür, die Nitro- und Sulfurylverbindung, und die Ammoniakbase .

Xylylwasserstoff.

Syn. Xylol, Xylen.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Zwischen 128° — 130° C. siedende, ölige, stark lichtbrechende, Xylol. aromatisch riechende Flüssigkeit, in ihren Löslichkeitsverhältnissen etc. mit dem Benzol und Toluol übereinstimmend.

Das Xylol ist in dem Oel enthalten, welches aus dem unreinen Holzgeist des Handels durch Wasser abgeschieden wird, ausserdem im leichten Steinkohlentheeröl, im Holztheer und im Erdöl von Burmah (Rangontheer).

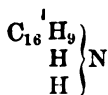
Durch Behandlung mit Salpetersäure geht das Xylol in

Nitroxylol: $\text{C}_{16}\text{H}_8\left(\begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{H} \end{array}\right)$ über, eine gelbe ölige, nach Nitrobenzol Nitroxylol. riechende Flüssigkeit, die mit Reductionsmitteln nach Analogie des Nitrobenzols und Nitrotoluols behandelt, in Xylidin übergeht.

Das so dargestellte

X y l l a m i n

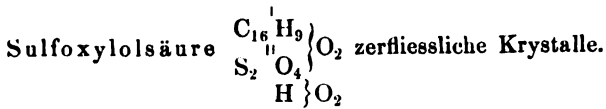
Syn. Xylidin.



ist eine gelbliche, bei 213° — 214° C. siedende, schwach alkalisch reagierende, ölige Flüssigkeit, welche sich an der Luft unter röthlicher Färbung rasch oxydirt, und verharzt. Die Salze sind zum Theil krystallisirbar und reagiren sauer. Das Platindoppelsalz bildet sternförmige Gruppen von kurzen gelben Nadeln.

Durch Behandlung des Xylols mit rauchender Schwefelsäure erhält man die

Sulfo-
xylo-
säure.



Durch Behandlung des Nitroxyls mit rauchender Schwefelsäure die

Nitro-
sulfo-
xylo-
säure.



nur in den Salzen bekannt.

C u m y l.



Von diesem Radical sind ebenfalls nur wenige Verbindungen bekannt: das Hydrür, die Ammoniakbase und einige Derivate.

Cumylwasserstoff.

Syn. Cumol, Cumen.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Cumol.

Farbloses, angenehm aromatisch riechendes Liquidum, bei 151°C. siedend, im übrigen sich den ihm homologen, bereits abgehandelten Hydrüren der Gruppe vollkommen analog verhaltend.

Das Cumol ist im leichten Steinkohlentheer, im Oel des rohen Holzgeistes, im Holztheer, dem Erdöl von Burmah enthalten, und bildet sich ausserdem bei der Destillation der Cuminsäure mit überschüssigem Kalk.

Durch Behandlung mit Salpetersäure geht das Cumol in

Nitro-
cumol.

Nitrocumol $\left. \begin{array}{l} C_{18} H_{10} (N O_4) \\ H \end{array} \right\}$ über, eine schwere ölige Flüssigkeit, die sich durch reducirende Agentien in Cumidin verwandelt.

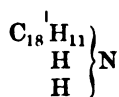
Durch ein Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure bildet sich aus dem Cumol das

Binitro-
cumol.

Binitrocumol $\cdot C_{18} H_9 (N O_4)_2 \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\}$ welches durch Schwefelammonium in Nitrocumidin übergeführt wird.

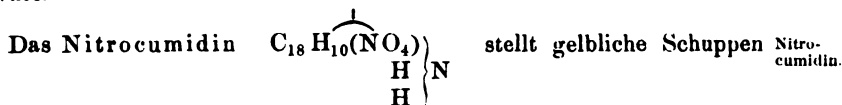
Cumylamin.

Syn. Cumidin.



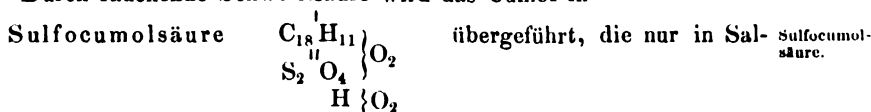
Stark lichtbrechendes öliges Liquidum von eigenthümlichem Geruch, Cumidin. bei niederer Temperatur erstarrend. Leichter als Wasser, darin wenig löslich, löslich in Alkohol und Aether. Siedet bei $225^{\circ} C.$ und verharzt an der Luft. Verbindet sich mit Säuren zu leicht krystallisirbaren sauren reagirenden Salzen.

Das Cumidin liefert den Aniliden und Anilen analoge Substitutionsderivate.



dar, die unter $100^{\circ} C.$ schmelzen. Ist ebenfalls eine Salzbasis.

Durch rauchende Schwefelsäure wird das Cumol in



zen bekannt ist.

Cymyl.



Von diesem Radical, dem höchsten der Reihe, kennt man den Alkohol, das Hydrür, die Ammoniakbase und einige Derivate; allein alle diese Verbindungen noch ziemlich unvollkommen.

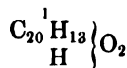
Cumylalkohol.

Syn. Cuminalkohol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



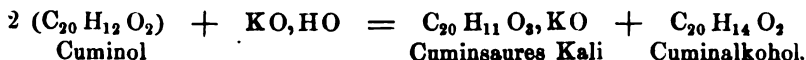
Der Cuminalkohol stellt eine wasserhelle ölige Flüssigkeit dar von Cumin- schwachem aromatischem Geruch, brennendem Geschmack, bei $243^{\circ} C.$ alkohol. siedend, löslich in Weingeist, wenig löslich in Wasser.

300 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicalc.

Geht beim Schmelzen mit Kalihydrat in Cuminsäure und Cymol über, und wird auch durch Salpetersäure in Cuminsäure übergeführt.

Benzoylchlorür und Kaliumcymolat geben Benzoësäure-Cymyläther, der aber nur sehr wenig studirt ist.

Der Cuminalkohol wird durch Behandlung seines Aldehyds: des Cuminylwasserstoffs oder Cuminols, mit weingeistiger Kalilösung ganz ähnlich dem Benzalkohol erhalten:



Cymylwasserstoff.

Syn. Cymol, Cymen.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Cymol.

Farbloses, das Licht stark brechendes, öliges Liquidum, angenehm nach Citronen riechend, bei 175° C. siedend, leichter als Wasser, unlöslich darin, löslich in Alkohol und Aether.

Ist im Römisch - Camillenöl, dem Oel von *Anthemis nobilis*, zugleich mit Cuminol enthalten, ausserdem im Thymianöl, im Oel von *Ptychotis Ajowan*, einer ostindischen zu den Umbelliferen gehörenden Pflanze, ferner dem flüchtigen Oel der Samen des Wasserschieflings (*Cicuta virosa*) und im leichten Steinkohlentheer. Aus dem Cuminalkohol erhält man es durch Behandlung mit Kali, aus dem Laurineencamphor durch Einwirkung von Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid. Mit Salpetersäure behandelt, liefert das Cymol

Nitro-
cymol.

Nitrocymol $\left. \begin{array}{c} \text{C}_{20} \text{H}_{12} (\text{NO}_2) \\ \text{H} \end{array} \right\}$ röthlich braune Flüssigkeit. Dieses geht durch reducirende Agentien in

Cymidin.

Cymylamin oder Cymidin $\left. \begin{array}{c} \text{C}_{20} \text{H}_{13} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ über.

Auch ein Binitrocymol $\left. \begin{array}{c} \text{C}_{20} \text{H}_{11} (\text{NO}_2)_2 \\ \text{H} \end{array} \right\}$ und eine

Sulfocymol-
säure.

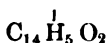
Sulfocymolsäure $\left. \begin{array}{c} \text{C}_{20} \text{H}_{13} \\ \text{S}_2 \text{O}_4 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$ sind dargestellt, aber alle diese

Verbindungen sind noch ausserordentlich wenig studirt.

b. Säureradical e.

Säure-
radicale.

Benzoyl.



Dieses dem Alkoholradical Benzyl parallele Säureradical ist bisher ebenso wenig, wie irgend ein anderes der bis nun abgehandelten sauerstoffhaltigen Säureradical e isolirt, demungeachtet aber muss es als eine Atomgruppe betrachtet werden, welcher der Name eines Radicals ganz unbestritten und in eminentem Grade zukommt. Durch die epochemachenden Untersuchungen von Liebig und Wöhler wurde die Uebertragbarkeit dieser Atomgruppe aufs Schlagendste nachgewiesen, und damit die Radicaltheorie wissenschaftlich begründet. Die damals von den genannten Forschern auf ihre Untersuchung gestützte Ansicht von der Existenz sauerstoffhaltiger Radicale wurde längere Zeit heftig bekämpft, allein dies konnte nicht verhindern, dass ihre Richtigkeit gegenwärtig allgemein anerkannt ist, und von Denjenigen, die sie bekämpften, haben Einige später gerade gewichtige neue Beweise für die Annahme sauerstoffhaltiger Radicale beigebracht.

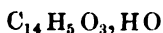
Die Benzoylverbindungen sind sehr zahlreich, und gehören zu den beststudirten der organischen Chemie. Namentlich gilt dies auch von ihren Substitutionsproducten.

Wir wollen, um nicht gegen Plan und Zweck dieses Lehrbuchs zu verstossen, nur die wichtigeren Verbindungen der Benzoylgruppe näher ins Auge fassen.

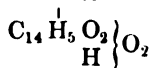
Benzoylsäure.

Syn. Benzoëssäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Die Benzoëssäure stellt farblose, perlmutterglänzende dünne Blättchen und Nadeln dar, welche schwach aromatisch riechen, und einen schwach sauren stechenden Geschmack besitzen. Die Benzoëssäure schmilzt bei 121° C. und siedet bei 249° C., indem sie dabei in sehr schönen irisirenden Nadeln sublimirt. In offenen Gefässen verflüchtigt sie sich aber schon bei 100° C. in nicht unerheblicher Menge. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leichter in heissem, in Alkohol und Aether löst sie sich aber leicht auf. Ihre Lösungen reagiren sauer. Auch in Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich, und wird aus der Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen. Ihre Dämpfe greifen die Schleimhäute an und reizen zu Husten und Thränen. An der Luft erhitzt, brennt sie

Benzoë-
säure.Eigen-
schaften

mit leuchtender Flamme. Die verschiedenen chemischen Agentien, die man zu Umsetzungen organischer Verbindungen anzuwenden pflegt, bewirken die Bildung zahlreicher Zersetzungs- und Substitutionsderivate, von denen später die Rede sein wird. In eigenthümlicher Weise aber reagirt der thierische Organismus auf Benzoësäure.

Die Benzoësäure innerlich genommen, verwandelt sich nämlich in Hippursäure, eine stickstoffhaltige im Harn der Pflanzenfresser normal vorkommende Säure, von der weiter unten näher die Rede sein wird.

Vor-
kommen.

Vorkommen. Die Benzoësäure ist in vielen Harzen und mehreren ätherischen Oelen enthalten, so im Benzoëharz (daher der Name), Drachenblut, Storax, Perubalsam, dem Harze von *Xanthorrhoea hastilis*, im Mayoran-, Bergamottöl, den Samen von *Evonymus europaeus*, in der Vanille, in *Anthoxanthum odoratum* und *Asperula odorata*, im *Castoreum*, und endlich im gefaulten Pferdeharn. Auch im Menschenharn scheint unter gewissen Umständen Benzoësäure enthalten zu sein.

Bildung.

Ihre wichtigeren Bildungsweisen sind folgende: Sie bildet sich durch Oxydation ihres Aldehyds: des Bittermandelöls, ihres Alkohols: des Benzalkohols, durch Oxydation des Cumols, des Zimmtöls, der Zimmtsäure, der Albuminate; sie entsteht bei der trockenen Destillation der Chinasäure, endlich beim Kochen der Hippursäure mit Säuren und Alkalien.

Darstel-
lung.

Darstellung. Man gewinnt die Benzoësäure hauptsächlich aus Benzoëharz und aus gefaultem Pferdeharn. Aus Ersterem durch Sublimation, indem man das gepulverte Harz der Sublimation unterwirft. Zu derartigen Sublimationen passende Apparate versinulicht

Fig. 6.

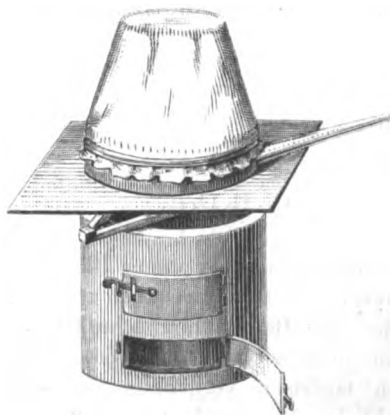
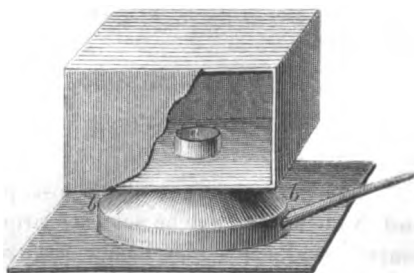


Fig. 7.

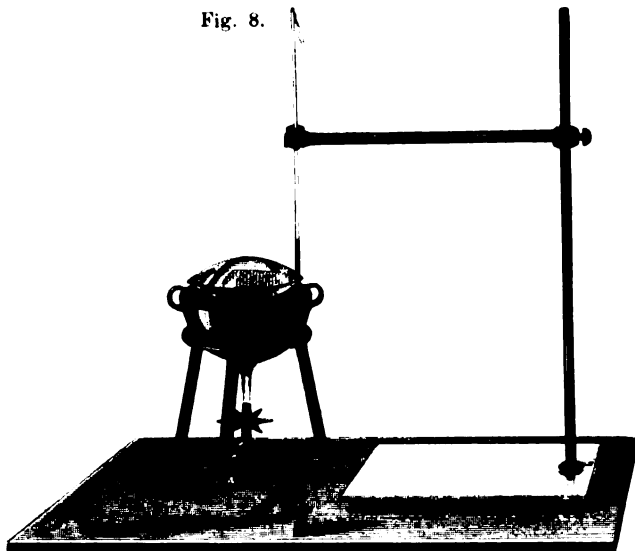


Die sublimirende Benzoësäure sammelt sich in dem Papierhute der Fig. 6 oder dem Pappkasten der Fig. 7 an; das Benzoëharz selbst befindet sich in dem flachen mit einer Handhabe versehenen Grapen, der vorsichtig erhitzt wird.

Zu Sublimationen der Benzoësäure im kleineren Massstabe, und zu Sublimationen organischer Körper überhaupt dient auch der Apparat Fig. 8.

Der Apparat besteht aus zwei gleich grossen gut aufeinander schliessenden Uhrgläsern, von denen das untere flacher, das obere mehr gewölbt ist; beide werden durch eine federnde Klammer zusammengehalten. Soll der Apparat in Anwendung

Fig. 8.



kommen, so bringt man in das untere Uhrglas die zu sublimirende Verbindung, schneidet hierauf eine Papierscheibe aus, die genau den Durchmesser der Uhrgläser besitzt, legt selbe auf das untere Uhrglas, passt darauf das obere Uhrglas, schiebt über beide die Klammer, stellt den so hergerichteten Apparat auf das Kesselchen eines Wasserbades, das hier als Luftbad dient, und in seinem Rande eine Oeffnung zur Aufnahme eines Thermometers besitzt, und erhitzt nun allmählich das Luftbad. Die sublimirende Substanz gelangt als Dampf durch das Papier-Diaphragma, welches gleichsam als Filter wirkt, und setzt sich an der oberen Innenwandung des oberen Uhrglases gewöhnlich in prachtvollen Krystallen ab.

Auf nassem Wege erhält man die Benzoësäure aus dem Benzoëharz, indem man dasselbe mit Kalkmilch auskocht, und aus der filtrirten und abgedampften, benzoësauren Kalk enthaltenden Lösung die Benzoësäure durch Salzsäure ausscheidet, und durch Sublimation reinigt. In ganz ähnlicher Weise erhält man sie aus gefaultem Pferdeharn.

In der Pharmacie und Medicin findet sie unter der Bezeichnung *Acidum benzoicum*, *Flores Benzoës*, Benzoëblumen Anwendung.

*Flores
Benzoës.*

Benzoësaure Salze.

Ihre allgemeine Formel ist $C_{14}H_5O_2 \left. \begin{array}{l} \\ M \end{array} \right\} O_2$.

Die benzoësauren Salze sind meist in Wasser und Alkohol löslich. Aus ihren Lösungen wird die Benzoësäure durch stärkere Säuren gefällt. Bei der trockenen Destillation werden sie zersetzt, indem sich dabei unter anderen Producten Benzol (s. d.) und Benzoësäure-Phenyläther bildet.

*Benzoë-
saure
Salze.*

Benzoësaures Kupferoxyd $C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Cu \end{matrix} \right\}$ ist ein blaues, in kleinen Nadeln krystallisirendes Salz. Bei der trockenen Destillation liefert es Benzoëssäure, Benzol, Phenylalkohol, Phenyläther, Benzoëssäure-Phenyläther, und bei nicht zu starkem Erhitzen salicylsaures Kupferoxydul.

Benzoësaures Silberoxyd $C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Ag \end{matrix} \right\}$ ist ein weisser käsiger Niederschlag, der aus der wässerigen Lösung sich in glänzenden Blättchen abscheidet.

Aether der Benzoëssäure.

Benzoësaures Methyl $C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ C_2 H_3 \end{matrix} \right\} C_2$. Farbloses, angenehm riechendes Oel, bei 198° C. siedend, beinahe unlöslich in Wasser. Wird durch Destillation von Benzoëssäure, Schwefelsäure und Methylalkohol dargestellt.

Benzoësaures Aethyl $C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ C_4 H_5 \end{matrix} \right\}$ verhält sich dem vorigen ähnlich, siedet bei 203° C. und wird durch Destillation von Weingeist, Benzoëssäure und Salzsäure erhalten. Dieser Aether ist unter den Producten der trockenen Destillation des Toluharzes enthalten.

Benzoësaures Amyl $C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ C_{10} H_{11} \end{matrix} \right\}$ zwischen 252° und 284° C. siedende ölige Flüssigkeit.

Benzoësaures Phenyl (Benzophenid) $C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ C_{12} H_5 \end{matrix} \right\}$. Farblose monoklinometrische Prismen, beim Erwärmen angenehm nach Geranien und Rosen riechend, bei 78° C. schmelzend, bei stärkerem Erwärmen sublimirend. Löslich in heissem Weingeist und Aether. Durch schmelzendes Kalihydrat zerfällt das benzoësaure Phenyl in benzoësaures Kali und Kaliumphenylat.

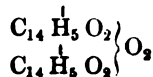
Dieser Ester bildet sich bei der trockenen Destillation des benzoësauren Kupferoxyds, kann aber auch durch Behandlung von Phenylalkohol und Benzoylchlorür dargestellt werden.

Benzoëssäureanhydrid.

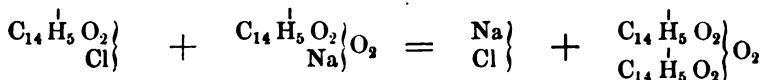
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

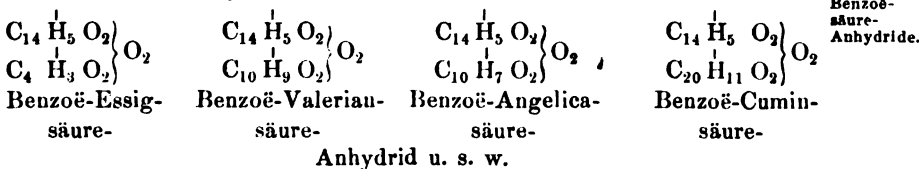


Farblose rhombische, bei 42° C. schmelzende Prismen, die sich bei 310° C. unzersetzt verflüchtigen. Riecht eigenthümlich, von Benzoëssäure verschieden, schmilzt in kochendem Wasser, und geht darin sehr langsam in Benzoëssäurehydrat über. In Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösungen reagieren nicht sauer. Man erhält das Benzoëssäureanhydrid leicht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf benzoëssaures Natron :



Auch bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf benzoëssaures Natron erhält man es.

Bringt man Benzoylchlorid statt mit benzoëssaurem Natron mit den Natronsalzen anderer einbasischer organischer Säuren zusammen, so erhält man gemischte Anhydride, so z. B.:



Benzoyl und Wasserstoff.

Benzoylwasserstoff.

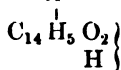
Syn. Bittermandelöl, Benzaldehyd, Aldehyd der Benzoëssäure.

Oleum Amygdalarum amararum (off.).

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typeentheorie:



Das Bittermandelöl, ein Glied der früher unter dem Namen „ätherische Oele“ zusammengefassten Gruppe, ihrem chemischen Charakter nach oft sehr verschiedener, und zunächst nur ihrem Ursprung nach zusammengehöriger organischer Verbindungen, — gehört mit zu den interessantesten Stoffen der organischen Chemie.

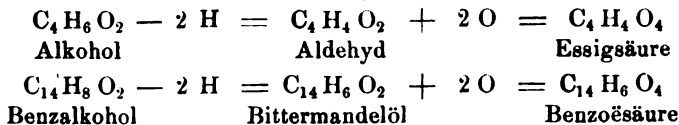
Es ist ein farbloses, gewöhnlich aber bald nachdunkelndes und dann blassgelb gefärbtes, öliges Liquidum von 1,043 specif. Gew. und 180° C. Siedepunkt. Es riecht angenehm aromatisch, schmeckt brennend, ist brennbar und brennt mit leuchtender Flamme. Mit Alkohol und Aether mischt es sich in allen Verhältnissen, und ist auch in Wasser (in 30 Thln.) löslich. Wird es mit Wasser destillirt, so geht es, obgleich sein Siedepunkt bei 180° C. liegt, schon mit den Wasserdämpfen über, eine Eigenschaft, die es mit allen ätherischen Oelen theilt. Das reine Bittermandelöl ist nicht giftig. Das käufliche aber, welches aus weiter

Bitterman-
delöl.

Das reine
ist nicht
giftig, das
käuflche
blausäure-
haltig und
daher giftig.

unten zu erörternden Gründen stets blausäurehaltig ist, ist deshalb giftig, ein Umstand, der wohl zu beachten ist.

Das Bittermandelöl ist seinem chemischen Charakter nach ein Aldehyd, und zwar der Aldehyd der Benzoësäure. Zu letzterer steht es in demselben Verhältnisse, wie der Acetylaldehyd zur Essigsäure, der Valerylaldehyd zur Valeriansäure, u. s. w. Es entsteht aus dem Benzylalkohol durch Verlust von 2 Aeq. H, und geht durch Aufnahme von 2 O in Benzoësäure über.



Es verwandelt sich an der Luft in Benzoësäure und ozonisirt gleichzeitig den Sauerstoff der atmosphärischen Luft.

Versuche zur Confirmation dieser Thatsache.

Das Bittermandelöl nimmt beim blossen Stehen an der Luft und in schlecht schliessenden Gefässen sehr rasch Sauerstoff auf, und verwandelt sich in Benzoësäure, die sich in Krystallen ausscheidet. Die Krystalle, die sich in altem Bittermandelöl so häufig bilden, sind in der That Benzoësäure.

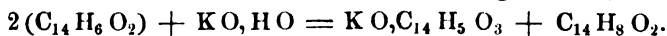
Diese Oxydation des Bittermandelöls zu Benzoësäure wird durch das Licht sehr begünstigt, und ebenso ist es nachgewiesen, dass gleichzeitig mit dieser Oxydation ein Theil des Sauerstoffs ozonisirt, d. h. activ wird, dass somit das Bittermandelöl ein Ozonträger ist. Schüttelt man Jodkalium-Stärkekleister mit atmosphärischer Luft, so tritt durchaus keine Bläuung ein, ebensowenig, wenn man Bittermandelöl bei völligem Ausschlusse von Sauerstoff mit Jodkaliumstärkekleister zusammenbringt; schüttelt man aber Jodkaliumstärkekleister mit etwas Bittermandelöl und atmosphärischer Luft, so tritt alsbald intensive Bläuung ein; rascher und intensiver noch im Sonnenlichte wie im zerstreuten Tageslichte, während bei völligem Ausschluss des Lichtes eine Einwirkung nicht stattfindet. Ebenso bläuet sich Guajaktinctur, wenn sie mit Bittermandelöl im Lichte geschüttelt wird. Bringt man endlich einen Tropfen Bittermandelöl auf eine blanke Kupferplatte, und lässt, indem man den Tropfen hin und her bewegt, directes intensives Sonnenlicht darauf fallen, so bilden sich alsbald Krystalle von benzoësaurem Kupferoxyd. Dieser interessante Versuch beweist, dass indem sich das Bittermandelöl zu Benzoësäure oxydirt, der Sauerstoff ozonisirt und dadurch fähig wird, das Kupfer schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Kupferoxyd zu oxydiren, und dass diese Ozonisation nur unter Einwirkung des Lichtes erfolgt.

Auch das übrige Verhalten des Bittermandelöls ist das eines Aldehydes; es wird durch alle oxydirenden Agentien in Benzoësäure verwandelt, und mit doppelt schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen; so bildet sich beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von doppelt-schwefligsaurem Natron die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{NaO} \cdot 2\text{SO}_2 + 2\text{aq}$. Mit Kali liefert es zwar kein Aldehydharz, geht aber in eine krystallisirte isomere Modification:

Saures schwefligsaures Benzaldehyd-Natron.

das Benzoïn: C₂₈H₁₂O₄, deren Aequivalent sonach doppelt so gross ist wie das des Bittermandelöls, über.

Wird Bittermandelöl mit einer alkoholischen Kalilösung erhitzt, so bildet sich benzoësaures Kali und Benzalkohol (vergl. S. 295):



Durch schmelzendes Kalihydrat wird es in Benzoësaure unter Entwicklung von Wasserstoff verwandelt.

Das Bittermandelöl liefert eine grosse Reihe von Substitutionsproducten und anderen Derivaten. Wir werden diejenigen davon, die für die Entwicklung des Systems wichtig sind, weiter unten noch berühren. Praktisches Interesse besitzen sie nicht.

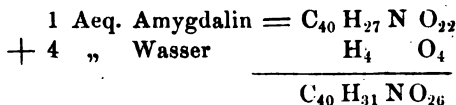
Dem thierischen Organismus einverleibt, erscheint es im Harn als Hippursäure wieder.

Bildung. Das Bittermandelöl hat seinen Namen daher erhalten, weil es gewöhnlich aus den bitteren Mandeln durch Destillation derselben mit Wasser dargestellt wird. Es ist aber in den bitteren Mandeln nicht enthalten, sondern bildet sich erst durch eine Gährung, welche eintritt, wenn die bitteren Mandeln zerstoßen und mit Wasser befeuchtet werden. Bekanntlich haben die bitteren Mandeln keinen Geruch; werden sie aber mit Wasser zerstoßen, so tritt sogleich der Bittermandelölgeruch auf, ebenso, wenn man sie zwischen den Zähnen zerquetscht. Der Grund hiervon ist einfach der, dass in den bitteren Mandeln ein gährungsfähiger Körper, das Amygdalin: C₄₀H₂₇N O₂₂, enthalten ist, welcher in den süssen Mandeln fehlt, und gleichzeitig mit dem Amygdalin auch ein Ferment: das Emulsin, ein eiweissartiger Stoff, der sich ebensowohl in den süssen wie in den bitteren Mandeln findet, und der in dem Samen der bitteren Mandeln in eigenen Zellen enthalten zu sein scheint, die mit jenen, in welchen zunächst das Amygdalin gebildet wird, nicht unmittelbar communiciren. So wie aber bei Gegenwart von Wasser die bitteren Mandeln zerquetscht werden, findet sogleich die Einwirkung des Ferments: des Emulsins, auf das Gährungsmaterial: das Amygdalin, statt, und letzteres, welches wir später noch näher kennen lernen werden, spaltet sich in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker unter Aufnahme von Wasser.

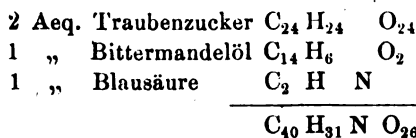
Das Bittermandelöl geht im thierischen Organismus in Hippursäure über.

Bildung.

Amygdalinalihrung.



geben:



Es wird also bei der Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser

neben Bittermandelöl und Zucker auch Blausäure gebildet, eines der heftigsten, gefährlichsten Gifte, und hieraus erklärt es sich, dass Mandelmilch, mit bitteren Mandeln bereitet, giftig wirkt, und dass käufliches Bittermandelöl, sehr unvollkommen gereinigt, weil blausäurehaltig, giftig ist, während das gereinigte nicht giftig ist.

Warum aus bitteren Mandeln bereitetes Mandelmilch giftig wirkt.

Ausser durch Gährung des Amygdalins bildet sich aber das Bittermandelöl noch auf mehrfach andere Weise; so bei der Oxydation des Benzylalkohols durch Salpetersäure und Bleisuperoxyd, bei der Behandlung der Zimmtsäure, des Zimmtalkohols, des Styracins mit oxydierenden Agentien, bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Albuminate, bei der trockenen Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und benzoësaurem Kalk, und auf verschiedene andere Weise.

Darstellung.

Die gewöhnlichste Methode der Darstellung des Bittermandelöls besteht darin, von fettem Oel durch Pressen befreite bittere Mandeln, mit Wasser zu einem Brei angerührt, 24 Stunden stehen zu lassen und hierauf zu destilliren. Das mit den Wasserdämpfen übergehende rohe blausäurehaltige Bittermandelöl, welches sich am Boden der Vorlage als eine schwere Oelschicht absetzt, wird, um es von Blausäure zu befreien, mit einer Lösung von Eisenchlorür und Kalkhydrat geschüttelt und rectificirt. Oder man schüttelt es auch wohl mit einer gesättigten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron, und zerlegt die mit kaltem Weingeist gewaschene Krystallmasse von zweifach-schwefligsaurem Bittermandelöl-Natron (s. oben) mit kohlen-saurem Natron.

Das bei der Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser übergehende Wasser der Vorlage ist eine Auflösung des Bittermandelöls, welche früher unter dem Namen *Aqua Amygdalarum amararum* häufiger ärztlich angewendet war, wie gegenwärtig. Es enthält natürlich geringe Mengen von Bittermandelöl und Blausäure. Dieselben Bestandtheile enthalten: *Aqua Laurocerasi*, Kirschchlorbeerwasser: erhalten durch Destillation der frischen Blätter von *Prunus Laurocerasus*,

Aqua Amygdalarum amararum.

Aqua Laurocerasi.

Aqua Cerasorum nigrorum, Kirschwasser: erhalten durch Destillation der mit den Kernen zerstossenen wilden Kirschen mit Wasser.

Aqua Cerasorum nigrorum.

Diese Wasser enthalten Bittermandelöl und Blausäure, weil sie durch Destillation von Amygdalin- und Emulsin-haltenden Pflanzentheilen gewonnen werden. Indem man ihre medicinische Wirksamkeit nach ihrem Blausäuregehalte beurtheilt, besteht die gewöhnliche Prüfung ihres Werthes in der Ermittlung ihres Blausäuregehaltes, deren Methode weiter unten besprochen wird.

Bei der Destillation ätherischer Oele überhaupt übergehende Wasser nennt man in der Pharmacie „*Aquae destillatae*“, die meisten derselben sind gegenwärtig obsolet.

Aquae destillatae.

Das Kirschchlorbeeröl, Pfirsichblätteröl, und das Oel der Traubenkirsche (*Prunus Persica* und *Prunus Padus*) bestehen im Wesentlichen ebenfalls aus Bittermandelöl.

Kirschchlorbeeröl, Pfirsichblätteröl, Traubenkirschenöl.

Benzoyl und Alkoholradicale.

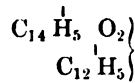
Benzaceton.

Syn. Benzophenon, Benzoyl-Phenylür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Diese früher auch wohl Benzon genannte Verbindung ist ein Product der trockenen Destillation des benzoësauren Kalks. Benzaceton.

Sie stellt grosse, farblose, aromatisch riechende rhombische Prismen dar, die bei 46° C. schmelzen, und bei 315° C. ohne Zersetzung sich verflüchtigen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

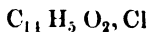
Beim Erhitzen mit Natronkalk zerfällt das Benzaceton in benzoësaures Natron und Phenylwasserstoff (Benzol), durch rauchende Salpetersäure wird es in Binitrobenzaceton übergeführt.

Benzoyl und Salzbildner.

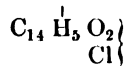
Benzoylchlorür.

Syn. Chlorbenzoyl.

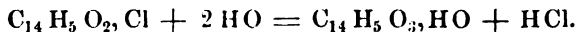
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farbloses, stark lichtbrechendes brennbares Liquidum von durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch, von 1,196 specif. Gew. und 196° C. Siedepunkt. Sinkt im Wasser unter und zersetzt sich damit allmählich in Benzoëssäure und Salzsäure: Benzoylchlorür.



Mit den Alkalisalzen anderer einbasischer Säuren oder benzoësauren Alkalien zusammengebracht, liefert es durch doppelte Zersetzung Anhydride, indem sich gleichzeitig ein Chlormetall bildet.

Mit Bromkalium gibt es

Benzoylbromür $C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2 \left. \begin{array}{l} \\ Br \end{array} \right\}$ weiche, leicht schmelzbare Krystallblätter. Benzoylbromür und Benzoyljodür.

Mit Jodkalium

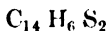
Benzoyljodür $C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2 \left. \begin{array}{l} \\ J \end{array} \right\}$ gleichfalls krystallinische, leicht schmelzbare Masse.

Benzoyl und Schwefel.

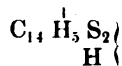
Sulfobenzoylwasserstoff.

Syn. Sulfobittermandelöl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Sulfobittermandelöl.

Bildet sich beim Vermischen einer weingeistigen Lösung von Bittermandelöl mit Schwefelammonium.

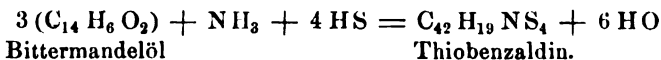
Weisses krystallinisches Pulver von unangenehmem Zwiebelgeruch, bei 90° C. erweichend und bei höherer Temperatur sich in verschiedene Producte, worunter Schwefelwasserstoff, zersetzend.

Thiobenzaldin.



Thiobenzaldin.

Diese Verbindung entspricht dem Thialdin der Acetylreihe und entsteht auch auf analoge Weise durch Behandlung des Bittermandelöls mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium:

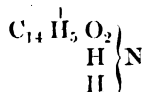


Bei 125° C. schmelzende, farblose Krystallblättchen von dem Sulfobittermandelöl ähnlichem, widrigem Geruch.

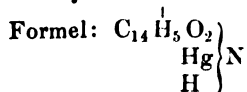
Ammoniakderivate des Benzoyls.

Benzoylamid.

Syn. Benzamid.

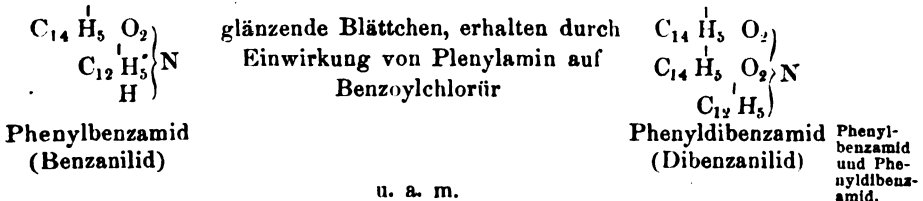


Das Benzamid krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 115° C. schmelzen, und bei höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigen. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in kochendem dagegen so wie in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. Beim Kochen mit Alkalien und starken Säuren zersetzt es sich in benzoësaures Ammoniak. Mit Chlorwasserstoffsäure und mit Quecksilber vereinigt es sich zu krystallisirbaren Verbindungen. Die Quecksilberverbindung hat die



Das Benzamid kann auf verschiedene Weise erhalten werden: durch Behandlung von Benzoylchlorür mit Ammoniak, durch die Einwirkung des letzteren auf Benzoësäure-Anhydrid, auf benzoësaures Aethyl, — durch trockne Destillation eines Gemenges äquivalenter Mengen von benzoësaurem Natron und Salmiak, endlich bei Behandlung der Hippursäure mit Bleisuperoxyd.

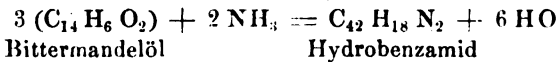
Das Benzamid liefert mehrere Substitutionsproducte und sonstige Derivate, worunter die secundären Amide:



Hydrobenzamid.



Mit Ammoniakflüssigkeit zusammengebracht, verwandelt sich das Bittermandelöl in Hydrobenzamid: Hydrobenzamid.



in Alkohol und Aether lösliche, bei 110° C. schmelzende, farblose Octäeder. Mit Säuren zerfällt es in Ammoniak und Bittermandelöl, durch Alkalien und durch Erhitzen für sich wird es ohne Aenderung der Zusammensetzung in eine organische Base: das Amarin, umgewandelt.

Das Amarin bildet in Alkohol und Aether leicht lösliche, vierseitige Prismen. Es reagirt alkalisch und bildet mit Säuren krystallisirbare Salze. Amarin.

Die Constitution des Hydrobenzamids und Amarins ist noch unermittelt.

Benzoylamidosäure.

Syn. Benzaminsäure, Amidobenzoësäure.

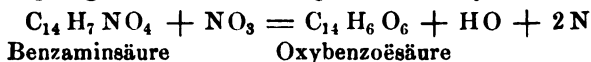


Farblose, kleine Nadeln und Krystallwarzen, beim Erhitzen schmelzend und theilweise unzersetzt sublimirend. In kaltem Wasser wenig, in heissem sowie in Alkohol und Aether löslich. Die Lösungen zersetzen sich an der Luft. Benzaminsäure.

Die Benzaminsäure bildet mit den Alkalien in Wasser und Alkohol

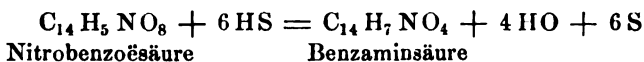
lösliche, nicht krystallisirende Salze, mit den Oxyden der schweren Metalle meist unlösliche Salze. Auch mit mehreren Säuren vereinigt sie sich zu krystallisirbaren Verbindungen, so namentlich mit Salpetersäure und Schwefelsäure.

Mit salpetriger Säure behandelt, geht sie in Oxybenzoësäure über:



Beim Erhitzen mit Platinschwamm zerfällt sie in Kohlensäure und Phenylamin, durch rauchende Salpetersäure liefert sie Trinitrophenylsäure.

Die Benzaminsäure bildet sich bei der Behandlung von nitrobenzoësaurem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff:



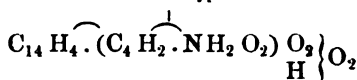
Hippursäure.

Syn. Benzacetamidosäure?

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Hippur-
säure.

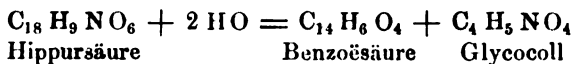
Obleich die Constitution dieser Säure noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt ist, so besteht doch darüber kein Zweifel, dass sie einerseits zur Benzoësäure, und andererseits zum Glykokoll oder der Amidoessigsäure (Acetamidosäure) in natürlicher Beziehung steht; nicht nur zerfällt sie nämlich unter der Einwirkung verschiedener Agentien in diese beiden Stoffe, sondern kann auch durch Einwirkung von gewissen Benzoylverbindungen auf Acetamidosäure künstlich dargestellt werden. Man ist demnach nur über die Form nicht einig, in welcher diese Beziehungen in einer Formel ausgedrückt werden sollen. Nach der von uns angenommenen typischen Formel wäre die Hippursäure Benzacetamidosäure, d. h. Benzoësäure, in welcher 1 Aeq. H des Benzoyls durch das Radical der Amidoessigsäure vertreten wäre.

Die Hippursäure stellt grosse wohlausgebildete, milchweisse vierseitige Prismen dar, die geruchlos sind, schwach bitterlich schmecken, in kochendem Wasser und Weingeist leicht, in kaltem Wasser und Aether aber schwieriger löslich sind. Die Lösungen reagiren sauer.

Wichti-
gere Zer-
setzungen.

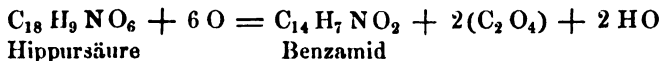
Beim Erhitzen schmilzt die Hippursäure zu einem öligen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt; beim stärkeren Erhitzen zerfällt sie anfangs in Benzoësäure und benzoësaures Ammoniak, hierauf in Benzonitril (Phenylcyanür), Blausäure und einen harzartigen Körper.

Wird die Hippursäure mit Salzsäure, Schwefelsäure, oder anderen starken Säuren, oder mit Alkalien gekocht, so spaltet sie sich in Benzoësäure und Amidoessigsäure (Glykokoll):

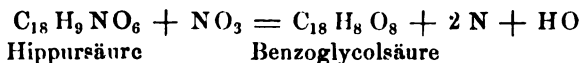


Eine ähnliche Zersetzung erleidet sie durch Fermente in alkalischen Flüssigkeiten, z. B. in faulendem Harn.

Mit Wasser und Bleisuperoxyd erwärmt, liefert die Hippursäure Benzamid, Kohlensäure und Wasser:



Durch salpetrige Säure endlich wird sie in Benzoglycolsäure (s. unten) verwandelt:



Durch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure wird sie in Nitrohippursäure verwandelt.

Mit Basen vereinigt sich die Hippursäure zu den hippursäuren Salzen, die krystallisirbar und meist in Wasser löslich sind. Die Lösungen der hippursäuren Salze werden durch stärkere Säuren unter Ausscheidung der Hippursäure zersetzt.

Hippur-
säure
Salze.

Der hippursäure Kalk $\text{C}_{18} \text{H}_8 \text{NO}_4 \left. \vphantom{\text{C}_{18} \text{H}_8 \text{NO}_4} \right\} \text{O}_2 + 3 \text{ aq.}$ krystallisirt in Säulen oder Blättchen.

Das hippursäure Silber $\text{C}_{18} \text{H}_8 \text{NO}_4 \left. \vphantom{\text{C}_{18} \text{H}_8 \text{NO}_4} \right\} \text{O}_2$ in farblosen, seideglänzenden Nadeln.

Vorkommen und Bildung. Die Hippursäure ist eines der Producte des thierischen Stoffwechsels, und insbesondere des Stoffwechsels der Pflanzenfresser. Sie ist nämlich ein normaler Bestandtheil des Harns pflanzenfressender Säugethiere, vor Allem der Pferde, dann aber auch des Rindes, der Ziege, des Schafes, des Hasen, des Elephanten, der Kameele u. a. m. Im menschlichen Harn ist sie bei gesunden Individuen und normaler Nahrung nur in geringer Menge vorhanden, allein bei ausschliesslicher Pflanzenkost vermehrt sie sich darin derart, dass ihre Menge der im Harn von Herbivoren vorkommenden gleichkommt; auch bei *Diabetes mellitus* nimmt ihre Menge im Menschenharn zu. Ausserdem wurde sie im Blute der Rinder und Pferde, in den Excrementen von *Testudo graeca*, gewisser Schmetterlinge und Habichtsmotten, und in den Hautschuppen bei einer Ichthyosis genannten Hautkrankheit nachgewiesen. Auch in den Nebennieren von Pflanzenfressern scheint sie enthalten zu sein.

Vorkom-
men und
Bildung.

Die Hippursäure ist eine Verbindung, deren Erzeugung in unserem Organismus ganz willkürlich hervorgerufen werden kann, d. h. die wir selbst in unserem Organismus künstlich darstellen können. Wenn wir nämlich Benzoësäure geniessen, so verwandelt sich diese Säure, in unserem Organismus die Elemente der Amidoessigsäure aufnehmend, in Hippursäure, welche im Harn dann in reichlicher Menge nachzuweisen ist,

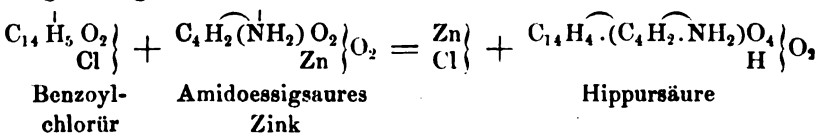
Willkürli-
che Er-
zeugung
derselben
im Thier-
organism-
us.

Ebenso verwandeln sich andere Stoffe im Organismus in Hippursäure, solche nämlich, die sich dabei, wie es scheint, in Benzoësäure verwandeln, und dann erst in Hippursäure übergehen: Bittermandelöl, Zimmtsäure u. a. m.

Synthetische Erzeugung derselben.

Auch auf synthetischem Wege lässt sich die Hippursäure künstlich darstellen.

Man erhält Hippursäure, wenn man Benzoësäure und Glycocoll (Amidoessigsäure) in zugeschmolzenen Röhren auf etwa 160°—180° C. erhitzt; ferner durch Behandlung von Chlorbenzoyl mit amidoessigsäurem Zink. Den Vorgang versinnlicht nachstehende typische Formelgleichung:



Darstellung.

Die gewöhnlichste Art der Darstellung der Hippursäure besteht darin, frischen Pferdeharn mit Kalkmilch vermischt einige Minuten lang zu kochen, hierauf zu coliren, rasch auf ein geringeres Volumen einzudampfen, und aus der eingedampften, hippursäuren Kalk enthaltenden Lösung die Hippursäure durch Salzsäure zu fällen. Durch Umkrystallisiren wird sie gereinigt.

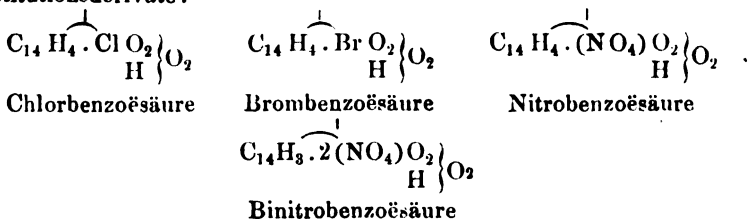
Nimmt man faulen Pferdeharn, so erhält man keine Hippursäure, sondern Benzoësäure, ebenso soll auch nach angestrebter Arbeit der Pferde der Harn derselben nur Benzoësäure enthalten.

Gechlorte, gebromte und nitrirte Substitutionsproducte der Benzoylverbindungen.

Die Substitutionsproducte der Benzoylverbindungen sind ausserordentlich zahlreich, wir heben daher nur die wichtigeren hervor.

Derivate der Benzoësäure.

Aus der Benzoësäure erhält man bei geeigneter Behandlung die Substitutionsderivate:



Die Nitrobenzoësäure geht im Organismus in Nitrohippursäure über.

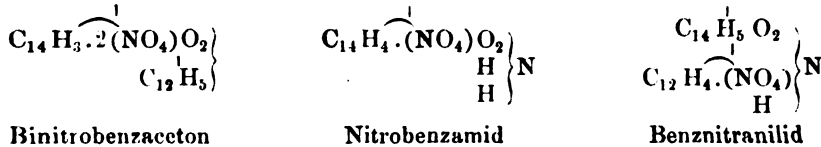
Die Nitrobenzoësäure: weisse Nadeln und Blättchen, bei 127° C. schmelzend, bei stärkerem Erwärmen sublimirend. Durch Schwefelammonium wird die Nitrobenzoësäure in Benzaminsäure verwandelt; im thierischen Organismus geht sie in Nitrohippursäure über.

Aus dem Bittermandelöl sind dargestellt:



Derivate
des Bitter-
mandelöls.

Aus dem Benzaceton und dem Benzamid:



des Benz-
acetons
und Benz-
amids.

u. a. m.

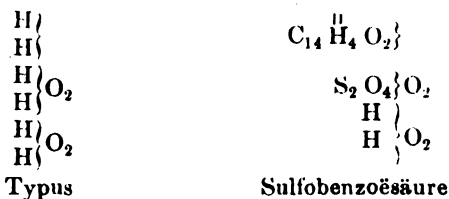
Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Benzoësäure.

Durch Einwirkung der Dämpfe des Schwefelsäureanhydrides auf Benzoësäure erhält man eine Sulfurylverbindung, die Sulfobenzoë-
säure, eine zweibasische nur schwierig krystallisirbare Säure von der Formel: $C_{14}H_6S_2O_{10}$.

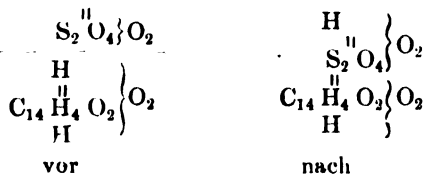
Sulfoben-
zoësäure.

Ueber die rationelle Formel dieser Verbindungen ist noch keine vollständige Uebereinstimmung erzielt. Einige Chemiker nehmen an, dass darin neben dem Radical der Schwefelsäure: Sulfuryl, kein Benzoyl mehr enthalten sei, sondern ein aus dem Benzoyl durch Verlust von 1 Aeq. H zweiatomig gewordenes Radical: $C_{14}H_4O_2$. Die Formel der Sulfobenzoësäure wäre dann von einem gemischten Typus in nachstehender Weise abzuleiten:

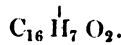
Ausichten
über ihre
chemische
Constitu-
tion mit
Zugrunde-
legung
der gemischten
Typen.



und ihre Bildung würde sich wie folgt schematisch versinnlichen lassen:



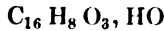
T o l u y l.



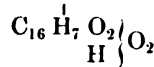
Von diesem Radical ist nur die Säure sammt einigen Derivaten bekannt.

Toluylsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Toluylsäure

Feine weisse Nadeln, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Beim Erwärmen schmelzend und hierauf unzersetzt sublimirend.

geht im thierischen Organismus in die der Hippursäure homologe Toluylsäure über.

Verwandelt sich durch rauchende Salpetersäure in Nitrotoluylsäure, liefert bei der Destillation mit überschüssigem Kalk Toluol; im thierischen Organismus verwandelt sie sich in die der Hippursäure homologe Toluylsäure: $C_{10} H_{11} N O_6$, die demnach als Toluylamidolensäure aufgefasst werden kann.

Mit Basen bildet sie die toluylsauren Salze, die meist krystallisirbar und in Wasser löslich sind.

Man erhält die Toluylsäure durch Behandlung des Cymols mit Salpetersäure.

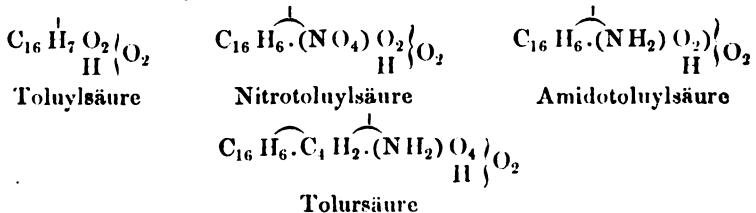
Wird die Nitrotoluylsäure mit Schwefelammonium behandelt, so erhält man die



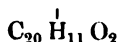
Toluylaminolensäure.

deren Charakter jenem der übrigen Amidolensäuren, und insbesondere dem der Benzaminolensäure analog ist.

Von der Toluylreihe sind sonach bisher nur bekannt:



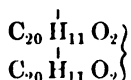
C u m i n y l.



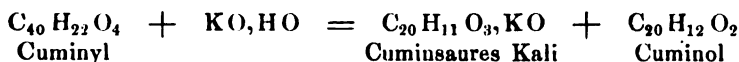
Von diesem Radical sind mehrere Verbindungen dargestellt, und auch das Radical als solches isolirt.

Das freie

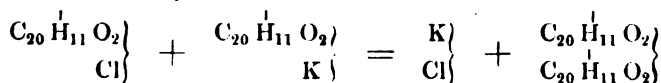
C u m i n y l



ist ein nach Geranium riechendes, bei niederer Temperatur fest werdendes Oel, welches in Aether und kochendem Alkohol löslich ist, und beim Erwärmen mit weingeistiger Kalilösung sich in cuminsaures Kali und Cuminol verwaandelt: Cuminyl.



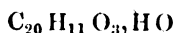
Mau erhält das freie Cuminyl bei der Behandlung von Cuminylchlorür mit Cuminylkalium:



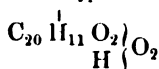
Cuminylsäure.

Syn. Cuminsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Dem Cynyl- oder Cuminalkokol entsprechende Säure.

Farblose Nadeln oder Blättchen, bei 200° C. schmelzend, bei höherer Temperatur unzersetzt sublimirend; in Alkohol, Aether und kochendem Wasser leicht löslich. Cuminyl
säure.

Bildet mit Basen die cuminsauren Salze, die meist krystallisirbar, und zum Theil in Wasser löslich sind.

Bei der Destillation mit Kalk zerfällt die Cuminsäure in Cumol und Kohlensäure:



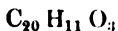
Durch Kochen mit doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird die Cuminsäure in Insolinsäure, $C_{18}H_8O_8$, verwandelt. Vgl. S. 283.

Beim Durchgang durch den Organismus geht die Cuminsäure unverändert in den Harn über.

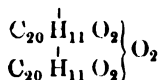
Man erhält die Cuminsäure, indem man auf geschmolzenes Aetzkali Cuminalehyd oder Römisch-Kümmelöl tropfen lässt, die Masse in Wasser löst, und aus der Lösung die Cuminsäure durch Salzsäure fällt. Auch bei der Behandlung von Cuminalkohol (Cymylalkohol) mit Kalihydrat wird die Säure erhalten.

Cuminsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie :



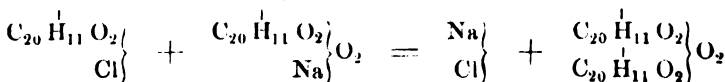
Nach der Typentheorie :



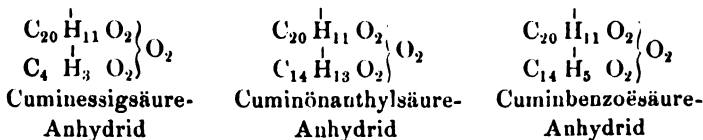
Cuminsäureanhydrid

Dickes, farbloses Oel, mit der Zeit sich in glänzende rhombische Krystalle verwandelnd, und an feuchter Luft in Cuminsäure übergehend. Durch Ammoniak wird es in Cuminamid übergeführt.

Wird erhalten bei der Behandlung von Cuminylchlorür mit cuminsäurem Natron, oder bei der Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf letzteres:



Auch mehrere gemischte Anhydride des Cuminyls sind dargestellt, unter andern:



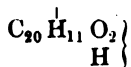
Cuminylwasserstoff.

Syn. Cuminylaldehyd, Cuminalehyd. Cuminol.

Nach der Radicaltheorie :



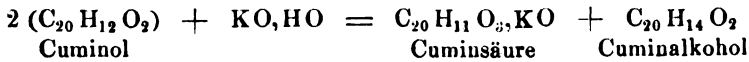
Nach der Typentheorie :



Cuminol.

Oelige, aromatisch nach Kümmelöl riechende, scharf und brennend schmeckende Flüssigkeit, bei 320° C. siedend. Verhält sich wie ein Aldehyd. Entsteht aus dem Cuminalkohol durch Verlust von 2 Aeq. H, geht durch Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Salpetersäure, Kalihydrat, auch schon beim Kochen an der Luft unter Aufnahme von 2 O in Cuminsäure über, und verbindet sich mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien.

Mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat erwärmt, geht das Cuminol in Cuminsäure und Cuminalkohol über:



Das Cuminol ist ein Bestandtheil, und zwar der sauerstoffhaltige des Römisch-Kümmelöls, des flüchtigen Oels von *Cuminum Cyminum*, welches ausserdem noch Cymol enthält. Man stellt das Cuminol aus dem Römisch-Kümmelöl dar, indem man letzteres mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron schüttelt, und das sich in Krystallen abcheidende schwefligsaure Cuminaldehyd-Natron durch kohlen-saures Natron zerlegt.

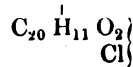
Ist ein Bestandtheil des Römisch-Kümmelöls.

Cuminylochlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

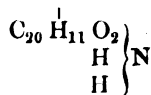


Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, zwischen 256° und 258° C. siedend; an feuchter Luft und durch Behandlung mit Kalilauge zerfällt es in Salzsäure und Cuminsäure. Alkohol verwandelt es in Cuminsäure-Aether, cuminsaures Natron in Cuminsäureanhydrid, Ammoniak in Cuminsäureamid. Bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cuminsäure.

Cuminylochlorür.

Cuminsäureamid.

Syn. Cuminamid.

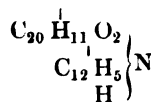


Lange Nadeln oder glänzende Tafeln, in kaltem Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. Von Säuren und Alkalien auch beim Kochen nur schwierig zersetzt. Bildet sich beim Erhitzen von cuminsäurem Ammoniak im zugeschmolzenen Glasrohr, bei der Einwirkung von Cuminsäureanhydrid auf Ammoniak, oder von kohlen-saurem Ammoniak auf Cuminylochlorür.

Cuminsäureamid.

Behandelt man das Cuminylochlorür mit Phenylamin, so erhält man das

Cuminsäureanilid



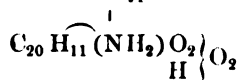
Cuminylamidosaure.

Syn. Cuminaminsäure, Amidocuminsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Cumin-
aminsäure.

Wird durch Reduction der Nitrocuminsäure mit Schwefelammonium oder mit Eisenfeile und Essigsäure erhalten, und stellt farblose, in Alkohol, Aether und kochendem Wasser leicht lösliche tafelförmige Krystalle dar. Verbindet sich nach der Weise der Amidosauren überhaupt mit Säuren und mit Basen.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure geht sie in Oxycuminsäure. $C_{20}H_{12}O_6$, über.

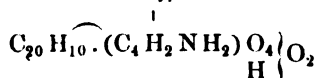
Cuminacetamidosaure.

Syn. Cuminursäure.

Nach der Radicaltheorie:

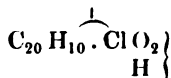


Nach der Typentheorie:

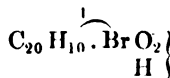
Cuminur-
säure.

Diese der Hippursäure homologe Säure wird durch Behandlung von Chlorcumyl mit acetamidosaurem Silberoxyd (Glykokoll-Silberoxyd) erhalten, sie ist krystallisirbar, gibt wohlcharakterisirte Salze, und spaltet sich analog der Hippursäure durch Behandlung mit Säuren in Cuminursäure und Glykokoll.

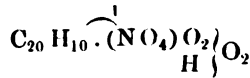
Von Substitutionsproducten der Cuminylreihe sind folgende zu erwähnen:



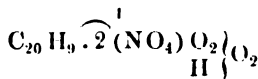
Chlorcuminaldehyd



Bromcuminaldehyd



Nitrocuminsäure



Binitrocuminsäure

Sie bieten kein praktisches Interesse dar.

Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

Vierte Reihe.

Da diese Radiale keine homologe Reihe bilden, so kann eine allgemeine Formel dafür nicht gegeben werden. Sie stehen zur vorigen Reihe, insbesondere der Phenyl- und Benzoylgruppe, in sehr naher Beziehung, und werden daher zweckmässig in eine Gruppe zusammengefasst, hier angeschlossen.

Diese Radiale sind folgende:

Alkoholradiale:	Säureradiale:
Styryl $C_{18}H_9$. . .	Cinnamyl $C_{18}H_7O_2$
Anisoyl ¹⁾ . . .	Anisyl $C_{16}H_7O_4$
— — — . . .	Cumaryl $C_{18}H_7O_4$

Früher wurde zu dieser Gruppe gewöhnlich auch das Salicyl: $C_{14}H_5O_4$, das Radical der Salicylsäure, gezählt, und man hatte namentlich auf die einfache Beziehung aufmerksam gemacht, in der folgende Radiale zu einander stehen:

Benzoyl $C_{14}H_5O_2$	Toluyl $C_{16}H_7O_2$	Cinnamyl $C_{18}H_7O_2$
Salicyl $C_{14}H_5O_4$	Anisyl $C_{16}H_7O_4$	Cumaryl $C_{18}H_7O_4$

Es erscheinen nämlich Salicyl, Anisyl und Cumaryl als höhere Oxyde des Benzoyls, Toluyls und Cinnamyls. Nachdem aber schon seit längerer Zeit die einbasische Natur der Salicylsäure zweifelhaft war, haben neuere Untersuchungen so gewichtige Gründe dafür beigebracht, dass die Salicylsäure eine zweibasische sei, dass es gerathen scheint, von den sonstigen Analogien der Salicylsäure abzusehen, und sie weiter unten erst abzuhandeln. Wir werden dann auch darauf hinweisen, inwiefern es noch Anhaltspunkte für die Existenz eines Radicals $C_{14}H_5O_4$ gibt

¹⁾ Die Existenz dieses Radicals ist noch zweifelhaft, da sich die Zusammensetzung des Anisalkohols, vergl. S. 329, damit nicht in Uebereinstimmung bringen lässt.

und inwiefern diese Anhaltspunkte aber nicht mehr genügend scheinen, um den Gegengründen das Gleichgewicht zu halten.

Der allgemeine Charakter der Verbindungen der Radiale der vierten Reihe zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem der Phenyl- und Benzoylverbindungen, in die sie auch zum Theil übergeführt werden können.

Genauer gekannt sind zunächst die Säuren, und zwar sind dies:

Zimmtsäure	$C_{18} H_8 O_4$
Anisylsäure	$C_{16} H_8 O_6$
Cumarsäure	$C_{18} H_8 O_6$

a. Alkoholradiale.

Styryl.



Es sind nur folgende Verbindungen dieses Radicals bekannt:

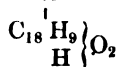
Styrylalkohol.

Syn. Zimmtalkohol, Styryloxyhydrat, Styron.

Nach der Radicaltheorie:



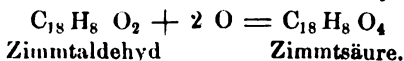
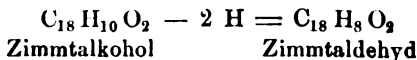
Nach der Typentheorie:



Styryl-
kohol,
Styron.

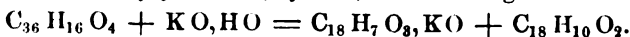
Farblose, seidengänzende, angenehm aromatisch nach Hyacinthen riechende Nadeln, bei 33°C. schmelzend, und bei 250°C. sich unzersetzt verflüchtigt. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Durch Oxydationsmittel geht er anfänglich in Zimmtöl, sein Aldehyd, hierauf in Zimmtsäure, seine eigenthümliche Säure, über.



Salpetersäure verwandelt ihn in Zimmtsäure und Bittermandelöl, Schwefelsäure gibt, wie es scheint, Zimmtäther oder Styryloxyd.

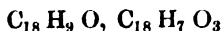
Man erhält den Zimmtalkohol oder Styrylalkohol durch Behandlung des zimmtsauren Styryläthers (Styracin) mit Kalilauge:



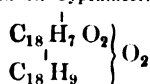
Zimmtsäure-Styryläther.

Syn. Zimmtsäure-Zimmtäther, Styracin.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Büschelförmig vereinigte farblose Krystallnadeln, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und in Aether. Schmilzt bei 44° C.

Zimmt-
säure-Sty-
ryläther
(Styracin)

Liefert mit Kalilauge destillirt zimmtsäures Kali und Styrylalkohol, mit Chromsäure oder Salpetersäure aber behandelt, Bittermandelöl und Benzoësäure.

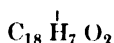
Der Zimmtsäure-Styryläther oder das Styracin ist im flüssigen Storax, einem in den Handel kommenden Balsame enthalten, der wahrscheinlich aus Altingia-Arten (*Altingia eczelsa*) gewonnen wird, und ausserdem noch freie Zimmtsäure und Styrol enthält. Auch im Perubalsam, aus dem Saft von *Myroxylon peruferum* gewonnen, ist Styracin enthalten.

ist im Bal-
samm
Storacis
enthalten

Man erhält aus dem flüssigen Storax das Styracin, indem man ihn mit kohlensaurem Natron auskocht, den Rückstand mit kaltem Alkohol behandelt, und hierauf denselben mit heissem Alkohol behandelt, woraus beim Erkalten das Styracin krystallisirt.

b. Säureradicale.

Cinnamyl.

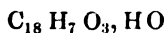


Von diesem Radical sind nachstehende Verbindungen bekannt:

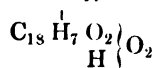
Cinnamylsäure.

Syn. Zimmtsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

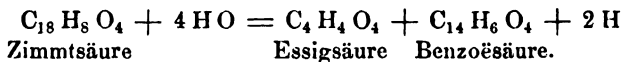


Farblose rhombische Prismen, bei 137° C. schmelzend, bei 290° C. unter partieller Zersetzung kochend, in kaltem Wasser wenig löslich, leichter aber in kockendem und in Alkohol.

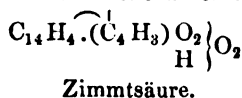
Zimmt-
säure.

Die Zimmtsäure wird durch die meisten zersetzenden Agentien in

Benzoylverbindungen verwandelt; so zerfällt sie beim Schmelzen mit Kalihydrat in Benzoësäure und Essigsäure.



Sie verhält sich in dieser Beziehung den Säuren der Oelsäuregruppe ähnlich (vergl. S. 267), und so wie diese als fette Säuren betrachtet werden können, in welchen 1 Aeq. H durch das Radical Acetyl C_4H_3 ersetzt ist, so kann man die Zimmtsäure betrachten als Benzoësäure, in der 1 Aeq. nichttypischen Wasserstoffs durch Acetyl C_4H_3 ersetzt ist.



Bleisuperoxyd verwandelt sie in Bittermandelöl und benzoësaures Bleioxyd, chromsaures Kali und Schwefelsäure in Bittermandelöl, Salpetersäure in Bittermandelöl und Benzoësäure u. s. w.

Mit Basen bildet die Zimmtsäure die zimmtsauren Salze, von welchen die mit alkalischer Basis in Wasser leicht löslich, die übrigen dagegen schwer löslich oder unlöslich sind.

Vorkommen.

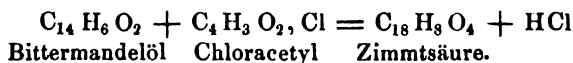
Die Zimmtsäure ist im flüssigen Storax, im Perubalsam, in altem Zimttöl, im Tolubalsam enthalten und bildet sich durch Oxydation des Styrylalkohols und seines Aldehyds: des Cinnamylwasserstoffs.

Darstellung.

Man erhält sie am besten aus dem Storax, indem man denselben mit kohlensaurem Natron auskocht, die Lösung filtrirt, und durch Salzsäure die Zimmtsäure ausfällt. Durch Umkrystallisiren wird sie gereinigt.

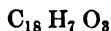
Künstliche synthetische Darstellung der Zimmtsäure.

Auf synthetischem Wege lässt sich künstlich die Zimmtsäure durch längeres Erhitzen von äquivalenten Mengen von Chloracetyl und Bittermandelöl (Benzoësäurealdehyd) in zugeschmolzenen Glasröhren darstellen.

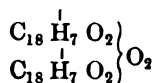


Zimmtsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie

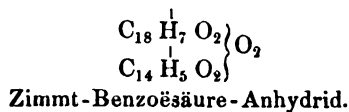
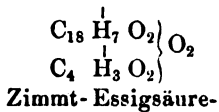


Zimmtsäureanhydrid.

Mikroskopische Nadeln, bei 127° C. schmelzend, in kaltem Alkohol nicht, in kochendem wenig löslich, bei Behandlung mit Wasser in Zimmtsäure übergehend.

Bildet sich bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf zimmtsaurer Natron.

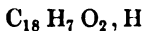
Auch gemischte Anhydride des Cinnamyls sind dargestellt:



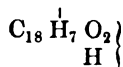
Cinnamylwasserstoff.

Syn. Zimmtsäurealdehyd, Zimmtöl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Der Cinnamylwasserstoff bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Zimmtöls: *Oleum Cinnamomi* und *Oleum Cassiae aethereum*, die durch Destillation der Rinde von *Laurus Cinnamomum*, und der Rinde und Blüten von *Laurus Cassia* mit Wasser gewonnen werden. Das Zimmtöl ist farblos, dunkelt aber an der Luft bald nach, riecht penetrant nach Zimmt, verharzt an der Luft allmählich, und siedet zwischen 220° bis 225° C. Es ist ein Ozonträger.

Cinnamylwasserstoff.

Oleum Cinnamomi aethereum.

Ausser Cinnamylwasserstoff enthält das Zimmtöl noch einen Kohlenwasserstoff, und wenn es alt ist, gewöhnlich auch noch Zimmtsäure.

Um den reinen Cinnamylwasserstoff daraus abzuschneiden, schüttelt man das Zimmtöl mit einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali, wobei sich die Verbindung des Cinnamylwasserstoffs mit ersterem in Krystallen abscheidet. Man zerlegt dieselbe durch verdünnte Schwefelsäure. Durch den Sauerstoff der Luft, rascher bei Gegenwart von Platinschwarz, wird der Cinnamylwasserstoff in Zimmtsäure verwandelt. Er verhält sich überhaupt wie ein Aldehyd.

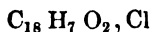
Concentrirte Salpetersäure gibt damit eine krystallisirbare Verbindung; beim Kochen damit liefert er Bittermandelöl und Benzoësäure.

Das Zimmtöl, respective der Cinnamylwasserstoff, kann auch künstlich dargestellt werden, und zwar auf verschiedene Weise: durch Einwirkung von Platinschwarz auf Styrylalkohol (Styron), durch Einwirkung von Acetylwasserstoff, oder Acetaldehyd auf Bittermandelöl bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure, endlich durch trockene Destillation eines Gemisches von zimmtsäurem und ameisensäurem Kalk.

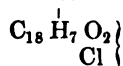
Künstliche Darstellung des Zimmtöls.

Cinnamylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Schweres bei 262° C. siedendes Oel, an feuchter Luft sich rasch in Cinnamylchlorür.

Cinnamylchlorür.

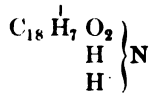
Salzsäure und Zimmtsäure umsetzend. Durch Alkohol wird es in Zimmtsäureäther übergeführt.

Mit zimmtsauerm Natron gibt es Zimmtsäureanhydrid, mit Ammoniak Cinnamid, mit Phenylamin Cinnanilid.

Wird bei der Destillation von Phosphorchlorid mit Zimmtsäure erhalten.

Cinnamylamid.

Syn. Cinnamid.

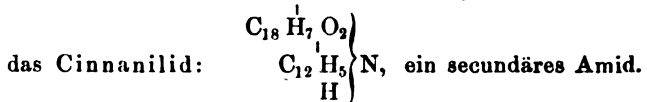


Cinnamid

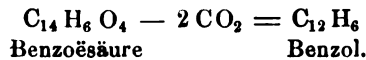
In heissem Wasser und Alkohol lösliche Krystallnadeln. Durch Einwirkung des Ammoniaks auf Cinnamylchlorür dargestellt.

Durch Einwirkung von Phenylamin auf Cinnamylchlorür erhält man

Cinnanilid.



Der Phenylwasserstoff oder das Benzol wird, wie bereits S. 286 auseinandergesetzt wurde, neben anderen Bildungsweisen auch durch trockene Destillation der benzoësauren Salze gewonnen, und es steht das Benzol zur Benzoësäure in einem einfachen Verhältnisse. Es geht nämlich letztere in ersteres durch Verlust von Kohlensäure über:



Die zimmtsauen Salze verhalten sich auch in dieser Beziehung den benzoësauren analog, sie liefern nämlich das sogenannte

Cinnamol (Styrol).

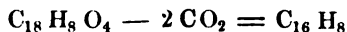
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Das Hydrür eines sonst nicht bekannten Radicals.



styrol.

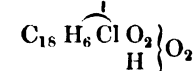
Farblose, stark lichtbrechende, dem Benzol ähnlich riechende, bei 145°C. siedende Flüssigkeit von 0,924 specif. Gewicht.

Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

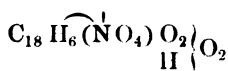
Ist im flüssigen Storax des Handels enthalten, woraus es leicht durch Destillation mit Wasser erhalten werden kann.

Die Cinnamylreihe liefert ziemlich zahlreiche Substitutionsproducte. Die wichtigeren sind:

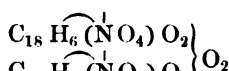
Substitutionsproducte der Cinnamylreihe.



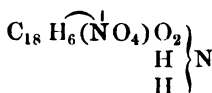
Chlorzimmtsäure



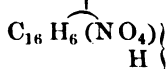
Nitrozimmtsäure



Nitrozimmtsäureanhydrid



Nitrocinnamid

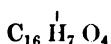


Nitrostyrol

Auch ein Sulfozimmtaldehyd $C_{18}H_7S_2\left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\}$

und eine Sulfozimmtsäure, analog der Sulfobenzoësäure, sind dargestellt.

A n i s y l .



Die Verbindungen dieses Radicals sind folgende:

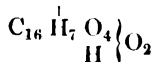
Anisylsäure.

Syn. Anissäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farb- und geruchlose lange Nadeln, in kaltem Wasser wenig, dagegen leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Bei 175° C. schmilzt die Anisylsäure, und sublimirt in höherer Temperatur unzer setzt. Bei der Destillation mit caustischem Baryt liefert die Anisylsäure unter Verlust von Kohlensäure Anisol (Phenyl-Methyläther, vergleiche S. 284):



Mit den Basen bildet die Anisylsäure die anisylsauren Salze. Dieselben sind meistens schön krystallisirt, und die Verbindungen mit den Alkalien in Wasser löslich.

Auch die Methyl- und Aethyläther der Anisylsäure sind dargestellt.

Die Anisylsäure ist eines der Oxydationsproducte, welche man durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Stearopten (den festen Theil) des Anisöls: des Oels durch Destillation der Samen von *Pimpinella*

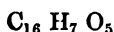
anisum mit Wasser gewonnen, erhält. Auch aus dem Sternanisöl (von *Ilicium anisatum*), dem Fenchelöl (von *Anethum foeniculum*), und Esdragonöl (von *Artemisia Dracunculus*) kann die Anisylsäure bei gleicher Behandlung gewonnen werden.

Zur Darstellung der Anisylsäure kocht man eines der genannten Oele anhaltend mit concentrirter Salpetersäure, wäscht das Product mit Wasser, löst in Ammoniak, bringt die Lösung des anissauren Ammoniaks zur Krystallisation, und zerlegt die Lösung des Salzes mit einer stärkeren Säure.

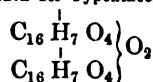
Auch durch Oxydation des Anisylwasserstoffs an der Luft oder durch Oxydationsmittel kann die Anisylsäure erhalten werden.

Anisylsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Seidenartige, concentrisch gruppirte Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Das Anisylsäureanhydrid schmilzt bei 99° C. und destillirt in höherer Temperatur.

Durch langes Kochen mit Wasser oder wässerigen Alkalien wird es in Anisylsäure verwandelt.

Wird erhalten durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf anisylsaurer Natron.

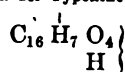
Anisylwasserstoff.

Syn. Anisylaldehyd, Anisal, Anisylige Säure.

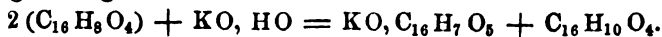
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Gelbes aromatisch riechendes Liquidum von brennendem Geschmack, welches an der Luft rasch nachdunkelt. Der Anisylwasserstoff siedet bei etwa 253° C., hat ein specif. Gewicht von 1,09, ist in Wasser nur wenig, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich, und verhält sich im Uebrigen wie ein Aldehyd. Durch Oxydation an der Luft und auf anderem Wege geht er in Anisylsäure über, durch weingeistiges Kali wird er in anisylsaurer Kali und einen alkoholähnlichen Körper: den Anisalkohol: $C_{16} H_{10} O_4$ verwandelt, der harte farblose glänzende Nadeln darstellt, die bei 23° C. schmelzen, und bei 248° C. sieden, und durch Oxydation in Anisaldehyd und Anisylsäure übergehen. Die Constitution dieses Körpers ist noch nicht genügend erforscht. Seine Bildung erfolgt nach der Formelgleichung:

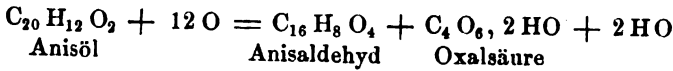


Anisyl-
säurean-
hydrid.

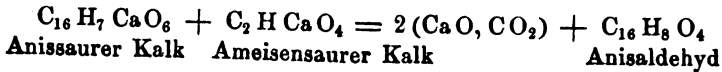
Anisal-
dehyd.

Mit den doppelt schwefeligen Alkalien vereinigt sich der Anisylwasserstoff zu krystallisirbaren Verbindungen. Auch mit Ammoniak gibt er eine krystallisirbare Verbindung: das Anishydramid, $C_{48} H_{24} N_2 O_6$.

Man erhält den Anisylwasserstoff, so wie die Anisylsäure durch Behandlung des Anis-, Sternanis-, Fenchel- und Esdragonöls mit verdünnter Salpetersäure:

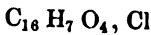


ferner bei der trockenen Destillation eines Gemenges von anisylsaurem und ameisensaurem Kalk:

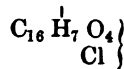


Anisylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

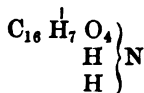


Oeliges, penetrant riechendes, bei $262^\circ C$. siedendes Liquidum, an feuchter Luft sich rasch in Anissäure und Salzsäure umsetzend. Anissaures Natron gibt damit Anissäureanhydrid, Weingeist: Anissäureäthyläther, Ammoniak: Anisamid. Anisylchlorür.

Bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Anisylsäure.

Anisylamid.

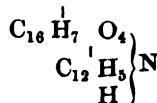
Syn. Anisamid.



Feste weisse Masse, beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung in Prismen krystallisirend. Anisamid.

Entsteht bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf Anisylchlorür. Anilin gibt mit letzterem das

Anisanilid



Anisanilid.

Zweiter Abschnitt.

B. Mehratomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

Erste Reihe.

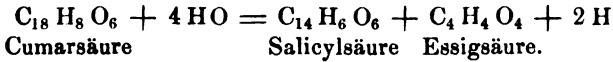
Zweiatomige Radiale von der allgemeinen Formel:

Alkoholradiale	I. Säureradiale (intermediäre)	II. Säureradiale
$C_n H_n$	$C_n H_n - 2 O_2$	$C_n H_n - 4 O_4$

Theorie
der mehr-
atomigen
Alkoholra-
diale.

Es wurde S. 103 unter den Eigenthümlichkeiten der einatomigen Alkoholradiale der Gruppe $C_n H_{n+1}$ (Methyl, Aethyl etc.) aufgeführt, dass sie durch Verlust von 1 Aeq. H in eine homologe Reihe zweiatomiger Radiale übergehen, von welchen das ölbildende Gas ein Repräsentant sei. In der That, behandelt man den Aethyl-, Amyl- und die homologen Alkohole mit concentrirter Schwefelsäure, anderen Wasser entziehenden Agentien: wie Chlorzink, oder erhitzt man die Salze der flüchtigen Fettsäuren mit Natronkalk, so erhält man eine Reihe dem ölbildenden Gase homologer Kohlenwasserstoffe, die alle 1 Aeq. H weniger enthalten, wie die entsprechenden einatomigen Alkoholradiale, und wie neuere Untersuchungen gelehrt haben, zweiatomige Alkoholradiale darstellen, d. h. Radiale, die 2 Aeq. H gleichwerthig sind, 2 Aeq. H in den Typen vertreten und Alkohole geben, die sich vom Typus $\left. \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$ ableiten lassen, indem 2 Aeq. H. durch 1 Aeq. eines solchen zweiatomigen Alkoholradiales vertreten werden.

lung in Salicylsäure über. Daneben wird wahrscheinlich Essigsäure gebildet nach der Gleichung:



Cumarsäure

Salicylsäure Essigsäure.

Mit Basen bildet sie die cumarsauren Salze. Dieselben sind noch wenig studirt.

Man erhält die Cumarsäure aus dem Cumarin, einem sogenannten Stearopten, von dem weiter unten näher die Rede sein wird, indem man dasselbe mit concentrirter Kalilauge kocht. Das Cumarin: $C_{18}H_6O_4$, nimmt dabei 2 Aeq. Wasser auf und verwandelt sich in Cumarsäure.

Zweiter Abschnitt.

B. Mehratomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

Erste Reihe.

Zweiatomige Radiale von der allgemeinen Formel:

Alkoholradiale	I. Säureradiale <small>(intermediäre)</small>	II. Säureradiale
$C_n H_n$	$C_n H_n - 2 O_2$	$C_n H_n - 4 O_4$

Theorie
der mehr-
atomigen
Alkoholra-
diale.

Es wurde S. 103 unter den Eigenthümlichkeiten der einatomigen Alkoholradiale der Gruppe $C_n H_{n+1}$ (Methyl, Aethyl etc.) aufgeführt, dass sie durch Verlust von 1 Aeq. H in eine homologe Reihe zweiatomiger Radiale übergehen, von welchen das ölbildende Gas ein Repräsentant sei. In der That, behandelt man den Aethyl-, Amyl- und die homologen Alkohole mit concentrirter Schwefelsäure, anderen Wasser entziehenden Agentien: wie Chlorzink, oder erhitzt man die Salze der flüchtigen Fettsäuren mit Natronkalk, so erhält man eine Reihe dem ölbildenden Gase homologer Kohlenwasserstoffe, die alle 1 Aeq. H weniger enthalten, wie die entsprechenden einatomigen Alkoholradiale, und wie neuere Untersuchungen gelehrt haben, zweiatomige Alkoholradiale darstellen, d. h. Radiale, die 2 Aeq. H gleichwerthig sind, 2 Aeq. H in den Typen vertreten und Alkohole geben, die sich vom Typus $\left. \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$ ableiten lassen, indem 2 Aeq. H. durch 1 Aeq. eines solchen zweiatomigen Alkoholradiales vertreten werden.

Die Entdeckung derartiger mehratomiger Alkohole gehört der jüngsten Zeit an, und es wurde auf ihre theoretische Wichtigkeit und die geschichtliche Entwicklung ihrer Theorie bereits S. 47 aufmerksam gemacht.

Vor Allem darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass, wenn man die Verbindungen dieser Radicale, die Analoga der einatomigen Alkohole darstellen, und in analoger Weise vom Typus $\left. \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$ abgeleitet werden können, Alkohole nennt, man damit durchaus nicht sagen will, sie seien in allen Beziehungen mit den eigentlichen Alkoholen übereinstimmend, vielmehr soll der Name nur die Analogie der Bildung, die Analogie einiger Beziehungen festhalten helfen, und hat er zunächst auch darin seine innere Berechtigung, als es ja überhaupt Aufgabe der Wissenschaft ist, Verwandtes zusammenzufassen, und dadurch die Uebersicht über scheinbar Entferntes zu erleichtern.

So wie es einbasische und mehrbasische Säuren gibt, so gibt es auch ein- und mehrbasische, oder was dasselbe ist, ein- und mehratomige Alkohole, und so wie die einbasischen und mehrbasischen Säuren sehr wesentliche Verschiedenheiten ihres Verhaltens zeigen, so auch die ein- und mehratomigen Alkohole.

Fassen wir nun die wesentlichen Charaktere der mehratomigen Alkoholradicale und ihrer Verbindungen zusammen, wobei wir uns zunächst an die zweiatomigen der in Frage stehenden Reihe halten wollen.

Wesentliche Charaktere der mehratomigen Alkoholradicale,

Diese Radicale verbinden sich mit Sauerstoff, mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel und wahrscheinlich auch mit den anderen Elementen, mit welchen sich die einatomigen Alkoholradicale verbinden können.

Die Oxyde dieser Radicale können als ihre Aether betrachtet werden. Sie sind den Aldehyden der einatomigen Alkohole isomer.

Die Oxydhydrate dieser Radicale, oder die vom Typus $\left. \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$ durch Substitution von 2H durch 1 Aeq. des Radicals abgeleiteten Verbindungen heissen Alkohole.

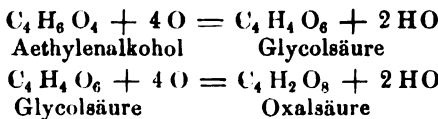
Diese Alkohole geben durch Vertretung der beiden typischen Wasserstoffäquivalente durch 2 Aeq. einatomiger, oder durch 1 Aeq. zweiatomiger Säureradicaler neutrale zusammengesetzte Aether oder Ester.

Jedem zweiatomigen Alkohol entsprechen neutrale zusammengesetzte Aether.

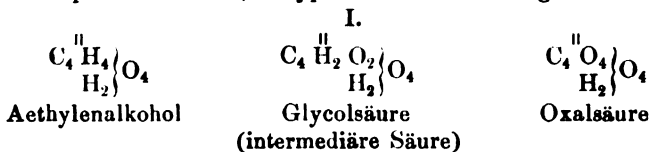
Die zweiatomigen Alkohole gehen durch Behandlung mit oxydirenden Agentien in eigenthümliche Säuren über, aber es entsprechen jedem zweiatomigen Alkohol zwei Säuren, eine intermediäre und eine solche, welche zum Alkohol in derselben Beziehung steht, wie die Essigsäure zum Aethylalkohol.

Jedem zweiatomigen Alkohol entsprechen zwei eigenthümliche Säuren.

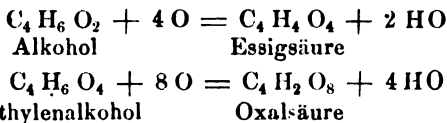
Der Aethylenalkohol z. B., $C_4H_6O_4$, geht bei Behandlung mit oxydirenden Agentien zuerst in Glycolsäure, dann in Oxalsäure über:



Dieses entspricht demnach, in typischen Formeln ausgedrückt:



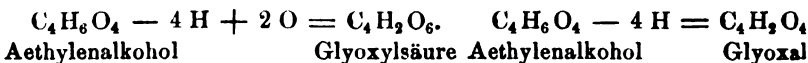
Die Oxalsäure steht aber zum Aethylenalkohol genau in derselben Beziehung, wie die Essigsäure zum Aethylalkohol:



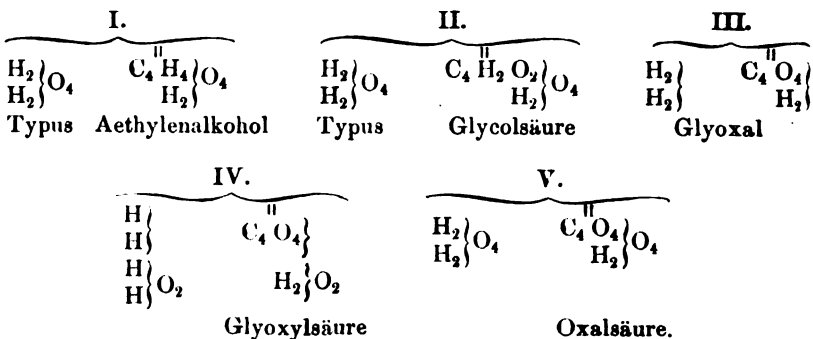
Die Aldehyde dieser zweiatomigen Alkohole fehlen, mit Ausnahme der Aethylenreihe, bei welcher Verbindungen dargestellt sind, welche sich den Aldehyden der gewöhnlichen Alkohole entsprechend zeigen. Aber auch hier, wenn wir von dem einen Fall auf Allgemeines schließen dürfen, zeigt sich wieder die Eigenthümlichkeit, dass einem zweiatomigen Alkohol, so wie ihm zwei Säuren entsprechen, auch zwei Aldehyde entsprechen, von welchen wir das eine Halbaldehyd nennen wollen.

Wahrscheinlich entsprechen auch jedem zweiatomigen Alkohol zwei Aldehyde: ein eigentliches und ein Halbaldehyd.

So ist das Halbaldehyd des Aethylenalkohols die Glyoxylsäure; das eigentliche Aldehyd aber das Glyoxal, in das der Alkohol unter Verlust von 4 Aeq. H übergeführt wird.



Typisch lassen sich diese Verhältnisse folgendermassen versinnlichen, wobei wir des leichteren Verständnisses wegen die Typen selbst beisetzen.



Die Verbindungen der zweiatomigen Alkoholradicale mit Chlor, Brom, Jod und den Salzbildnern überhaupt sind die Haloïdäther der Reihe. Sie sind vom Typus $\left. \begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\}$ abzuleiten, und bilden den Ausgangspunkt für die Darstellungen der meisten Verbindungen der fraglichen Radicale.

Es ist endlich noch hervorzuheben, dass alle zweiatomigen Alkohole sich von den einatomigen Alkoholen (Methyl-, Aethylalkohol etc.) einfach durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. O unterscheiden.

Aethylalkohol	$C_4 H_6 O_2$	Aethylenalkohol	$C_4 H_6 O_4$
Propylalkohol	$C_6 H_8 O_2$	Propylenalkohol	$C_6 H_8 O_4$
Butylalkohol	$C_8 H_{10} O_2$	Butylenalkohol	$C_8 H_{10} O_4$
Amylalkohol	$C_{10} H_{12} O_2$	Amylenalkohol	$C_{10} H_{12} O_4$

Die zweiatomigen Alkohole der Reihe $C_n H_{2n+2}$ unterscheiden sich von den einatomigen der Reihe $C_n H_{2n+1}$ durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. O.

Die Theorie der mehratomigen Alkohole ist nicht nur in systematischer Beziehung von grosser Wichtigkeit, sondern auch deshalb, weil dadurch ein Zusammenhang hergestellt wird zwischen Verbindungen, die sonst ganz vereinzelt standen. Dies gilt namentlich für die Gruppe zweibasischer Säuren, deren erstes Glied die Oxalsäure, deren letztes aber, bis jetzt wenigstens, die Sebacylsäure ist. Sie erscheinen nun als eigenthümliche Säuren von Alkoholen, und dies macht es wahrscheinlich, dass auch die übrigen zweibasischen und mehrbasischen Säuren in einer ähnlichen Beziehung zu bisher noch unbekanntem höheren mehrbasischen Alkoholen stehen mögen. Wir stellen nun die Radicale in homologe und heterologe Reihen, und hierauf die Hauptglieder ihrer Verbindungen mit Andeutung der Lücken zusammen:

Alkoholradicale:	I. Säureradicale: (intermediär)		II. Säureradicale:		Schematische Uebersicht der zweiatomigen Alkohol- und der davon derivirenden Radicale.
Methylen	$C_2 \overset{ }{H}_2$	Carbonyl	$C_2 \overset{ }{O}_2$	— — —	
Aethylen	$C_4 \overset{ }{H}_4$	Glycolyl	$C_4 \overset{ }{H}_2 O_2$	Oxalyl	$C_4 \overset{ }{H}_2 O_4$
Propylen	$C_6 \overset{ }{H}_6$	Lactyl	$C_6 \overset{ }{H}_4 O_2$	Malonyl	$C_6 \overset{ }{H}_2 O_4$
Butylen	$C_8 \overset{ }{H}_8$	Butylactyl	$C_8 \overset{ }{H}_6 O_2$	Succinyl	$C_8 \overset{ }{H}_4 O_4$
Amylen	$C_{10} \overset{ }{H}_{10}$	—	—	Pyrotartryl	$C_{10} \overset{ }{H}_6 O_4$
Caproylen	$C_{12} \overset{ }{H}_{12}$	Leucyl	$C_{12} \overset{ }{H}_{10} O_2$	Adipyl	$C_{12} \overset{ }{H}_8 O_4$
Oenanthylen	$C_{14} \overset{ }{H}_{14}$	—	—	Pimelyl	$C_{14} \overset{ }{H}_{10} O_4$
Caprylen	$C_{16} \overset{ }{H}_{16}$	—	—	Suberyl	$C_{16} \overset{ }{H}_{12} O_4$
Pelargylen	$C_{18} \overset{ }{H}_{18}$	—	—	Lepargyl	$C_{18} \overset{ }{H}_{14} O_4$
—	—	—	—	Sebacyl	$C_{20} \overset{ }{H}_{16} O_4$

In den Hauptgliedern der Verbindungen:

Schematische Uebersicht der zweiatomigen Alkohole und ihrer Säuren.

	I.				II.			
Methylenalkohol	—	—	Kohlensäure	$C_2 H_2 O_6$	—	—	—	—
Aethylenalkohol	$C_2 H_4 O_4$	Glycolsäure	$C_4 H_4 O_6$	Oxalsäure	$C_2 H_2 O_6$			
Propylenalkohol	$C_3 H_6 O_4$	Milchsäure	$C_6 H_6 O_6$	Malonsäure	$C_3 H_4 O_6$			
Butylenalkohol	$C_4 H_{10} O_4$	Butylactinsäure	$C_8 H_8 O_6$	Bernsteinsäure	$C_4 H_6 O_6$			
Amylenalkohol	$C_{10} H_{18} O_4$	—	—	Brenzweinsäure	$C_{10} H_8 O_6$			
—	—	Leucinsäure	$C_{12} H_{12} O_6$	Adipinsäure	$C_{12} H_{10} O_6$			
—	—	—	—	Pimelinsäure	$C_{14} H_{12} O_6$			
—	—	—	—	Korksäure	$C_{16} H_{14} O_6$			
—	—	—	—	Lepargylsäure	$C_{18} H_{16} O_6$			
—	—	—	—	Sebacylsäure	$C_{20} H_{18} O_6$			

Die zweibasischen Säuren der Bernsteinsäuregruppe stehen, wie S. 201 erörtert wurde, auch zu den eigenthümlichen Säuren der einatomigen Alkohole in einer einfachen Beziehung. Es können namentlich letztere einbasischen Säuren in erstere zweibasische übergeführt werden und umgekehrt.

Durch Verlust von 1 Aeq. H gehen die zweiatomigen Alkoholradicale, deren erstes Glied das Methylen ist, in dreiatomige Radicale $C_n H_{n-1}$ über, als deren Hydrüre sie schematisch gedacht werden können.

Die Kohlehydrate und Glukoside gehören wahrscheinlich zu bisher unbekannt Reihen mehratomiger Alkohole.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass viele Verbindungen, deren Constitution bis jetzt noch unbekannt ist, im Laufe der Zeit sich als mehratomige Alkohole oder damit im Zusammenhange stehende Verbindungsglieder herausstellen werden. Es dürften dahin vorzugsweise die sogenannten Kohlehydrate und Glukoside gehören.

Unsere Kenntnisse über die mehratomigen Alkohole sind zwar noch ziemlich lückenhaft, der Weg aber, diese Lücken auszufüllen, ist durch die Theorie bereits geebnet, und in der Eröffnung neuer Gesichtspunkte und der Urbarmachung bis dahin brachliegender Gebiete liegt gerade der hohe Werth dieser Theorie.

Die zweiatomigen Alkohole sind Glycole genannt worden.

Es muss hier noch erwähnt werden, dass die zweiatomigen Alkohole den wenig passenden Namen „Glycole“, und ihre Aether den Namen Glycoläther erhalten haben, und dass man die einzelnen Glieder der Reihe, je nachdem sie dem Methyl-, Aethyl-, Propyl- u. s. w. -Alkohol entsprechen, als Methyl-, Aethyl- Propylglycol bezeichnet.

a. Alkoholradiale.

M e t h y l e n .



Methylenverbindungen.

Dieses Radical ist im isolirten Zustande nicht bekannt, ebenso wenig kennt man seinen Alkohol; es sind nur einige Haloïdverbindungen

desselben dargestellt, und Sulfosäuren. Diese Verbindungen, die von keinem praktischen Interesse sind, sind folgende:

Methylenchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, penetrant riechende Flüssigkeit von 1,344 specif. Gew. und 30,5° C. Siedepunkt. Methylenchlorür.

Diese Verbindung ist isomer oder identisch mit dem einfach gechlorten Methyl, und wird durch Einwirkung von Chlorgas auf Chlormethyl im Sonnenlichte erhalten.

Methylenjodür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



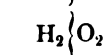
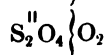
Gelbliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 3,342 specif. Gew., bei 5° C., bei — 2° C. zu einer aus breiten glänzenden Blättern bestehenden Krystallmasse erstarrend. Methylenjodür.

Bildet sich bei Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform.

Indem man Methylenjodür mit essigsauerm Silberoxyd behandelt,

scheint sich der Essigsäure-Methylenäther: $(C_2 \overset{||}{H_2} \left. \vphantom{C_2} \right\} O_4, (C_4 \overset{||}{H_3} O_2)_2$, eine Essig-säure-Me-thylen-äther. aromatisch riechende, stechend schmeckende Flüssigkeit zu bilden. Sie ist noch nicht näher studirt.

Zu den Methylenverbindungen kann auch noch die Disulfometholsäure (vergl. S. 227) gezählt werden, wenn man dafür die Formel von Kekulé acceptirt: Disulfomethol-säure.



(Typus)

Auch die Sulfoessigsäure (S. 226) kann dann zu den Methylenverbindungen gezählt werden.

A e t h y l e n.

Syn. Elayl, Carbyl, Oelbildendes Gas, Schweres Kohlenwasserstoffgas.

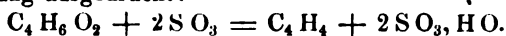
Nach der Radicaltheorie :



Nach der Typentheorie :

Aethylen
ist iden-
tisch mit
dem ölbli-
denden
Gase.

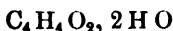
Die Eigenschaften dieses coërciblen Gases und seine practischen Beziehungen sind bereits im I. Bande dieses Werkes S. 299 ausführlich erörtert. Dasselbe gilt von seinem Vorkommen und seinen Bildungsweisen. Am einfachsten erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Thl. Aethylalkohol und 5 bis 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure. (Vergl. Bd. I, S. 306). Die Theorie des Vorganges wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt :



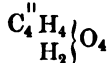
A ethylenalkohol.

Syn. Glycol, Aethylglycol, Carbylhydrat, Aethylenoxydhydrat.

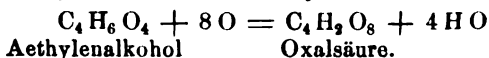
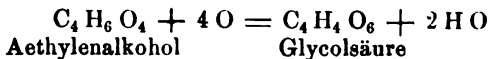
Nach der Radicaltheorie :



Nach der Typentheorie :

Aethylen-
alkohol
(Glycol).

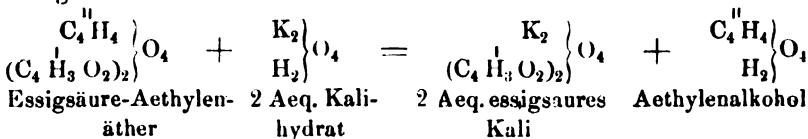
Der Aethylenalkohol stellt eine wasserhelle, etwas dickliche, süß schmeckende Flüssigkeit dar, die bei etwa 195° C. siedet, und in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich ist. Sein Dampf lässt sich entzünden. Durch oxydirende Agentien wird der Aethylenalkohol in Glycolsäure und dann in Oxalsäure übergeführt :



Bei vorsichtig geleiteter Oxydation mit Salpetersäure entsteht auch Glyoxylsäure.

Darstel-
lung.

Man erhält den Aethylenalkohol durch Einwirkung von Kalihydrat auf Essigsäure-Aethylenäther. Man erhitzt nach der unter Wärmeentwicklung vor sich gehenden Reaction allmählich bis auf 250° bis 260° C., wobei der Aethylenalkohol überdestillirt. Durch Rectification wird er gereinigt. Den Vorgang versinnlicht nachstehende typische Formelgleichung :



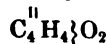
Aethylenäther.

Syn. Aethylenoxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



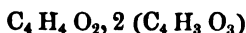
Diese dem Aldehyd isomere, aber sich davon in einigen Punkten wesentlich unterscheidende Verbindung wurde durch successive Behandlung von Aethylenalkohol mit Chlorwasserstoff und Kali erhalten. Sie ist noch sehr unvollkommen studirt.

Bei 13,5° C. siedende Flüssigkeit, dem Aldehyd in vielen Beziehungen ähnlich, sich aber davon dadurch unterscheidend, dass sie mit Ammoniak keine krystallisirte Verbindung gibt und durch Phosphorchlorid so gleich in Aethylenchlorür verwandelt wird.

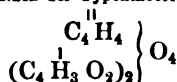
Essigsäure-Aethylenäther.

Syn. Zweifach essigsäures Glycol.

Nach der Radicaltheorie:



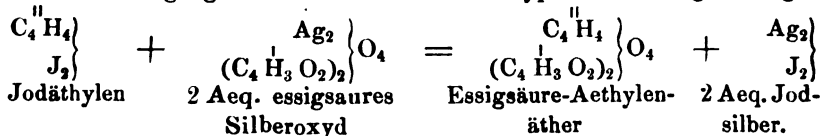
Nach der Typentheorie:



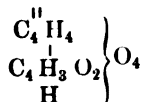
Farblose Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos, bei höherer Temperatur schwach nach Essigsäure riechend. Siedet bei 185° C. und destillirt unzersetzt über. Der Essigsäure-Aethylenäther ist vollkommen neutral, schwerer als Wasser und in diesem wenig löslich, leicht löslich in Alkohol. Durch Basen zerfällt er in essigsäure Salze und Aethylenalkohol.

Man erhält den Essigsäure-Aethylenäther durch Behandlung von Jodäthylen mit essigsäurem Silberoxyd, wobei sich Jodsilber und Essigsäure-Aethylenäther bilden. Man destillirt, fängt das zwischen 160° bis 200° C. übergelende besonders auf, und rectificirt das durch Essigsäure noch saure Destillat wiederholt über Bleioxyd.

Den Vorgang versinnlicht nachstehende typische Formelgleichung:



Vor Kurzem ist durch Einwirkung von gleichen Theilen Aethylenbromür und essigsäurem Kali auch das einfach-essigsäure Glycol:



Einfach-essigsäures Glycol.

dargestellt. Dasselbe ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, und mischbar mit letzterem und mit Alkohol. Siedet bei 182° C.

Diese Verbindung steht zum Glycol in einer ähnlichen Beziehung, wie ein saures Salz zu einer zweibasischen Säure.

Auch das buttersaure, stearinsäure, benzoësaure und oxalsaure Glycol sind dargestellt.

Aethylenchlorür.

Syn. Elaylchlorür, Carbylchlorür, Oel der holländischen Chemiker.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Aethylenchlorür
(Oel der holländischen Chemiker).

Das Aethylenchlorür stellt eine farblose Flüssigkeit dar, von angenehm ätherischem Geruch und süßlichem Geschmack. Sie siedet bei 82,5° C., ist in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether aber leicht löslich. Angezündet brennt sie mit grünesäumter Flamme, und wird in der Rothgluth in Kohle, Salzsäure und einen Kohlenwasserstoff zerlegt.

Durch weingeistige Kalilösung wird dem Aethylenchlorür Chlorwasserstoff entzogen, und es entsteht die Verbindung $C_4 H_3 Cl$: einfach gechlortes Aethylen.

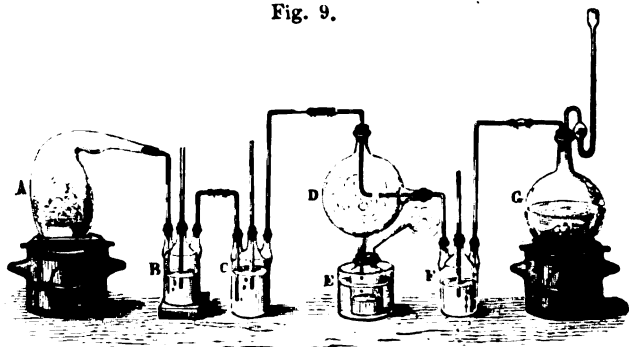
Durch Einwirkung von Chlor auf Aethylenchlorür entstehen Substitutionsproducte, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Diese Verbindung hat den Namen: Oel der holländischen Chemiker erhalten, weil sie 1795 von einer Gesellschaft holländischer Chemiker entdeckt wurde.

Darstellung.

Man erhält sie durch directe Einwirkung des Chlorgases auf ölbildendes Gas und durch Behandlung von Aethylenalkohol mit Phosphorchlorid. Den zur ersteren Darstellung geeigneten Apparat versinnlicht Fig. 9.

Fig. 9.



In der Retorte A entwickelt man aus einem Gemisch von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure Aethylen gas, leitet dasselbe in B durch concentrirte Schwefel-

säure, um es von Alkohol- und Aetherdämpfen zu befreien, hierauf in *C* durch Kalilauge, um schweflige Säure und Kohlensäure zu binden, von wo es in den Ballon *D* gelangt. In dem Kolben *G* entwickelt man auf bekannte Weise Chlorgas, und wäscht es in *F* mit Wasser. So wie die beiden Gase in dem Ballon *D* sich mischen, verbinden sie sich zu Aethylenchlorür, welches in Tropfen in die kalt gehaltene Flasche *E* rinnt. Durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure und Rectification wird es gereinigt.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aldehyd bildet sich eine mit dem Aethylenchlorür isomere Verbindung: C₄H₄Cl₂, welche sich davon aber in ihren Eigenschaften wesentlich unterscheidet. Sie hat nämlich ein geringeres specif. Gewicht, einen niedrigeren Siedepunkt, denn sie siedet schon bei 60° C., und wird von alkoholischer Kalilösung beinahe gar nicht angegriffen. Sie riecht dem Chloroform täuschend ähnlich. Man hat sie Aethylidenchlorür genannt.

Aethylidenchlorür.

Aethylenbromür.

Syn. Elaylbromür, Carbylbromür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

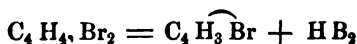


Farblose, leicht bewegliche, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, bei — 15° C. zu einer weissen camphorartigen Masse erstarrend. Siedet bei 130° C., löst sich in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure, und hat bei 21° C. ein specif. Gewicht von 2,163.

Aethylenbromür.

Diese Verbindung bildet sich unmittelbar bei dem Eintropfen von Brom in ölbildendes Gas oder Aethylen.

Gegen weingeistige Kalilösung verhält es sich analog dem Aethylenchlorür. Es bildet sich nämlich einfach gebromtes Aethylen oder Bromäthylen:



Aethylenjodür.

Syn. Elayljodür, Carbyljodür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



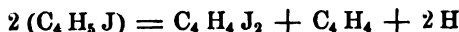
Lange, seidenglänzende, bei 70° C. schmelzende, in einer Atmosphäre von ölbildendem Gase sublimirbare Nadeln.

Aethylenjodür.

Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, beim Aufbewahren allmählich, bei 85° C. sogleich in Aethylen und Jod zerfallend.

Verhält sich gegen weingeistige Kalilösung ähnlich wie die vorhergehenden Verbindungen.

Das Aethylenjodür bildet sich durch directe Einwirkung von Jod auf ölbildendes Gas im Sonnenlichte, und bei der Zersetzung des Jodäthyls durch Hitze:



Diese Verbindung ist der Ausgangspunkt für die Darstellung des Aethylenalkohols und unmittelbar des Essigsäure-Aethylenäthers (vergl. oben).

Die Verbindungen des Aethylens mit Schwefel sind noch wenig bekannt. Es scheinen zu existiren:

Aethylen- sulfur,	Aethylensulfür	$C_4H_4\}S_2$	amorphes in Wasser unlösliches, in Alkohol wenig lösliches Pulver.
Aethylen- sulfid.	Aethylensulfid	$C_4H_4\}S_2, S_2$	ähnliches Pulver.
Aethylen- mercaptan.	Aethylenmercaptan	$C_4H_4\}S_4$ H_2	sehr unangenehm riechende Flüssigkeit.

Sie bilden sich bei der Einwirkung von weingeistigen Lösungen des Schwefelkaliums oder des Kaliumsulfhydrats auf Aethylenchlorür.

Gemischte Glycoläther.

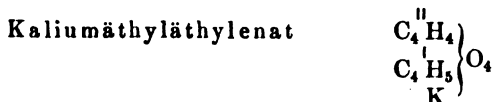
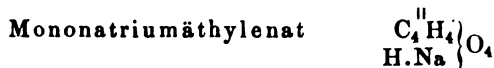
Gemischte
Glycol-
äther.

So wie die zwei Aequivalente typischen Wasserstoffs im Aethylenalkohol durch Säureradiale vertreten werden können, so können sie auch durch einatomige Alkoholradiale vertreten werden. Von diesem Standpunkte ausgehend, sind derartige Verbindungen wirklich dargestellt, nämlich:

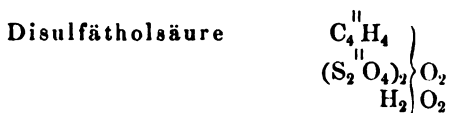
Bimethyläthylenäther	$C_4H_4\}O_4$ $(C_2H_3)_2$	ätherisch riechende Flüssigkeit von 0,855 specif. Gewicht u. 65°C. Siedepunkt.
Biäthyläthylenäther (Acetal)	$C_4H_4\}O_4$ $(C_4H_5)_2$	ebenso; specif. Gewicht 0,7993, Siedepunkt 123,5 (ist vielleicht nur isomer mit Acetal).
Methyläthyläthylenäther	$C_4H_4\}O_4$ C_4H_3 C_4H_5	ebenso.
Monäthyläthylenäther	$C_4H_4\}O_2$ C_4H_3 H	ätherische Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Auch den Metallverbindungen der einatomigen Alkohole, dem Kalium, Natrium-Aethylat, -Methylat etc. analoge Verbindungen des Aethylenalkohols sind dargestellt, so namentlich:

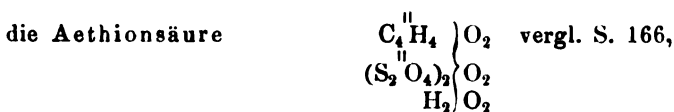
Aethylenate.



Zu den Aethylenverbindungen zählen ferner die S. 232 erwähnte



Disulfäthol-, Aethion- und Isäthionsäure sind Aethylenverbindungen.

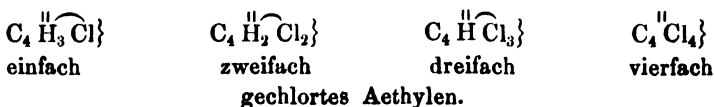


Substitutionsderivate der Aethylenverbindungen.

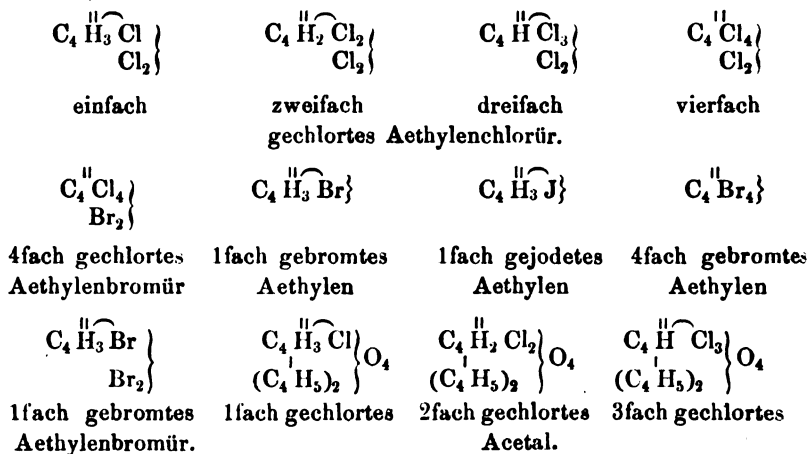
Dieselben sind sehr zahlreich, indem sich in den Aethylen-Haloiden der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent durch die entsprechenden Salzbildner vertreten lässt. Die beststudirten sind die Chlorsubstitutionsderivate des Aethylenchlorürs, welche man durch weitere Einwirkung des Chlors auf letztere Verbindung im Sonnenlichte erhält, und die mit den S. 164 beschriebenen Substitutionsderivaten des Chloräthyls isomer, allein in ihrem chemischen Verhalten und ihren physikalischen Charakteren, wie z. B. Siedepunkt, davon wesentlich verschieden sind.

Substitutionsderivate der Aethylenverbindungen.

Da diese Verbindungen nur theoretisches Interesse beanspruchen können, wird ihre Anführung genügen.



344 Mehratomige Alkohol- u. ihnen correspondirende Säureradiale.



Tabelle, die Verschiedenheit der aus Aethylchlorür und Aethylenchlorür erhaltenen Substitutionsproducte erläuternd.

Die Verschiedenheit der Substitutionsderivate des Aethylchlorürs und des Aethylenchlorürs bei gleicher empirischer Formel macht nachstehende Tabelle anschaulich:

Empirische Formel.	Producte aus Aethylchlorür.			Producte aus Aethylenchlorür.		
	Rationelle Formel.	Siedepunkt.	Specif. Gewicht.	Rationelle Formel.	Siedepunkt.	Specif. Gewicht.*
$\text{C}_4 \text{H}_4 \text{Cl}_4$	$\text{C}_4 \begin{array}{c} \text{H}_1 \\ \text{H} \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \}$	64°	1,174	$\text{C}_4 \begin{array}{c} \text{H}_1 \\ \text{H} \\ \text{Cl}_4 \end{array} \}$	85°	1,280
$\text{C}_4 \text{H}_2 \text{Cl}_6$	$\text{C}_4 \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H} \\ \text{Cl}_2 \\ \text{Cl} \end{array} \}$	75°	1,372	$\text{C}_4 \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H} \\ \text{Cl}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \}$	115°	1,446
$\text{C}_4 \text{H}_2 \text{Cl}_4$	$\text{C}_4 \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H} \\ \text{Cl}_2 \\ \text{Cl} \end{array} \}$	102°	1,530	$\text{C}_4 \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{H} \\ \text{Cl}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \}$	137°	1,602
$\text{C}_4 \text{H} \text{Cl}_5$	$\text{C}_4 \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{Cl}_1 \\ \text{Cl} \end{array} \}$	146°	1,644	$\text{C}_4 \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{Cl}_3 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \}$	153°	1,663
$\text{C}_4 \text{Cl}_6$	$\text{C}_4 \begin{array}{c} \text{Cl}_1 \\ \text{Cl}_3 \\ \text{Cl} \end{array} \}$	180°	—	$\text{C}_4 \begin{array}{c} \text{Cl}_4 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \}$	180°	—

Alle diese Verbindungen verlieren bei der Behandlung mit weingeistiger Kalilösung Salzsäure, wodurch sie in neue Verbindungen übergehen.

P r o p y l e n .

Syn. Tritylen.

Nach der Radicaltheorie:

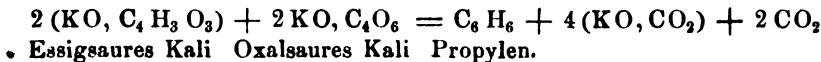


Nach der Typentheorie:



Das Propylen ist ein farbloses, dem ölbildenden Gase ähnliches, süßlich schmeckendes und erstickend riechendes Gas, von 1,498 specif. Gew., welches sich durch starken Druck zu einer Flüssigkeit verdichten lässt. Es wird von Wasser schwierig, leicht aber von Alkohol und Eisessig absorbiert, ebenso von rauchender und concentrirter Schwefelsäure. Die mit Wasser verdünnte Lösung des Propylengases in Schwefelsäure gibt beim Erhitzen Propylalkohol.

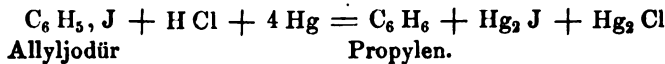
Das Propylengas bildet sich auf mannigfache Weise; so z. B., wenn man die Dämpfe von Amylalkohol durch ein rothglühendes Rohr leitet, bei der Destillation der Valeriansäure und anderer flüchtiger Säuren dieser homologen Reihe mit Natronkalk, bei der Zersetzung des Glycerins durch Jodphosphor (s. unten), bei der Behandlung des Allyljodürs mit Salzsäure und Zink, endlich bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem und oxalsaurem Kali:



und noch auf mehrfach andere Weise.

Die einfachste Art seiner Darstellung besteht darin, Allyljodür, C₆H₅J, in einem Kolben mit rauchender Salzsäure und Quecksilber zusammenzubringen, und das beim gelinden Erwärmen entweichende Propylengas aufzufangen.

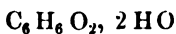
Den Vorgang versinnlicht nachstehende Formelgleichung:



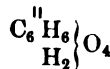
P r o p y l e n a l k o h o l .

Syn. Propylglycol, Propylenoxyhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

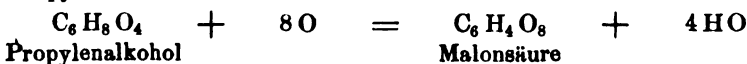
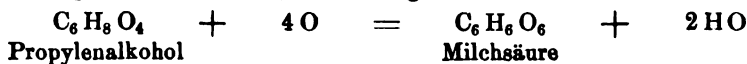


Farblose ölige, in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen lösliche dickliche Flüssigkeit, von süßem, hintennach etwas empyreumatischem Geschmack. Siedet bei 188° C., und hat bei 0° C. ein specifisches Gewicht von 1,051.

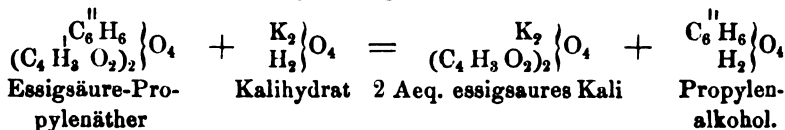
Propylen-
alkohol
(Propyl-
glycol).

Geht durch
vorsichtig
geleitete
Oxydation
in Milch-
säure über.

Bei sehr energischer Einwirkung oxydirender Agentien wird der Propylenalkohol zu Glycolsäure und Oxalsäure, bei vorsichtig geleiteter dagegen zu Milchsäure oxydirt. Die Milchsäure ist die dem Propylenalkohol entsprechende intermediäre Säure, während die der Oxalsäure homologe, die Malonsäure, noch wenig bekannt ist.



Man erhält den Propylenalkohol in ganz ähnlicher Weise wie den Aethylenalkohol durch Einwirkung von Kalihydrat auf Essigsäure-Propylenäther oder zweifach-essigsäures Propylglycol. Der Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichung erläutert:



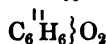
Propylenäther.

Syn. Propylenoxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



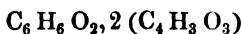
Propylen-
Äther.

Diese dem Propylaldehyd isomere Verbindung, die sich aber von diesem in wesentlichen Punkten unterscheiden soll, wurde durch successive Behandlung von Propylenalkohol mit Salzsäure und Kali dargestellt. Ueber ihre Eigenschaften ist noch nichts Näheres bekannt.

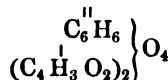
Essigsäure-Propylenäther.

Syn. Zweifach essigsäures Propylglycol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

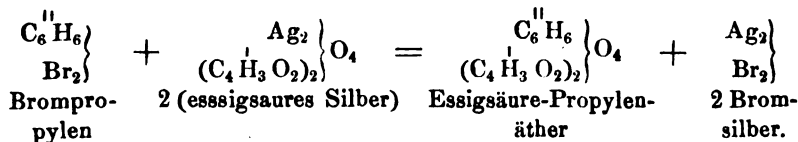


Essig-
säure-Propylen-
Äther.

Farblose neutrale, in Wasser unlösliche, etwas nach Essig riechende Flüssigkeit von 1,109 specif. Gew. bei 0° C., und bei 186° C. siedend.

Mit Basen zerfällt er in essigsäure Salze und Propylenalkohol. Man erhält den Essigsäure-Propylenäther durch Erhitzen von Propylenbromür mit essigsäurem Silberoxyd und fractionirte Destillation, wobei man das zwischen 180° C. und 190° C. Uebergehende gesondert auffängt.

Der Vorgang ist derselbe wie bei der analogen Darstellung des Essigsäure-Aethylenäthers:



Propylenchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Von dieser Verbindung, die sich bei directer Einwirkung des Chlorgases auf Propylengas bildet, ist weiter nichts bekannt, als dass es eine bei 104° C. siedende Flüssigkeit von 1,151 specif. Gew. ist.

Propylenchlorür.

Durch weitere Einwirkung von Chlor kann in ihr der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent durch Chlor ersetzt werden. Durch alkoholische Kalilösung kann dem Propylenchlorür ein Aeq. HCl entzogen werden, wodurch es in einfach gechlortes Propylen übergeführt wird.



Nach dieser Reaction könnte man das Propylenchlorür als: C₆H₅Cl, HCl, d. h. als Allylchlorür-Chlorwasserstoff betrachten.

Propylenbromür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, von 1,974 specif. Gew. Siedet bei 145° C., und wird durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt.

Propylenbromür.

Wird durch directe Einwirkung von Brom auf Propylengas, so lange noch Entfärbung stattfindet, erhalten.

Verhält sich gegen weingeistige Kalilösung analog dem Propylenchlorür, und ist der Ausgangspunkt für die Darstellung des Propylenalkohols.

Propylenjodür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, ätherische Flüssigkeit, von 2,49 specif. Gew., sich an der Luft und am Lichte rasch zersetzend, und dann die Augen zu Thränen reizend. Bei — 10° C. wird es noch nicht fest. Mit weingeistigem Kali liefert es Propylen und eine sauerstoffhaltige Flüssigkeit.

Propylenjodür.

Diese Verbindung bildet sich, wenn Propylengas und Jod im Sonnenlicht, oder unter Erwärmung auf 50° bis 60° C. auf einander einwirken.

Das durch Einwirkung von Ammoniak auf Aceton sich bildende Acetonin ist möglicher Weise die Amlbase des Propyleua.

Von dem Propylen scheint die Ammoniakbase dargestellt zu sein, und zwar in dem Acetonin, einer farblosen alkalisch reagirenden Flüssigkeit von ausgesprochen basischem Charakter, deren empirische Formel: $C_{18}H_{18}N_2$, ist, die aber als die Aminbase des Propylens gedeutet werden kann.



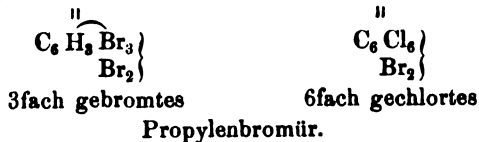
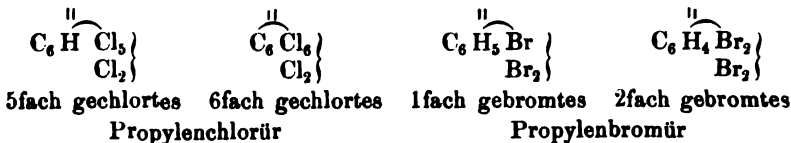
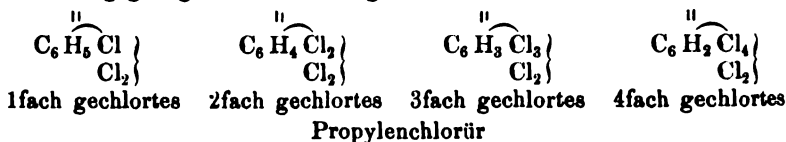
Weitere Untersuchungen müssen aber darüber erst Licht verbreiten.

Man erhält das Acetonin, indem man Aceton mit Ammoniakgas sättigt, und hierauf in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit auf 100° C. erhitzt.

Substitutionsderivate des Propylens.

Substitutionsderivate des Propylens.

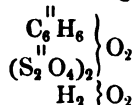
Dieselben sind ebenso zahlreich, wie die des Aethylens. Practisches Interesse hat keines, es wird daher zur theoretischen Orientirung ihre Aufzählung genügen. Es sind folgende:



Endlich kann auch noch zu den Propylenverbindungen die

Disulfopropiolsäure.

Disulfopropiolsäure



gezählt werden, die man durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Butyramid erhält. Die Säure ist isolirt nicht dargestellt. Von ihren Salzen nur das Barytsalz.

B u t y l e n .

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farbloses, bei — 18° C. zu einem dünnen wasserhellen Liquidum Butylen. condensirbares Gas von 1,926 specif. Gew. Von Wasser wird das Gas wenig, von Alkohol reichlich absorbirt.

Die Bildungsweisen des Butylens sind sehr mannigfaltig. Man erhält es bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Chlorzink auf Butylalkohol, beim Erhitzen fetter Säuren mit Natronkalk, bei dem Durchleiten der Producte der trockenen Destillation der Fette durch rothglühende Röhren, bei der Destillation des Kautchouks, neben Butyl bei der Elektrolyse des valeriansauren Kalis, u. a. a. W. m.

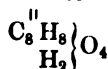
Butylenalkohol.

Syn. Butyl-Glycol, Butylenoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



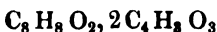
Farblose dickliche, geruchlose Flüssigkeit, von zugleich süßem und aromatischem Geschmack. Siedet bei 183° C., und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Butylenalkohol (Butylglycol).

Concentrirte Salpetersäure führt den Butylenalkohol in Oxalsäure über, verdünnte in Butylactinsäure. Seine Darstellung ist der der übrigen Glycole analog.

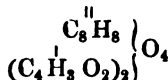
Essigsäure-Butylenäther.

Syn. Essigsaures Butylglycol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Gegen 200° C. siedende, in Alkohol und Aether lösliche, ölige farblose Flüssigkeit, beim Erwärmen schwach essigähnlich riechend. Durch Alkalien wird diese Verbindung, deren Darstellung analog der der übrigen essigsauren Glycole ist, leicht in Butylenalkohol und essigsaure Alkalien umgesetzt. Essigsaure-Butylenäther.

Butylenchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

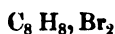
Butylen-
chlorür.

Farblose wasserhelle, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch, und 1,0953 specif. Gew. bei 0° C. Siedet bei 122° C. Durch weingeistige Kalilösung wird ihm Chlorwasserstoff entzogen.

Bildet sich durch directe Vereinigung von gleichen Vol. Chlorgas und Butylen.

Butylenbromür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Butylen-
bromür.

Bei 160° C. siedende farblose Flüssigkeit.

Bildet sich ebenfalls durch directe Vereinigung. Durch weingeistiges Ammoniak wird es in einfach gebromtes Butylen $C_8 H_7 Br$ verwandelt.

A m y l e n.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Amylen

Das Amylen ist eine leichtbewegliche, aromatisch, zugleich aber etwas unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 39° C. siedet, angezündet mit weisser Flamme brennt, und dampfförmig eingeathmet, anästhesirende Wirkungen ausübt, d. h. Gefühl- und Bewusstlosigkeit hervorrufft, daher es auch als Anästheticum in der Chirurgie angewendet wurde. Es hat aber das Chloroform in dieser Anwendung nicht zu verdrängen vermocht, und wird gegenwärtig nicht mehr gebraucht.

wurde als *Anaestheticum* in der Chirurgie statt des Chloroforms angewendet versucht.

Auch das Amylen bildet sich auf mehrfache Weise; zunächst bei der Destillation von Amylalkohol mit Chlorzink oder Schwefelsäure, bei der Zersetzung des Amylchlorürs mit schmelzendem Kalihydrat, beim Erhitzen von amylschwefelsaurem Kalk, endlich bei der Behandlung des Amyljodürs mit Zinkamalgam.

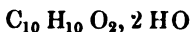
Darstel-
lung.

Die beste Methode seiner Darstellung besteht darin, vollkommen gereinigten und namentlich weingeistfreien Amylalkohol mit überschüssigem Chlorzink bei 130° C. zu destilliren, und das Destillat mit Kalihydrat bei gelinder Wärme im Wasserbade zu rectificiren. Durch wiederholte Rectificationen wird es vollkommen rein erhalten.

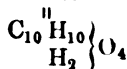
Amylenalkohol.

Syn. Amylglycol, Amylenoxyhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



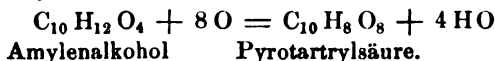
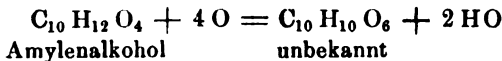
Nach der Typentheorie:



Im reinen Zustande ist der Amylenalkohol eine farblose syrupartige, bitterschmeckende Flüssigkeit, welche bei $-15^{\circ}C.$ nicht fest, aber so zähe wird, dass sie nicht mehr fließt. Sein specifisches Gewicht bei $0^{\circ}C.$ ist $= 0,987$; es siedet bei $177^{\circ}C.$ und destillirt unzersetzt über.

In Wasser, Alkohol und Aether ist der Amylenalkohol in allen Verhältnissen löslich. Mit Platinschwarz vermischt und der Luft ausgesetzt, wird er rasch sauer; die dabei sich bildende Säure ist noch nicht näher studirt, wahrscheinlich ist sie C₁₀H₁₀O₆.

Durch Salpetersäure wird der Amylenalkohol in Oxalsäure verwandelt, die ihm eigenthümliche Säure wäre aber die Pyrotartrilsäure:

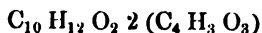


Man erhält den Amylenalkohol in ganz analoger Weise, wie den Aethylen- und Propylenalkohol, indem man nämlich Essigsäure-Amylenäther mit Kalilauge destillirt, wobei essigsäures Kali im Rückstande bleibt. Da in den beim Aethyl- und Propylglycol gegebenen Formelgleichungen die betreffenden Radicale durch Amylen ersetzt zu denken sind, so wird es überflüssig sein, sie hier zu wiederholen.

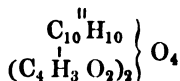
Essigsäure-Amylenäther.

Syn. Zweifach essigsäures Amylglycol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, neutrale, in Wasser vollkommen unlösliche Flüssigkeit, sich bei Einwirkung von Alkalien sehr leicht in essigsäure Alkalien und Amylenalkohol spaltend.

Wird in analoger Weise dargestellt, wie die homologen Verbindungen der Aethylen- und Propylenreihe. Man lässt nämlich Amylenbromür auf essigsäures Silberoxyd einwirken, wobei eine Umsetzung zu Bromsilber und Essigsäure-Aethylenäther erfolgt. Man vgl. die bei der Aethylen- und Propylenreihe gegebenen Formelgleichungen.

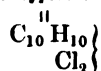
Essig-
säure-
Amylen-
äther.

Amylenchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Amylen-
chlorür.

Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch.
Siedet bei 130° C. und hat bei 24° C. ein specif. Gew. von 1,05.

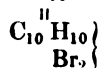
Bildet sich durch directe Vereinigung von Chlor und Amylen.

Amylenbromür.

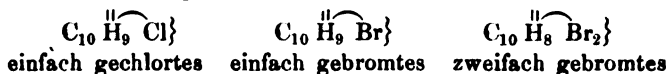
Nach der Radicaltheorie:



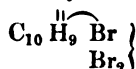
Nach der Typentheorie:

Amylen-
bromür
und Sub-
stitutions-
derivate.

Ebenfalls farblose, ölige Flüssigkeit, auf directe Weise gebildet.
Von Substitutionsproducten kennt man:



Amylen



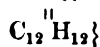
einfach gebromtes Amylenbromür.

C a p r o y l e n .

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Caproy-
len.

Leichtes, farbloses, durchdringend riechendes, brennbares Liquidum,
löslich in Alkohol und Aether, bei 55° C. siedend.

Das Caproylen bildet sich bei der Destillation der Fette, und ist im
leichten Steinkohlentheer enthalten.

Die Verbindungen dieses Radicals sind noch nicht näher studirt.

O e n a n t h y l e n .

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Oenanthy-
len.

Wasserhelle, eigenthümlich lauchartig riechende Flüssigkeit, leichter
wie Wasser und bei 95° C. siedend.

Man erhält das Oenanthylen durch Zersetzung von Oenanthylen-
chlorür mittelst Natrium.

Von den Verbindungen des Oenanthylens kennt man bisher nur das

Oenanthylenchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

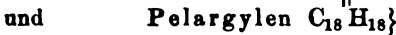
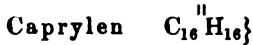


Wasserhelles, dünnflüssiges Liquidum von nicht unangenehmem, dem des Oenanthols ähnlichen Geruch, leichter als Wasser und bei 191° C. siedend. Oenanthylenchlorür.

Wird durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Oenanthylwasserstoff (Oenanthol) erhalten.

Durch weingeistige Kalilösung geht es in einfach gechlortes Oenanthylen: C₁₄H₁₃Cl, über.

Die noch übrigen, in die Reihe gehörenden Kohlenwasserstoffe:

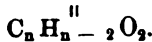


sind noch sehr wenig bekannt, und bieten kein weiteres Interesse dar.

b. Säureradicale.

1. Intermediäre Reihe.

Allgemeine Formel:



In diese Reihe gehören die bisher bekannten Glieder:



C a r b o n y l.

Syn. Kohlenoxyd, Kohlenoxydgas.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Die Formel C₂O₂ für das Carbonyl oder Kohlenoxyd setzt eine Carbonyl (Kohlenoxyd).

Verdopplung der gewöhnlichen, bisher angenommenen: CO , und natürlich ebenso eine Verdopplung der Formel der Kohlensäure und der davon derivirenden Verbindungen voraus. Die Gründe, welche eine derartige Verdopplung rechtfertigen, wurden bereits in der Einleitung, S. 5, 39 und 40, umständlich erörtert.

Die Eigenschaften, das Vorkommen, die Bildung und Darstellung des Carbonyls oder Kohlenoxydes wurden bereits im I. Bde. dieses Werkes, S. 286, beschrieben.

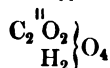
Carbonylsäure.

Syn. Kohlensäurehydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Carbonyl-
säure.
Kohlen-
saure
Salze.

Ist im freien Zustande nicht bekannt. Die kohlen-sauren Salze bilden zwei Reihen: neutrale und saure Salze.

Die Formel der ersteren ist $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2 \text{O}_2 \\ \text{M}_2 \end{array} \right\} \text{O}_4$

Die Formel der sauren $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2 \text{O}_2 \\ \text{H. M} \end{array} \right\} \text{O}_4$

worin M ein beliebiges Metall bedeutet.

Sie sind bereits im ersten Bande abgehandelt. Die zusammengesetzten Aether des Carbonyls bei den betreffenden Alkoholradicalen.

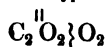
Carbonylsäureanhydrid.

Syn. Kohlensäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Kohlen-
säure.

Eigenschaften, Bildung u. s. w. der Kohlensäure sind im I. Bde. S. 279 u. s. f., ausführlich beschrieben.

Carbonylchlorür.

Syn. Chlorkohlenoxyd, Phosgen-gas.

Nach der Radicaltheorie:

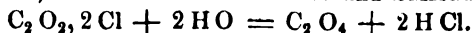


Nach der Typentheorie:



Carbonyl-
chlorür.

Farbloses Gas von 3,424 specif. Gew., von erstickendem zu Thränen reizendem Geruch, feuchtes Lackmuspapier röthend; mit Wasser zusammengebracht, zerfällt es in Kohlensäure und Salzsäure:

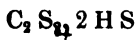


Antimon, Arsen, Zinn, Zink in dem Gase erhitzt, werden in Chlormetalle übergeführt unter Abscheidung von Kohlenoxydgas; Zinkoxyd zersetzt sich damit beim Erhitzen in Chlorzink und Kohlensäure, Ammoniakgas in Salmiak und Carbamid.

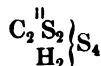
Das Carbonylchlorür bildet sich durch directe Vereinigung gleicher Vol. Kohlenoxyd- und Chlorgas im Sonnenlichte. Es entsteht ausserdem bei der Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Antimonchlorid, und bei der trockenen Destillation der trichloressigsäuren Salze und anderer gechlorter Producte.

Sulfocarbonylsulfosäure.

Nach der Radicaltheorie:



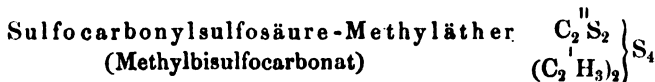
Nach der Typentheorie :



Ist im freien Zustande nicht bekannt. Indem der typische Wasserstoff dieser Verbindung durch Metalle ersetzt wird, entstehen die sogenannten Sulfocarbonate, von denen bereits im I. Bande, S. 311, die

Sulfocarbonylsulfosäure- und Sulfocarbonate

Rede war, und deren allgemeine Formel $C_2 \overset{II}{S_2} \left. \vphantom{C_2 \overset{II}{S_2}} \right\} S_4$ ist. Die Metalle können auch durch Alkoholradicale ersetzt werden. So ist der



eine derartige Verbindung.

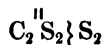
Sulfocarbonylsulfid.

Syn. Sulfokohlensäure, Schwefelkohlenstoff.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



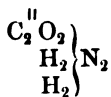
Diese Verbindung wurde bereits im I. Bande, S. 310, näher beschrieben.

Schwefelkohlenstoff.

Ammoniak- und Ammoniumderivate des Carbonyls.

Carbonylamid.

Syn. Carbamid, Harnstoff.



Carbamid (Harnstoff). Eigenschaften.

Weisse, seideglänzende, gestreifte, vierseitige Prismen, die an den Enden sehr regelmässig durch eine oder zwei schiefe Endflächen ge-

geschlossen werden. Bei gestörter oder zu rascher Krystallisation bildet er feine weisse Nadeln. Der Harnstoff ist geruchlos, schmeckt bitterlich-kühlend, ähnlich wie Salpeter, mit dem er auch im Aeusseren grosse Aehnlichkeit zeigt, und ist luftbeständig. In Wasser und Alkohol ist er leicht löslich, in Aether dagegen wenig löslich. Die wässerige Lösung ist vollkommen neutral. Beim Erhitzen schmilzt er, entwickelt Ammoniak und wird vollständig zersetzt.

Verbindungen
des Harn-
stoffs.

Der Harnstoff oder das Carbamid verbindet sich, ähnlich den Amidosäuren mit Säuren, mit Basen und mit Salzen.

Einige dieser Verbindungen sind von praktischer Wichtigkeit, wir werden sie daher näher beschreiben.

Salpeter-
saurer
Harnstoff.

Salpetersaurer Harnstoff: $C_2H_4N_2O_2, NO_5, HO$, wird erhalten, wenn zu einer reinen concentrirten Harnstofflösung mässig concentrirte reine Salpetersäure gesetzt, und das Gemisch abgekühlt wird. Der salpetersaure Harnstoff scheidet sich in Gestalt von weissen glänzenden Blättchen, bei langsamer Krystallisation auch wohl in deutlich prismatischen Krystallen aus. Der salpetersaure Harnstoff ist luftbeständig, leichtlöslich in Wasser und löslich in Weingeist. Seine wässerige Lösung efflorescirt sehr stark, und reagirt sauer. Beim Erwärmen zersetzt er sich schon bei $100^\circ C$. Beim raschen Erhitzen verpufft er.

Oxal-
saurer
Harn-
stoff.

Oxalsaurer Harnstoff: $2(C_2H_4N_2O_2), C_4O_6, 4HO$, bildet sich ebenfalls durch unmittelbare Vereinigung von Oxalsäure- und Harnstofflösungen. Dünne, lange, gewöhnlich büschelförmig gruppirte Krystallblättchen, zuweilen ausgebildete Prismen. In kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter löslich, in Alkohol schwierig löslich.

Von Verbindungen des Harnstoffs mit Basen und Salzen sind zu erwähnen:

Harnstoff-
Silber-
oxyd.

Harnstoff-Silberoxyd: $C_2H_4N_2O_2, 3AgO$, bildet sich, wenn feuchtes Silberoxyd in eine Harnstofflösung gebracht wird, in Gestalt einer grauen krystallinischen Masse.

Harnstoff-
Quecksil-
beroxyd.

Harnstoff-Quecksilberoxyd. Setzt man zu einer mit Kali versetzten Harnstofflösung salpetersaures Quecksilberoxyd, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der nach der Formel $C_2H_4N_2O_2, 4HgO$ zusammengesetzt ist. Wendet man dagegen eine Lösung von Quecksilberchlorid an, so erhält man eine gelbe Verbindung von der Zusammensetzung: $C_2H_4N_2O_2, 3HgO$.

Harnstoff-
Chlorua-
trium.

Harnstoff-Chlornatrium: $C_2H_4N_2O_2, NaCl + 2aq.$, scheidet sich in glänzenden, rhombischen Prismen beim Verdunsten der Lösungen von Harnstoff und Kochsalz aus. Auch aus Menschenharn erhält man bisweilen diese Verbindung beim Abdampfen. Die Anwesenheit von Harnstoff bewirkt ferner die Krystallisation des Kochsalzes in Octaëdern, welche man früher als für die Gegenwart von Harnstoff in thierischen Flüssigkeiten beweisend gehalten hat. Es haben aber auch andere

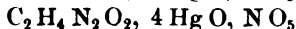
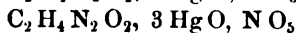
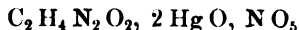
Stoffe die Eigenschaft, die Krystallisation des Kochsalzes in Octaëdern zu veranlassen.

Salpetersaurer Silberoxyd-Harnstoff: C₂H₄N₂O₂.AgO,NO₅, entsteht beim Vermischen der Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Silberoxyd in grossen rhombischen Prismen.

Salpetersaurer Silberoxyd-Harnstoff

Salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff. Versetzt man eine Harnstofflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der je nach der Concentration der Flüssigkeit eine wechselnde Zusammensetzung zeigt. Man erhält dabei die Verbindungen:

Salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff.



Wenn man einer verdünnten Harnstofflösung eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd allmählich zusetzt, und die freie Säure der Mischung von Zeit zu Zeit mit kohlen saurem Natron neutralisirt, so erhält man einen Niederschlag, der Harnstoff in Verbindung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd enthält. Führt man mit dem Zusatz von Quecksilbersalz und kohlen saurem Natron abwechselnd fort, so lange noch dieser Niederschlag gebildet wird, so stellt sich ein Punkt ein, bei welchem durch den Zusatz von kohlen saurem Natron die Mischung oder der Ort, wo der Tropfen hinfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat oder basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd annimmt. Zu diesem Zeitpunkt ist aller Harnstoff gefällt, und der Niederschlag enthält 1 Aeq. Harnstoff oder 60 Gewichtstheile auf 4 Aeq., oder 432 Gewichtstheile Quecksilberoxyd. Auf dieses Verhalten gründet sich eine sehr genaue und zugleich leicht und rasch ausführbare Methode der quantitativen Bestimmung des im Harn enthaltenen Harnstoffs, welche für physiologische und ärztliche Zwecke zunächst als Maass des Stoffwechsels sehr wichtig sein kann.

Diese von Liebig ersonnene Methode, deren nähere Beschreibung wir uns auf den dritten Band versparen müssen, besteht im Wesentlichen darin, dass man zu dem Harn, dessen Harnstoffgehalt bestimmt werden soll, nachdem vorher die darin enthaltene Phosphorsäure durch eine Mischung von Aetzbaryt und salpetersaurem Baryt ausgefällt ist, aus einem Tropf glase oder einer Bürette, Fig. 10 (a. f. S.), so lange von einer titrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd tropfenweise zufügt, bis eine herausgenommene Probe durch kohlen saures Natron gelb gefällt wird. Unter titrirten Lösungen aber versteht man solche, deren Gehalt an Reagens in einem bestimmten Volumen man vorher genau bestimmt hat. Dies geschieht in vorliegendem Falle, indem man zuerst mit einer gewogenen Menge reinen Harnstoffs die Probe vornimmt, und nun abliest, wie viel Raumtheile der Lösung

Liebig's Methode der Bestimmung des Harnstoffs im Harn.

Mohr's
Bürette.

Fig. 11.

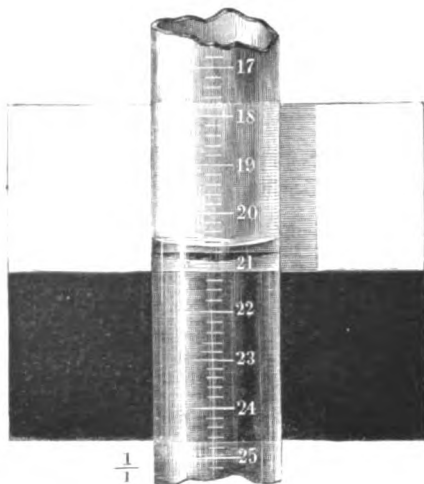


Fig. 10.

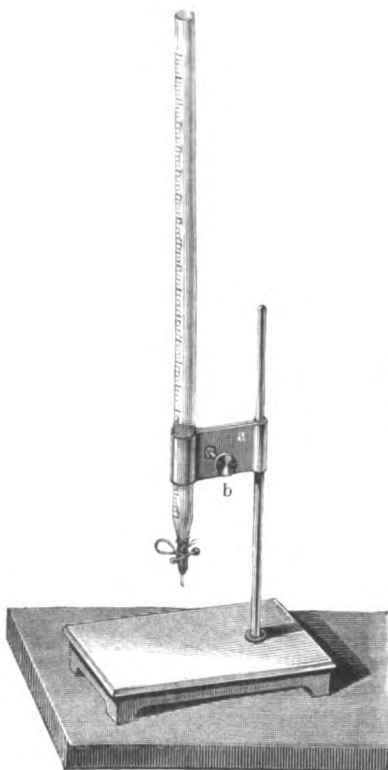


Fig. 11.



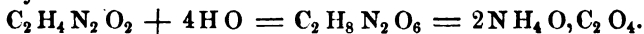
von salpetersaurem Quecksilberoxyd man zur Beendigung der Reaction verbraucht hat. Eine Flüssigkeit auf einen bestimmten Gehalt an Reagens bringen, heisst Titriren, und unter Titrimethoden versteht man Gewichtsbestimmungen ohne Anwendung der Wage durch einfache Berechnung aus dem verbrauchten Volumen titrirter Lösungen.

Wenn ich zu einem bestimmten Volumen Harn, dessen Harnstoffgehalt mir unbekannt ist, eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, deren Gehalt an Quecksilberoxyd in einem bestimmten Volumen mir bekannt ist, so lange setze, bis mit kohlen-saurem Natron die gelbe Färbung eintritt, so werden auf je 4 Aeq. Quecksilberoxyd, die ich zugesetzt habe, im Harn 1 Aeq. Harnstoff enthalten sein, oder was dasselbe ist, auf je 432 Thle. Quecksilberoxyd 60 Thle. Harnstoff. Hätte ich eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in der Weise titirt, dass 1 C.C. derselben 10 Milligramme Harnstoff anzeigt, und ich hätte von dieser Lösung bis zur gelben Färbung 16 C.C. verbraucht, so wären in dem geprüften Harn $16 \times 10 = 160$ Milligramme Harnstoff enthalten. Das Ablesen wird durch eine genaue Theilung der Büretten (gewöhnlich C.C.) Fig. 11, und das tropfenweise Ausfliessen durch eine feine Ausflussröhre und den sogenannten Quetschhahn von Mohr ermöglicht.

Wichtigere Zersetzungen des Harnstoffs.

Wird der Harnstoff bis auf etwa 150° bis 160° C. erhitzt, so entweicht Ammoniak, und im Rückstand hat man Cyanursäure, Ammelid und Biuret, bei stärkerem Erhitzen bildet sich Cyansäure.

Starke Mineralsäuren und die Hydrate der Alkalien verwandeln den Harnstoff unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser in kohlen-saures Ammoniumoxyd:



Dieselbe Zersetzung erleidet eine wässrige Harnstofflösung, wenn derselben organische fäulnissfähige Substanzen: Fermente, zugesetzt werden, und derselbe Vorgang findet bei der Fäulniss des Harns unter dem Einfluss des als Ferment wirkenden Harnblasenschleims (daher enthält gefaulter Harn keinen Harnstoff mehr, und braust mit Säuren) statt, ja selbst schon beim Kochen mit Wasser. Erhitzt man eine Harnstofflösung in geschmolzenen starken Glasröhren bis auf 230° bis 240° C., so ist diese Umsetzung sehr bald vollständig.

Dieses Verhalten des Harnstoffs wurde ebenfalls zur Gewichtsbestimmung des Harnstoffs benutzt, indem man ihn entweder durch Schwefelsäure zersetzte und das gebildete Ammoniak wog, oder indem man die bei der Zersetzung des Harnstoffs in zugeschmolzenen Röhren gebildete Kohlensäure an Baryt bindet und wägt.

Salpetrige Säure zerlegt den Harnstoff in Wasser, Stickstoff und Kohlensäure: $C_2H_4N_2O_2 + 2NO_3 = C_2O_4 + 4N + 4HO$.

Chlor setzt ihn in Stickstoff, Kohlensäure und Salzsäure um.

Wichtigere Zersetzungen des Harnstoffs.

Der Harnstoff verwandelt sich durch Säuren, Alkalien und durch Fäulniss des Harns in kohlen-saures Ammoniumoxyd.

Zersetzung durch salpetrige Säure und Chlor.

Vorkommen.

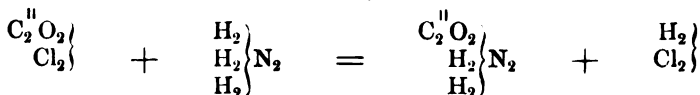
Harnstoff ist der Hauptbestandtheil des Harns der Säugethiere, und in physiologischer Beziehung sehr wichtig.

Vorkommen. Der Harnstoff ist der Hauptbestandtheil des Harns der Säugethiere und des Menschen, findet sich aber auch im Harne der Vögel und einiger Reptilien. Er ist ferner ein Bestandtheil der Glasfeuchtigkeit des Auges, des Schweißes und des Blutes, welches aber unter normalen Verhältnissen nur sehr geringe Mengen davon enthält. Der Harn gesunder Menschen enthält durchschnittlich 20 — 30 pr. m. und die in 24 Stunden ausgeschiedene Menge beträgt im Mittel 30 — 35 Gramme. Der Harnstoff ist eines der Endproducte der sogenannten regressiven Stoffmetamorphose, des Umsatzes thierischer Gewebe zu immer einfacheren und einfacheren Verbindungen, und seine Bildung geht nicht, wie man früher glaubte, in den Nieren, sondern im Blute vor sich; das erklärt sein normales Vorkommen im Blute. Bei gewissen Krankheiten, bei welchen die Ausscheidung desselben durch die Nieren gehemmt ist, ist er im Blute in reichlicherer Menge enthalten, ebenso im Schweiß, ja er findet sich dann auch in anderen Secreten, in hydropischen Exsudaten, im Speichel, im Erbrochenen. Auch im Fruchtwasser: der Amniosflüssigkeit, ist Harnstoff nachgewiesen.

Bildung.

Bildung und Darstellung. Die Bildungsweisen des Harnstoffs sind sehr mannigfaltige.

Zunächst bildet er sich bei der Einwirkung von Carbonylchlorür auf trockenes Ammoniakgas, ferner bei der Behandlung von Kohlensäureäthyläther mit Ammoniak unter Erhitzen bis zu 180° C. im zugeschmolzenen Glasrohr, ebenso durch gleiche Behandlung von Carbaminsäureäthyläther mit Ammoniak. Alle diese Bildungsweisen zeigen, dass der Harnstoff in der That nichts Anderes als das Amid der Kohlensäure ist. Die Bildung des Harnstoffs aus Carbonylchlorür und Ammoniak, welche nachstehende typische Formelgleichung versinnlicht:



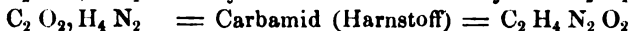
Künstliche Darstellung aus Carbonylchlorür und Ammoniak,

aus cyansaurem Ammoniumoxyd.

Der Harnstoff war die erste im Thierkörper durch den Lebensprozess erzeugte organische Verbindung, die künstlich dargestellt wurde.

ist insofern von Interesse, als sie die Möglichkeit, eine organische, durch den Lebensprozess erzeugte Verbindung aus rein anorganischen Stoffen: aus Chlor, Kohlenoxyd und Ammoniak künstlich zu erzeugen, constatirt.

Die Möglichkeit, den Harnstoff überhaupt künstlich zu erzeugen, wurde bereits vor vielen Jahren nachgewiesen, indem durch Wöhler gezeigt wurde, dass man den Harnstoff leicht und in reichlicher Menge durch Verdunsten einer Lösung von cyansaurem Ammoniumoxyd erhalten kann, welches sich dabei in Harnstoff umsetzt. In der That ist die Zusammensetzung des Harnstoffs und des cyansauren Ammoniumoxydes durch dieselbe empirische Formel ausdrückbar:



und es erfolgt die Umwandlung daher nur durch eine Umlagerung der Atome.

Harnstoff wird ausserdem bei der Behandlung von Harnsäure mit oxydirenden Agentien oder activem Sauerstoff (Ozon), des Kreatins und Allantoins mit Alkalien, beim Kochen einer wässerigen Lösung der Oxalur- oder Allophansäure, — und auf mehrfach andere Weise erzeugt.

Der einfachste Weg, um den Harnstoff aus Menschenharn zu gewinnen, ist folgender: Man concentrirt den Harn im Wasserbade und setzt reine Salpetersäure zu, worauf die ganze Masse zu einem Brei von salpetersaurem Harnstoff erstarrt. Man lässt die Flüssigkeit auf einem Trichter abtropfen, krystallisirt den salpetersauren Harnstoff um, und zersetzt ihn mit kohlensaurem Baryt, wobei sich salpetersaurer Baryt und Harnstoff bildet, der aus dem eingedampften Rückstande mit Alkohol ausgezogen, und durch Verdunsten des Alkohols krystallisirt erhalten wird.

Darstellung aus Harn.

Die reichlichste Ausbeute an Harnstoff erhält man bei seiner künstlichen Darstellung aus cyansaurem Ammoniumoxyd. Man vermischt cyansaures Kali mit schwefelsaurem Ammoniak in wässerigen Lösungen, dampft die Lösung ein, und zieht aus dem Rückstande, welcher aus schwefelsaurem Kali und Harnstoff besteht, letzteren mit Alkohol aus.

Secundäre Amide des Carbonyls.

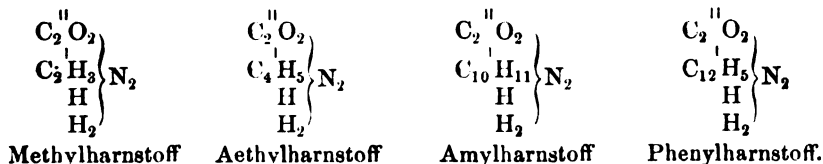
Zusammengesetzte Harnstoffe.

Bringt man Cyansäure statt mit Ammoniak mit den Aminbasen der Alkoholradicale zusammen, das heisst, verdunstet man statt cyansaurem Ammoniak cyansaures Methylamin, Aethylamin, Phenylamin, Allylamin etc., so erhält man die sogenannten zusammengesetzten Harnstoffe, d. h. Carbamid, in welchem der typische Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist, demnach secundäre Amide des Carbonyls.

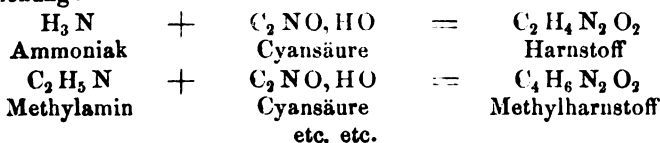
Secundäre Amide des Carbonyls: zusammengesetzte oder copulirte Harnstoffe.

Ebenso erhält man diese secundären Amide durch Behandlung der zusammengesetzten Aether der Cyansäure mit Ammoniak. Behandelt man diese Aether statt mit Ammoniak mit Aminbasen, so erhält man eine Reihe tertiärer Amide.

Die wichtigeren dieser secundären und tertiären Amide sind folgende:



Die Bildung dieser secundären Amide versinnlicht nachstehende Formelgleichung:

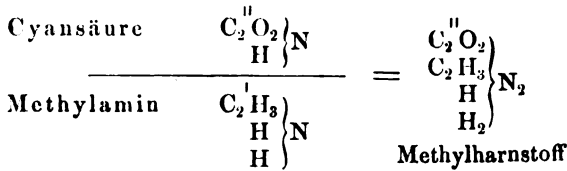
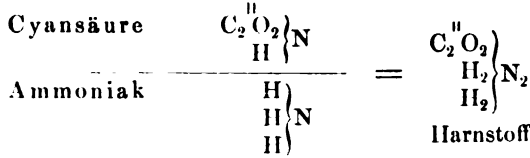


So wie der Harnstoff das Amid der Kohlensäure ist, so kann man die Cyansäure: C_2NO, HO , als das Imid der Kohlensäure betrachten. In diesem Falle könnte ihre typische Formel:



geschrieben werden.

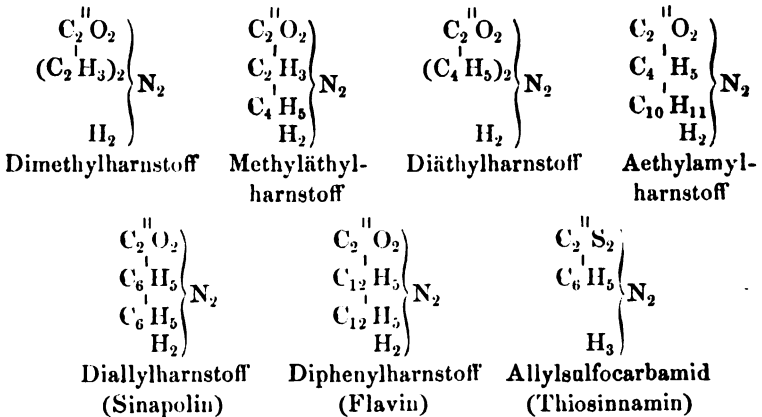
In diesem Falle lässt sich die Bildung der zusammengesetzten Harnstoffe in nachstehender Weise versinnlichen:



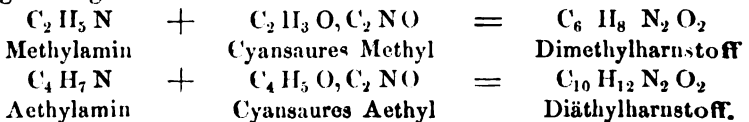
etc. etc.

Durch Einwirkung der cyansauren Aetherarten auf Aminbasen entstehen die tertiären Amide.

Bringt man die cyansauren Aetherarten mit Aminbasen zusammen, so entstehen die tertiären Amide:



Die Bildung dieser tertiären Amide versinnlichen nachstehende Formelgleichungen:

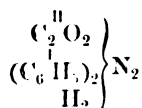


Alle diese Verbindungen zeigen ein ähnliches Verhalten wie der Harnstoff, und verbinden sich namentlich mit Salpetersäure zu schwer löslichen krystallisirbaren Verbindungen. Beim Kochen mit Kali zerfallen sie in Kohlensäure und Basis.

Eine besondere Erwähnung von diesen Amiden verdient das:

Diallylcarbamid.

Syn. Diallylharnstoff, Sinapolin.



Farblose, glänzende, fettig anzufühlende Blättchen, die zwischen 90° Sinapolin und 100° C. schmelzen, und bei höherer Temperatur sublimiren, jedoch nur unter theilweiser Zersetzung. Mit Wasser destillirt, geht es jedoch mit den Wasserdämpfen über. Ist in Wasser löslich und reagirt alkalisch. Auch in Alkohol und Aether ist es löslich.

Das Sinapolin entsteht aus dem ätherischen Senföl: Schwefelcyanallyl, bei der Behandlung desselben mit Bleioxydhydrat oder Baryt: $2(\text{C}_8\text{H}_5\text{NS}_2) + 2\text{HO} + 6\text{PbO} = \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 + 4\text{PbS} + 2(\text{PbO}, \text{CO}_2)$
 Senföl Sinapolin.

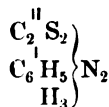
Allylsulfocarbamid.

Syn. Thiosinnamin, Rhodallin.

Nach der Radicaltheorie:
(empirisch)



Nach der Typentheorie:



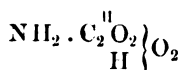
Wegen ihrer nahen Beziehungen zum Senföl (Allylsulfocyanür), aus dem sie durch Einwirkung von Ammoniak entsteht, werden wir diese Verbindung weiter unten bei den Ammoniakderivaten des Cyans beschreiben.

Thiosinnamin.

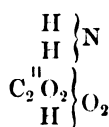
Carbonylaminsäure.

Syn. Carbaminsäure.

Nach der Radicaltheorie:



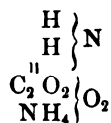
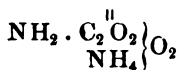
Nach der Typentheorie:



Diese Säure ist im freien Zustande nicht bekannt. Nach der Analogie der übrigen zweiatomigen Säureradicalen in ihrem Verhalten zu Am- Carbaminsäure.

Das wasserfreie kohlen-saure Ammoniak ist das Ammoniumoxydsalz der Carbaminsäure.

moniakgas kann man schliessen, dass das sogenannte wasserfreie kohlen-saure Ammoniak: $2 \text{NH}_3, \text{C}_2 \text{O}_4$, das Ammoniumoxydsalz der Carbaminsäure, demnach



sei.

Aetherarten der Carbaminsäure (Urethane).

Am besten studirt sind die Aetherarten der Carbaminsäure, namentlich:

Carbaminsäure-Methyläther $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{O}_2 \left\{ \text{C}_2 \text{H}_3 \right\} \text{O}_2$ bei 52°C . schmelzende rhombische Tafeln, bei 177°C . siedend.

Carbaminsäure-Aethyläther $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{O}_2 \left\{ \text{C}_4 \text{H}_5 \right\} \text{O}_2$ farblose Krystallblätter, unter 100° schmelzend, bei 180°C . sublimirend. Leicht löslich.

Des Urethans geschah bereits S. 147 Erwähnung. Erhitzt man es in zugeschmolzenen Röhren mit Ammoniak auf 150°C ., so erhält man Harnstoff und Alkohol.

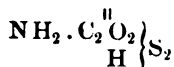
Carbaminsäure-Amyläther $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{O}_2 \left\{ \text{C}_{10} \text{H}_{11} \right\} \text{O}_2$
(Amylurethan)

Bildungsweise derselben.

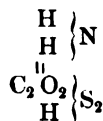
Man erhält diese Aetherarten, oder die Urethane, bei Behandlung der Kohlensäureäther mit Ammoniak, bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Alkohole, und endlich bei der Einwirkung von Cyansäure auf Alkohole.

Sulfocarbaminsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Sulfocarbaminsäure.

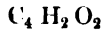
Oeliges Liquidum von eigenthümlichem Geruch, schwerer als Wasser, die Kohlensäure aus ihren Salzen austreibend.

Wird aus dem sulfocarbaminsäuren Ammoniumoxyd:

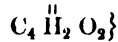
$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{O}_2 \left\{ \text{N} \text{H}_4 \right\} \text{S}_2$, langen gelben zerfliesslichen Nadeln gewonnen, indem man dieses Salz durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Das sulfocar-

G l y c o l y l .

Nach der Radicaltheorie:



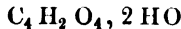
Nach der Typentheorie :



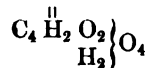
Von diesem Radical ist die Säure, das Anhydrid, und die Amine Säure dargestellt.

Glycolsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie :

Glycol-
säure.

Syrupähnliche, stark saure Flüssigkeit, welche sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischt, und mit keinem Metallsalze einen Niederschlag gibt. Sie hat überhaupt die grösste Aehnlichkeit mit der ihr homologen Milchsäure, und lässt sich nur durch eine Reaction von letzterer unterscheiden. Versetzt man nämlich eine Lösung von Glycolsäure mit essigsäurem Bleioxyd, und fügt einen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, während bei Anwendung von Milchsäure unter denselben Verhältnissen die Lösung klar bleibt.

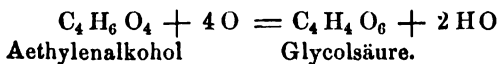
Aus dem Silbersalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, kann die Glycolsäure in grossen strahlig gruppirten zerfliesslichen Krystallen erhalten werden.

Glycol-
saure
Salze.

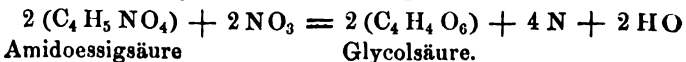
Die Glycolsäure bildet mit Basen die glycolsäuren Salze. Dieselben sind alle krystallisirbar, und leicht löslich. Bisher wurden nur Salze mit 1 Aeq. Metall, sonach saure Salze dargestellt, deren allgemeine Formel: $C_4 \overset{||}{H_2} O_2 \} O_2$ ist. Das glycolsäure Silberoxyd durch Salzsäure zersetzt, gibt eine Glycolsäure, die im Vacuo abgedampft, strahlig gruppirte sehr zerfliessliche Krystalle bildet. Es scheint demnach die Säure unter Umständen krystallisirbar zu sein.

Bildung
und Dar-
stellung.

Bildung und Darstellung. Die Glycolsäure bildet sich auf mehrfache Weise, so vor Allem durch vorsichtig geleitete Oxydation des Aethylenalkohols, dessen intermediäre Säure sie ist:



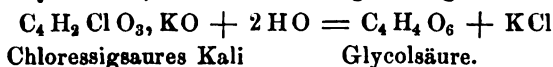
Die Glycolsäure bildet sich ausserdem bei der Behandlung der Amidoessigsäure (Glycocoll) mit salpetriger Säure:



Bei dem Kochen der Benzoglycolsäure mit verdünnten Säuren, und endlich beim Kochen des Glycolids (Glycolsäureanhydrids) mit Wasser.

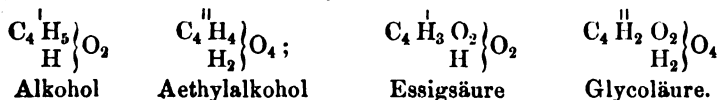
Aus Glycocoll erhält man die Glycolsäure, indem man dasselbe mit salpetriger Säure behandelt, und die entstandene Glycolsäure mit Aether aufnimmt. Beim Verdunsten bleibt sie als saure dickliche Flüssigkeit zurück.

Eine in theoretischer Beziehung interessante Bildungsweise der Glycolsäure ist die aus Chloressigsäure. Wird nämlich ein chloressigsäures Salz, z. B. chloressigsäures Kali erhitzt, so bildet sich daraus ein Chlor-
metall und Glycolsäure, nach der Formelgleichung:



Wahrscheinlich wird neben Glycolsäure auch noch Glycolid gebildet.

Es geht also das einatomige Radical Acetyl C₄H₃O₂ durch Verlust von 1 Aeq. H in das zweiatomige Radical Glycolyl C₄H₂O₂ über, ganz so wie das einatomige Alcoholradical Aethyl C₄H₅ durch Verlust von 1 Aeq. H in das zweiatomige Radical Aethylen C₄H₄ übergeht. Der Alcohol steht demnach zum Aethylenalkohol in derselben Beziehung, wie die Essigsäure zur Glycolsäure:



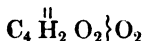
Glycolsäureanhydrid.

Syn. Glycolid.

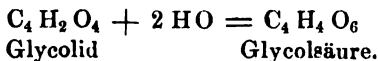
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Das Glycolsäureanhydrid ist bisher nicht aus der Glycolsäure selbst dargestellt; man erhält es aus der Tartronsäure (s. Weinsäure), indem man dieselbe auf 180° C. erhitzt, wobei Kohlensäure entweicht, und das Glycolid als eine glasige Masse zurückbleibt. Dass das Glycolid wirklich als das Anhydrid der Glycolsäure zu betrachten ist, geht daraus hervor, dass es bei längerer Berührung mit Wasser in Glycolsäure übergeht:

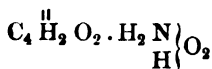


Rein dargestellt ist das Glycolid ein weisses, fast geschmackloses, in kaltem Wasser unlösliches, in kochendem wenig lösliches Pulver, welches bei 180° C. schmilzt.

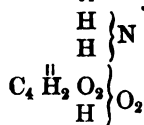
Glycolaminsäure.

Syn. Glycolamid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Glycol-
aminsäure.

Grosse farblose, wohlausgebildete Krystalle, in Wasser leicht, in Weingeist schwierig löslich, von etwas süßem Geschmack. Die Lösung reagirt schwach sauer und wird von keinem Metallsalz gefällt. Beim Kochen mit Kali geht sie unter Ammoniakentwicklung in glycolsaures Kali über. Die Glycolaminsäure ist der Amidoessigsäure isomer.

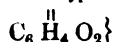
Man erhält sie bei der Behandlung des Glycolcolls mit Ammoniak unter Erwärmen, und bei Erhitzen des tartronsauren Ammoniaks auf 150°C.

L a c t y l.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Die wichtigeren Verbindungen dieses Radicals sind folgende:

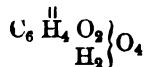
Lactylsäure.

Syn. Milchsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Milch-
säure.

Im concentrirten Zustande stellt die Milchsäure eine farb- und geruchlose, zuweilen schwach gelbliche syrupähnliche Flüssigkeit dar, die unter keinen Verhältnissen zum Erstarren zu bringen ist, und einen stark und rein sauren Geschmack besitzt. In diesem Zustande ist ihr specif. Gewicht 1,215. Sie ist in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und zieht aus der Luft Wasser an. Auch in sehr verdünntem Zustande zeigt sie deutlich saure Reaction. Die Milchsäure ist nicht flüchtig, und treibt flüchtige Säuren, auch einige Mineralsäuren aus ihren Salzen aus. Bei dem Erhitzen ihrer wässrigen Lösung verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen, aber das Meiste bleibt zurück, verliert bei 130°C. ein Aequivalent, dann stärker bis zu 260°C. erhitzt, das zweite Aequivalent Wasser und verwandelt sich in Lactid, d. h. Milchsäureanhydrid.

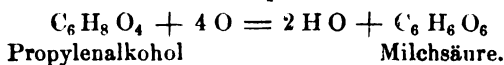
Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure geht sie in Oxalsäure

über, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie zersetzt, wobei eine reichliche Menge reinen Kohlenoxydgases entweicht. Bei der trockenen Destillation liefert sie Lactid, Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Aldehyd und andere Verbindungen.

Vorkommen. Die Milchsäure gehört zu den im Thierreich verbreitetsten Säuren, sie findet sich nämlich theils frei, theils an Basen gebunden im Magensaft, im Dünn- und Dickdarminhalt, in den Flüssigkeiten des Fleisches, in dem die Muskeln umspülenden Saft, und daher auch in der Fleischbrühe, in den Drüsensaften der Thymus, Thyreoidea, des Pancreas, der Milz, im Gehirn und in der Lunge. Im Harn findet sie sich ebenfalls häufig, jedoch nicht constant und normal, und ebenso auch nur pathologisch im Blute, im Speichel, in serösen Transsudaten, in osteomalacischen Knochen u. s. w.

Vorkommen der Milchsäure.

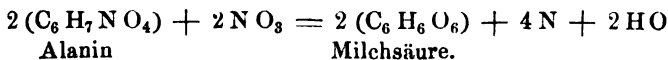
Bildung. Die Milchsäure ist die dem Propylenalkohol eigenthümliche intermediäre Säure, und entsteht aus diesem durch Verlust von 2 Aeq. H und Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff:



Bildung.

Die Milchsäure ist ferner ein Gährungsproduct des Milchzuckers, einer in der Milch der Säugethiere vorkommenden Zuckerart, die unter der Einwirkung von Fermenten, namentlich des in der Milch vorkommenden Caseins, wenn letzteres sich zu zersetzen beginnt, in Milchsäure übergeht. Hieraus erklärt sich das Sauerwerden der Milch, und in der That ist die in der sauren Milch enthaltene Säure Milchsäure. Die Milchsäure bildet sich aber auch aus den anderen Zuckerarten bei Gegenwart als Ferment wirkender thierischer Membranen, und auch bei der geistigen Gährung wird bei etwas höherer Temperatur ausser Kohlensäure und Weingeist auch etwas Milchsäure gebildet. Sie ist ausserdem in vielen anderen sauren gegohrenen Substanzen enthalten, so namentlich im Sauerkraut, in den sauren Gurken u. a. m. Künstlich kann sie ferner erzeugt werden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidopropionsäure (Alanin):

Sauerwerden der Milch.



Darstellung. Die beste Art der Darstellung der Milchsäure besteht darin, dass man Zucker mit faulem Käse, geschlemmter Kreide und Wasser bei 30° bis 35° C. einige Tage stehen lässt. Die Flüssigkeit geseht hierbei zu einer festen Masse von milchsaurem Kalk, der gereinigt, durch Schwefelsäure zerlegt wird. Die freie Milchsäure sättigt man hierauf mit Zinkoxyd, und zerlegt das milchsaure Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelzink abfiltrirte verdünnte Milchsäure concentrirt man hierauf durch Abdampfen.

Darstellung.

Milchsäure Salze.

Milch-
säure
salze.

Die Milchsäure ist eine zweibasische Säure, und verbindet sich mit Basen zu Salzen, die alle in Wasser löslich sind. Sie sind meist auch wohl krystallisirbar, und vertragen eine Temperatur von 150° bis 170° C. ohne sich zu zersetzen. Die Salze der aus der Fleischflüssigkeit dargestellten Milchsäure verhalten sich in mehreren Punkten so wesentlich verschieden von den mit Milchsäure aus Zucker oder Alanin dargestellten, dass man die in diesen Salzen enthaltenen Säuren als verschiedenen angesprochen, und mit b. und a. Milchsäure, oder gewöhnliche und Fleischmilchsäure bezeichnet hat.

Wenn man die Formel der Milchsäure $C_6 \overset{H}{\underset{H_2}{\overset{H}{O_2}}}\} O_4$ schreibt, so sind die meisten der bis daher dargestellten Salze der Milchsäure eigentlich saure Salze, denn es ist dann die Formel der neutralen milchsauren Salze $C_6 \overset{H}{\underset{M_2}{\overset{H}{O_2}}}\} O_4$, die meisten der bisher dargestellten Salze aber sind nach der Formel $C_6 \overset{H}{\underset{H.M}{\overset{H}{O_2}}}\} O_4$ zusammengesetzt. Wir werden weiter unten auf die mehrfachen Unsicherheiten eingehen, die in Bezug auf die Formel der Milchsäure und ihrer Salze noch herrschen.

Wir erwähnen hier nachstehende milchsäure Salze besonders:

Milch-
saurer
Kalk

Milchsaurer Kalk $C_6 \overset{H}{\underset{H.Ca}{\overset{H}{O_2}}}\} O_4 + 5 \text{ aq.}$ Weisses undurchsichtiges, aus mikroskopisch feinen concentrisch gruppirten Nadeln bestehendes Salz. In heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Seine mikroskopischen Krystallisationen sind sehr charakteristisch, und werden zur Erkennung derselben benützt.

Der fleischmilchsäure Kalk enthält nur 4 Aeq. Krystallwasser, und ist in Wasser schwieriger löslich.

Man erhält den milchsauren Kalk durch Kochen von Milchsäure mit kohlensaurem Kalk.

Milch-
saurer
Zink-
oxyd.

Milchsaures Zinkoxyd $C_6 \overset{H}{\underset{H.Zn}{\overset{H}{O_2}}}\} O_4 + 3 \text{ aq.}$ Glänzende Krusten oder grosse, unregelmässig gruppirte Nadeln, bei 100° C. das Krystallwasser leicht verlierend. Löslich in kochendem Wasser, beinahe unlöslich aber in Alkohol. Auch die mikroskopischen Krystallisationen dieses Salzes sind sehr charakteristisch.

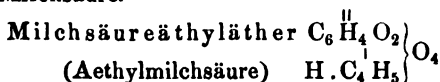
Das fleischmilchsäure Zinkoxyd enthält nur 2 Aeq. Krystallwasser, und ist in Wasser und Alkohol weit löslicher, als das gewöhnliche milchsäure Zinkoxyd.

Das milchsaure Zinkoxyd wird durch Kochen von reinem oder kohlen-
 lensaurem Zinkoxyd mit Milchsäure erhalten.

Milchsaures Eisenoxydul $C_6H_4O_2 \left. \begin{array}{l} \text{H. Fe} \end{array} \right\} O_4$ ist ein grünlich weisses, Milch-
saures Ei-
senoxydul
ist officie-
nell, und
in der
Medicin
als Heil-
mittel an-
gewandt.
 krystallinisches, in Wasser zu einer blassgrünlich-gelben Flüssigkeit lös-
 liches Pulver, von mildem, süsslich eisenhaftem Geschmack. Wird durch
 Fällung von milchsaurem Natron mit schwefelsaurem Eisenoxydul dar-
 gestellt.

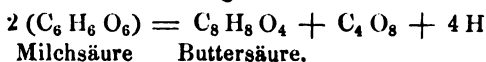
Milchsaures Kupferoxyd $C_6H_4O_2 \left. \begin{array}{l} \text{H. Cu} \end{array} \right\} O_4 + 2 \text{ aq.}$ Grosse, blaue Milchsaure-
res Kup-
feroxyd.
 oder grüne, tafelförmig prismatische Krystalle. Dieselben verlieren ihr
 Krystallwasser schon über Schwefelsäure. Das Salz zersetzt sich erst
 bei 200° C. Löslich in kaltem und kochendem Wasser, ziemlich schwie-
 rig löslich in Alkohol.

Das fleischmilchsaure Kupferoxyd hat 3 Aeq. Krystallwasser, kry-
 stallisirt in kleinen warzigen Krystallen, ist in Wasser und Alkohol leicht-
 er löslich, und zersetzt sich schon bei 140° C. unter Abscheidung von
 Kupferoxydul. Die Darstellung des milchsauren Kupferoxyds ist analog
 der der übrigen milchsauren Salze. Man kocht kohlenensaures Kupferoxyd
 mit Milchsäure.



Diese Verbindung erhält man bei der Destillation eines Gemenges Aethyl-
milchsäure.
 von milchsaurem Kalk und äthylschwefelsaurem Kali. Sie stellt eine
 farblose Flüssigkeit dar, von schwachem Geruch, die bei 150° bis 160° C.
 siedet, und in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich
 ist. Die Lösung reagirt sauer.

In Berührung mit faulenden Körpern verwandeln sich die milchsauren Die milch-
sauren
Salze gehen
durch
Gährung
in Butter-
säure über.
 Salze bei einer Temperatur von 30° bis 35° C. unter Entwicklung
 von Kohlensäure- und Wasserstoffgas in buttersaure Salze:



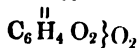
Milchsäureanhydrid.

Syn. Lactid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



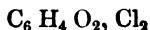
Weisse monoklinoëdrische Krystalle oft von bedeutender Grösse, Milch-
säurean-
hydrid
(Lactid).
 beim Trocknen zerfallend. Sie schmelzen bei 107° C., kochen bei 250° C.
 und sublimiren ohne Zersetzung. Sie lösen sich in kochendem Wasser
 auf, und gehen hierbei allmählich in Milchsäure über. Bei raschem Er-
 hitzen zersetzt sich das Lactid in Aldehyd und Kohlenoxyd $C_6H_4O_4 =$

$C_4H_4O_2 + C_2O_2$. Durch Ammoniak wird es in Lactaminsäure übergeführt.

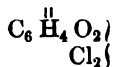
Man erhält das Lactid oder Milchsäureanhydrid durch vorsichtiges Erhitzen der Milchsäure auf $250^{\circ}C$., wobei das Anhydrid neben anderen Producten in die Vorlage übergeht, und hier krystallinisch erstarrt.

Lactylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

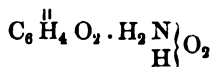


Lactyl-
chlorür.

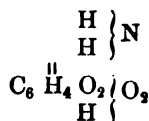
Bei der Destillation von milchsaurem Kalk mit Phosphorsuperchlorid erhaltene farblose Flüssigkeit, die wenig beständig ist. Wasser regenerirt daraus Milchsäure, eine Umwandlung, die aber nach Einigen nur bei Geuwart von Alkalien erfolgt.

Lactaminsäure.

Nach der Radicaltheorie:



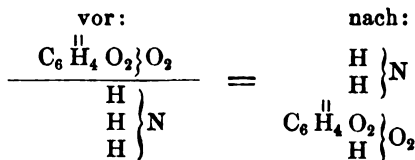
Nach der Typentheorie:



Lactamin-
säure.

Diese dem Alanin oder der Amidopropionsäure isomere und früher für Lactamid gehaltene Verbindung, stellt in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen dar, und wird durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Lactid erhalten. Durch Kochen mit Säuren und Alkalien geht es in Milchsäure und Ammoniak über. Verbindungen sind nicht dargestellt.

Die Bildung der Lactaminsäure aus Milchsäureanhydrid und Ammoniak erfolgt geradeauf und durch Umlagerung der Atome, wie dies nachstehendes Schema anschaulich macht:



Theoretische Bemerkungen über die Lactylverbindungen. Ursprünglich wurde die Milchsäure für eine einbasische Säure gehalten, und ihre Formel: $C_6H_5O_3, HO$ geschrieben. Die Formel der milchsauren Salze war demnach $C_6H_5O_3, MO$, und es waren die bekannten milchsauren Salze neutrale.

Als später sich ergab, dass die Milchsäure zwei Reihen von Salzen bilden könne, und auch andere Momente für die zweibasische Natur der Milchsäure geltend gemacht wurden, verdoppelte man die Formel der Milchsäure und schrieb sie $C_{12}H_{10}O_{10} \cdot 2HO$, demnach die zwei Reihen der nun möglichen milchsauren Salze: $C_{10}H_{10}H_{10} \cdot 2MO$,

neutrale Salze, und $C_{12}H_{10}O_{10}$. MO, HO, saure Salze. Indem die Typentheorie diese Formeln in ihrem Sinne umschrieb, wurde die Milchsäure zu $C_{12}H_{10}O_8\} O_4$, und die milchsauren Salze mussten geschrieben werden $C_{12}H_{10}O_8\} O_4$, neutrale Salze, und $C_{12}H_{10}O_8\} H.M\} O_4$ saure Salze.

War aber die Milchsäure: $C_{12}H_{12}O_{12}$, so musste das Milchsäureanhydrid $C_{12}H_{10}O_{10}$ sein, und das Lactid $C_{12}H_8O_8$ oder $C_6H_4O_4$ war dieses Anhydrid nicht, sondern entstand erst aus diesem durch Verlust von 2 Aeq. HO. In der That wollte man das Anhydrid $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_6H_5O_5$, dargestellt haben. Die durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Lactid erhaltene krystallisirbare Verbindung wurde endlich nach dieser Anschauung für Lactamid gehalten, dessen Formel dann

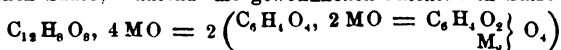
typisch $C_{12}H_{10}O_8\} N_2$ geschrieben werden musste.

Diese Ansicht über die Constitution der Milchsäure und der Lactylverbindungen war eine Zeit lang so ziemlich die herrschende; erst in neuester Zeit wurde wieder eine abweichende Ansicht geltend gemacht, indem man darauf hinwies, dass das Verhalten der Salze der gewöhnlichen und der Fleischmilchsäure in Bezug auf Form, Krystallwassergehalt und Löslichkeit ein so verschiedenes sei, wie bei den Salzen ganz verschiedener Säuren, und dass nur im freien Zustande beide Säuren einander sehr ähnlich seien. Man sprach daher die Vermuthung aus, gewöhnliche und Fleischmilchsäure seien wirklich verschiedene aber polymere Säuren, und zwar die Fleischmilchsäure $C_6H_5O_5$, HO, demnach einbasisch, die gewöhnliche Milchsäure aber $C_{12}H_{10}O_{10}$, 2 HO demnach zweibasisch. Als Grund für diese Annahme wurde unter anderem angeführt, dass polymere Stoffe sich häufig in einander verwandeln lassen, und dass man in der That die Fleischmilchsäure in die gewöhnliche, und zwar durch Erhitzen auf $130^\circ C$. und Kochen mit Wasser und Zinkoxyd verwandeln könne.

Durch neuere Versuche aber wurde nachzuweisen versucht, dass auch die gewöhnliche Milchsäure nur 6 Aeq. C enthalten könne, sonach ihre Formel ebenfalls $C_6H_5O_5$ geschrieben werden müsse, dass aber diese Formel sich keineswegs auf eine einbasische, sondern auf eine zweibasische Säure beziehe, indem in dieser Säure 2 Aeq. H, durch Metalle vertretbar seien.

Typisch müsse daher ihre Formel: $C_6H_4O_2\} O_4$ geschrieben werden, und das Radical Lactyl wäre demnach nicht $C_{12}H_{10}O_8$, sondern $C_6H_4O_2$. Dieser Ansicht gereicht es einerseits zur Stütze, dass man das Chlorür dieses Radicals dargestellt hat, während andererseits milchsaure Salze aus gewöhnlicher Milchsäure dargestellt werden, die 4 Aeq. Metalle enthalten, wenn man die Formel derselben $C_{12}H_{10}O_{10}$ schreibt, so dass die Formel dieser Salze $C_{12}H_8O_8$, 4 MO geschrieben werden müsste. Schreibt man aber die Formel der Milchsäure $C_6H_4O_2$, 2 HO oder was dasselbe ist

$C_6H_4O_2\} O_4$, so gestalten sich die so abnorm scheinenden Formeln dieser Salze sehr einfach, es werden dann nämlich diese 4 basischen Salze einfach zu neutralen einer zweibasischen Säure, während die gewöhnlichen milchsauren Salze dann saure sind.



Die neueste Ansicht über die Constitution der Milchsäure greift wieder auf die einbasische Natur derselben zurück. Sie betrachtet sie als eine einbasische Säure, welche zur Propionsäure in demselben Verhältnisse steht, wie die Oxybenzoesäure

Streicher, Ann 105

zur Benzoësäure. Die Milchsäure wäre aus der Propionsäure durch Vertretung eines Aequivalents H durch ein Aequivalent Wasserstoffsperoxyd abzuleiten, sie wäre Oxypropionsäure $C_3H_4 \cdot HO_x O_3, HO$. Dieser Ansicht zu Folge wäre das Lactylchlorür: $C_3H_4 Cl O_2 Cl$, d. h. Chlorpropionylchlorid u. s. w. Diese Anschauung sucht sich vorzugsweise auf die Thatsache zu stützen, dass das Lactylchlorür, d. h. das durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf milchsauren Kalk erhaltene Product in Berührung mit Wasser leicht in Chlorpropionsäure übergeführt wird, und dass daraus Propionsäure regenerirt werden kann.

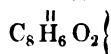
Aus dem Mitgetheilten erhellt, dass man noch weit davon entfernt ist, über die Constitution der Milchsäure einig zu sein, und wir haben vorzugsweise deshalb uns in diese theoretischen Erörterungen näher eingelassen, um an einem Beispiele zu zeigen, wie man über die Constitution verhältnässig einfacher organischer Verbindungen oft nur schwierig oder gar nicht zur Uebereinstimmung der Anschauungen gelangen kann. Indem wir uns auf das beziehen, was wir über den Werth rationeller Formeln in der Einleitung dieses Bandes an verschiedenen Stellen gesagt haben, haben wir kaum nöthig noch besonders hervorzuheben, dass wir weit davon entfernt sind, die Ansicht über die Constitution der Milchsäure, der wir in diesem Lehrbuche gefolgt sind, für die alleinschlagende zu halten; und dass wir trotzdem, dass wir dieser Ansicht nach Abwägung von Für und Wider den Vorzug geben mussten, die Frage über die Constitution der Milchsäure als eine keineswegs abgeschlossene betrachten. Dieses Beispiel wird aber auch dazu dienen, klar zu machen, dass die genaueste Kenntniss der Zusammensetzung einer organischen Verbindung mit den abweichendsten Ansichten über die rationelle Formel, die Basicität u. s. w. Hand in Hand gehen kann. Alle obigen so verschiedenen Formeln führen auf eine und dieselbe procentische Zusammensetzung zurück, und diese ist in der That mit aller Sicherheit festgestellt.

B u t y l a c t y l.

Nach der Radicaltheorie:



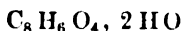
Nach der Typentheorie:



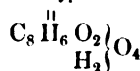
Die einzige bis nun bekannte, aber auch diese nur sehr unvollkommen gekannte Verbindung dieses Radicals ist die

Butylactinsäure.

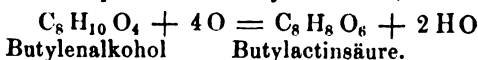
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Diese Säure entspricht dem Butylenalkohol, denn



Butylactinsäure.

Sie wurde aber bisher nicht aus diesem, sondern bei der Oxydation des Amylenalkohols durch Salpetersäure erhalten; diese Oxydation ist nämlich so energisch, dass 2 Aeq. C. des Amylenalkohols sich zu Kohlensäure oxydiren, während aus dem Rest Butylactinsäure entsteht.

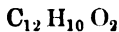
Der Milchsäure ähnliche, farblose, stark saure syrupähnliche Flüssigkeit, mit Basen wohlcharakterisirte Salze bildend. Das Barytsalz und das Kalksalz sind in Wasser leicht, das Zinksalz schwer löslich.

Das Zinksalz hat die Formel:
$$\left. \begin{array}{l} C_8 H_6 O_2 \\ H \cdot Zn \end{array} \right\} O_4$$

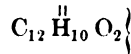
Es sind sonach, wie es scheint, diese Salze saure.

Leucyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



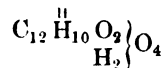
Auch von diesem Radical ist nur eine einzige Verbindung bekannt, die

Leucinsäure.

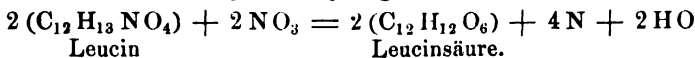
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

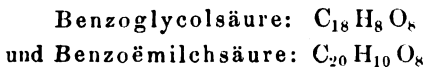


Von dieser Säure weiss man wenig mehr, als dass sie der Milchsäure sehr ähnlich ist, und aus Amidocaprinsäure: Leucin auf dieselbe Weise entsteht, wie die Milchsäure aus der Amidopropionsäure: Alanin, nämlich durch Behandlung mit salpetriger Säure:



Leucin-
säure.

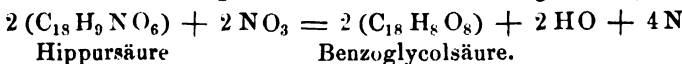
Bevor wir zur nächsten Reihe der Säureradical und ihrer Verbindungen übergehen, müssen wir noch gewisser Doppelsäuren Erwähnung thun, die zur Milchsäure und Glycolsäure in einer sehr nahen Beziehung stehen; diese Säuren sind die



Doppel-
säuren, welche die
Radical
Benzoyl
und Gly-
cocolyl, und
Benzoyl
und Lactyl
vereinigt
enthalten.

Die Benzoglycolsäure: C₁₈ H₇ O₇ · HO oder $C_{18} H_7 O_6 \left. \right\} O_2$, wie

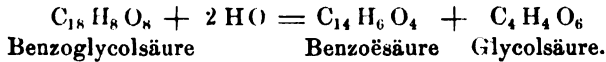
ihre Formel andeutet, für eine einbasische Säure gehalten, entsteht aus der Hippursäure bei der Behandlung derselben mit salpetriger Säure, oder beim Einleiten von Chlorgas in eine alkalische Lösung der Hippursäure:



Benzogly-
colsäure.

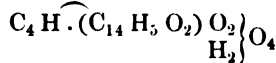
Die Benzoglycolsäure scheidet sich in farblosen Krystallen aus, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Sie bildet mit Basen krystallisirbare Salze.

Mit verdünnten Säuren gekocht, zerfällt sie in Benzoësäure und Glycolsäure:

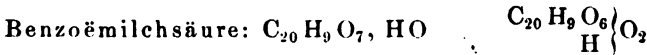


Sie muss also die Elemente so gruppirt enthalten, dass sie durch einfache Wasseraufnahme in diese beiden Säuren übergehen können.

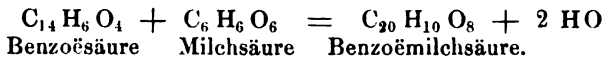
Würde die Säure als zweibasisch angenommen: $C_{18} H_6 O_4 \left\{ \begin{array}{l} O_4 \\ H_2 \end{array} \right\}$, so könnte man sie als Glycolsäure betrachten, in der 1 Aeq. H. des Radicals durch das Radical Benzoyl substituirt ist, demnach:



Benzoëmilch-
säure.

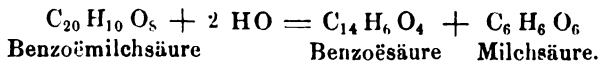


Diese Säure bildet sich beim Erhitzen eines Gemenges von Benzoësäure und Milchsäure, wobei 2 Aeq. Wasser entweichen, und Benzoëmilchsäure zurückbleibt:



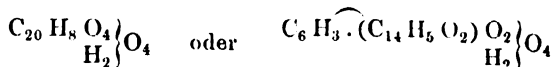
Die Säure verhält sich der Benzoglycolsäure sehr ähnlich, ist krystallisirbar, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, und bildet krystallisirbare Salze, die mit denen der Benzoësäure grosse Aehnlichkeit zeigen.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie in Benzoësäure und Milchsäure:



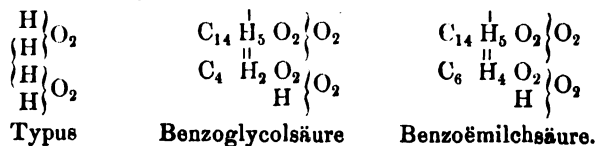
Was von der Constitution der Benzoglycolsäure gesagt wurde, gilt auch von der Benzoëmilchsäure.

Würde die Säure zweibasisch angenommen, so könnte ihre Formel geschrieben werden:



d. h. es wäre Milchsäure, in der 1 Aeq. H. des Radicals durch Benzoyl vertreten wäre.

Eine andere rationelle Formel für diese beiden Säuren, wobei dieselben der allgemeinen Annahme entsprechend als einbasische erschienen, wäre vom Typus $H_1 O_4$, oder Typus Wasser, secundäre Form in nachstehender Weise abzuleiten:



Diese Säuren erscheinen dann, obgleich vom Typus Wasser: secundäre Form, abgeleitet, als einbasisch, weil nur 1 Aeq. H. der Typus durch Metalle vertreten werden kann.

Säureradical e,

entsprechend den Alkoholradicalen C_nH_n^{II}

2. Zweite Reihe.

Allgemeine Formel:



In diese homologe Reihe gehören die Radicale und die entsprechenden Säuren, beide zweiatomig:

Säureradical e		Säuren	
C _n H _{n-4} O ₄		C _n H _{n-2} O ₈	
Oxalyl	C ₂ O ₄	Oxalsäure	C ₂ H ₂ O ₈
Malonyl	C ₃ H ₂ O ₄	Malonsäure	C ₃ H ₄ O ₈
Succinyl	C ₄ H ₄ O ₄	Bernsteinsäure	C ₄ H ₆ O ₈
Pyrotartryl (Lipyl)	C ₁₀ H ₆ O ₄	Brenzweinsäure (Lipinsäure)	C ₁₀ H ₈ O ₈
Adipyl	C ₁₂ H ₈ O ₄	Adipinsäure	C ₁₂ H ₁₀ O ₈
Pimelyl	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	Pimelinsäure	C ₁₄ H ₁₂ O ₈
Suberyl	C ₁₆ H ₁₂ O ₄	Korksäure	C ₁₆ H ₁₄ O ₈
Lepargyl	C ₁₈ H ₁₄ O ₄	Lepargylsäure	C ₁₈ H ₁₆ O ₈
Sebacyl	C ₂₀ H ₁₆ O ₄	Sebacylsäure	C ₂₀ H ₁₈ O ₈

Ueber die Beziehungen dieser zweibasischen Säuren zu den einbasischen der Formel: C_n H_n O₄, wie letztere durch Oxydationsmittel in erstere übergeführt werden können, so dass jeder einbasischen Säure der Reihe eine einbasische entspricht, und wie umgekehrt die zweibasischen Säuren wieder in einbasische übergehen können, nur um ein Glied niedriger, wurde bereits S. 201 ausführlich erörtert.

O x a l y l.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

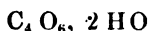


Von diesem Radical kennt man zahlreiche, und zum Theil theoretisch wie praktisch wichtige Verbindungen.

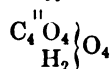
Oxalsäure.

Syn. Klee säure, Sauerklee säure.

Nach der Radicaltheorie:

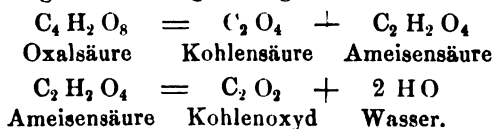


Nach der Typentheorie:

Oxal-
säure.
Eigen-
schaften

Die Oxalsäure stellt farblose, durchsichtige, schiefe rhombische Säulen dar, welche geruchlos sind, stark sauer schmecken, und an der Luft, indem sie 4 Aeq. Krystallwasser verlieren, zu einem weissen Pulver zerfallen. Die krystallisirte Säure hat demnach die Formel: $C_4 H_2 O_8 + 4 aq.$

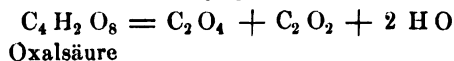
Die Oxalsäure löst sich in 9 Thln. kalten Wassers, leichter in kochendem, und ist auch in Alkohol löslich. Wird sie vorsichtig auf 150° bis 160° C. erhitzt, so schmilzt sie und sublimirt zum Theil unzersetzt, findet aber das Erhitzen rasch statt, so zersetzt sie sich bereits bei 120° bis 130° C. sehr lebhaft in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. während gleichzeitig auch Ameisensäure gebildet wird. Diese Zersetzungen erklären folgende Formelgleichungen:

Wichti-
gere Zer-
setzungen.

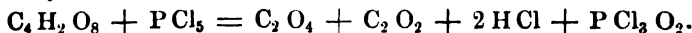
Es sind demnach zwei ineinander übergehende Zersetzungsphasen.

Oxydirende Stoffe, wie Braunstein, Bleisuperoxyd, Salpetersäure, Chromsäure verwandeln die Oxal-säure in Kohlensäure.

Concentrirte Schwefelsäure zerlegt sie beim Erwärmen in gleiche Volumina Kohlensäure, Kohlenoxydgas, und in Wasser:



Phosphorchlorid gibt mit Oxalsäure erwärmt, neben Kohlensäure. Kohlenoxyd und Salzsäure Phosphoroxychlorid:



Wir erwähnen diese Zersetzungen deshalb ausführlicher, weil sie praktisches Interesse darbieten.

Auf die Eigenschaft der Oxalsäure, beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Kohlensäure zu zerfallen, gründet sich nämlich eine Methode der Darstellung des Kohlenoxydgases, vergl. Bd. I, S. 287.

Das Verhalten der Oxalsäure gegen oxydirende Agentien benutzt man zur Werthbestimmung des Braunsteins oder Mangansuperoxydes. Der Sauerstoff des letzteren bildet mit der Oxalsäure Kohlensäure, nach der Formelgleichung: $C_4 O_6 + 2 Mn O_2 = C_4 O_8 + 2 Mn O$: mit Worten: für je 1 Aeq. Braunstein werden 2 Aeq. Kohlensäure (dieselbe als CO_2 geschrieben), oder ein organisches Aequivalent derselben.

Praktische
Anwen-
dungen
davon.
Darstel-
lung des
Kohlen-
oxydgas-
es, des
Phosphor-
oxydchlo-
rids und
Braun-
steinprobe.

nämlich C₂O₄, entwickelt, oder in Zahlen ausgedrückt: 44 Gewichtstheile Kohlensäure entsprechen 43,6 Theilen Braunstein. Kennt man daher das Gewicht der aus einem Gemenge von Braunstein, neutralem oxalsaurem Natron und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entwickelten Kohlensäure, so kann man daraus den Procentgehalt eines käuflichen Braunsteins an reinem Superoxyd leicht berechnen.

Auf das Verhalten der Oxalsäure gegen Phosphorchlorid gründet sich endlich eine Darstellungsweise des Phosphoroxychlorids, vergl. Bd. I, S. 256.

Die Oxalsäure ist ein sehr heftiges Gift, ein Umstand, der leicht praktische Bedeutung erhalten kann, weil sie in der Technik mehrfach angewandt wird, so namentlich als *Enlevage* in der Kattundruckerei, und zum Bleichen des Stroh, auch in der analytischen Chemie findet sie zur Nachweisung des Kalks Anwendung.

Die Oxalsäure ist eine der stärksten Säuren unter den organischen, sie röthet Lackmus stärker als andere Pflanzensäuren, und treibt die Kohlensäure und viele andere Säuren aus ihren Salzen aus. Ihre Salze sind in mehrfacher Beziehung wichtig. Wir werden sie weiter unten ausführlicher besprechen.

Vorkommen. Die Oxalsäure ist ein in der Natur und besonders im Pflanzenreich ausserordentlich verbreiteter Körper. Zwar findet er sich nur selten frei (in *Boletus sulfureus*), aber desto häufiger in Gestalt oxalsaurer Salze, als Kalisalz in *Oxalis* und *Rumex*arten, als Natronsalz in *Salicornia*- und *Salsola*arten, ganz besonders häufig aber als oxalsaurer Kalk theils gelöst, theils in den Zellen in Krystallen abgetrennt. In Krystallen findet er sich besonders reichlich in der Rhabarberwurzel (*Rheum*) und in vielen Flechten.

Im Thierreich findet sich die Oxalsäure immer nur an Kalk gebunden, meist jedoch in verhältnissmässig geringer Menge. Man hat oxalsauren Kalk gefunden: im Harn, und zwar im normalen und pathologischen, vorzugsweise nach dem Genusse vegetabilischer Nahrungsmittel, besonders nach dem Genusse von Sauerampfer, moussirender Weine und kohlenstoffreicher Biere, so wie nach dem innerlichen Gebrauche doppelt-kohlensaurer Alkalien; ferner in Harnsedimenten, in Blasensteinen (eine eigene Classe derselben: die sogenannten Maulbeersteine bildend), in den Excrementen der Raupen und den Gallengängen dieser Thiere, im Schleim der Gallenblase, und auf der Schleimhaut des schwangeren Uterus.

Auch im Mineralreiche ist der oxalsaurer Kalk nachgewiesen worden, und zwar mit Kalkspathkrystallen, und als Kruste auf einem Stück einer Marmorsäule vom Parthenon. Dieser Ueberzug, als Mineral Thierschit genannt, scheint von Flechten herzustammen, die auf dem Kalkstein vegetirten.

Bildung und Darstellung. Alle Bildungsweisen der Oxalsäure anzuführen, würde ebenso viel heissen, als eine Geschichte der chemi-

Die Oxalsäure ist giftig.

Vorkommen. Die Oxalsäure ist eine der in der Natur verbreitetsten Säuren.

Bildung und Darstellung.

schen Zersetzungen organischer Stoffe durch energische Oxydationsmittel geben; es wird daher genügen, darauf hinzuweisen, dass sich die Oxalsäure bei der Einwirkung der kochenden Salpetersäure und des schmelzenden Kalihydrats auf die meisten organischen Verbindungen bildet.

Beste Art
ihrer Dar-
stellung.

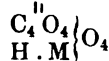
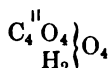
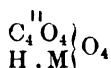
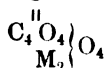
Früher hat man die Oxalsäure aus dem im Sauerklee *Oxalis acetosella* in reichlicher Menge vorkommenden Sauerkleeesalz dargestellt, gegenwärtig aber gewinnt man sie aus Zucker, durch Behandlung desselben mit Salpetersäure. Man kocht längere Zeit, dampft hierauf zur Krystallisation ab, und reinigt die noch etwas Salpetersäure enthaltende auskrystallisirte Oxalsäure durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Oxalsaure Salze.

Oxal-saure
Salze.

Die Oxalsäure bildet drei Reihen von Salzen: neutrale, saure und übersaure.

Die allgemeinen Formeln dieser Salze sind:



neutrale Salze

saure Salze

übersaure Salze.

Letztere sind, wie man sieht, zu betrachten als Verbindungen von einfach sauren Salzen mit Oxalsäure.

Allgemei-
nes Ver-
halten
derselben.

Mit Ausnahme der Salze der Alkalien sind die meisten oxalsauren Salze schwer löslich, oder unlöslich in Wasser, in Weingeist aber sind alle oxalsauren Salze unlöslich, oder schwerlöslich. Beim Glühen werden sie sämmtlich zersetzt, indem die Säure in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Erstere bleibt entweder bei dem Salze, oder auch sie geht fort, und es bleibt ein Metalloxyd, oder endlich, es bleibt regulinisches Metall zurück, und es entwickelt sich nur Kohlensäure. Auf letzterem Verhalten beruht die Reduction des Nickels und Kobalts aus den oxalsauren Salzen.

Wir erwähnen hier nur die interessanteren oxalsauren Salze:

Neutrales
oxalsaures
Kali.

Neutrales oxalsaures Kali $\text{C}_4^{\text{II}}\text{O}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{K}_2 \\ \text{O}_4 \end{array} \right. + 2 \text{ aq.}$ In Wasser leicht lösliche, monoklinödrische farblose Krystalle, bei 160°C. ihr Krystallwasser verlierend.

Saures
oxalsaures
Kali

Saures oxalsaures Kali $\text{C}_4^{\text{II}}\text{O}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{H. K} \\ \text{O}_4 \end{array} \right. + 2 \text{ aq.}$ In kaltem Wasser schwer lösliche, rhombische Krystalle. Dieses Salz ist im Saft vieler Oxalis- und Rumexarten enthalten, und kann daraus durch einfaches Verdunsten gewonnen werden. Es wird unter dem Namen Kleeesalz

in den Handel gebracht, welches mehrfache technische Anwendung findet. Zuweilen besteht das käufliche Kleesalz aber auch aus übersaurem Salz, oder letzteres ist wenigstens beigemischt.

kommt als Kleesalz in den Handel.

Uebersaures oxalsaures Kali $C_4^{\text{II}}O_4 \left\{ \begin{array}{l} H_2 \\ C_4^{\text{II}}O_4 \\ H.K \end{array} \right\} O_4 + 4 \text{ aq.}$ Dieses dem Uebersaures oxalsaures Kali

Kleesalz häufig beigemischt oder dafür substituirt Salz von stark saurem Geschmack ist in Wasser noch schwerer löslich, wie das einfach saure, und bildet triklineödrische Krystalle, welche bei $128^\circ C.$ ihr Krystallwasser verlieren.

Neutrales oxalsaures Ammoniak $C_4^{\text{II}}O_4 \left\{ \begin{array}{l} (N H_4)_2 \end{array} \right\} O_4$. Farblose, glänzende rhombische Krystalle, beim Erwärmen verwitternd und beim Erhitzen sich in Oxamid verwandelnd. Ist in Wasser leicht löslich und dient zur Nachweisung des Kalks, und zur Gewichtsbestimmung desselben in der analytischen Chemie.

Neutrales oxalsaures Ammoniak findet als Reagens in der analytischen Chemie Anwendung. Saures oxalsaures Ammoniak.

Saures oxalsaures Ammoniak $C_4^{\text{II}}O_4 \left\{ \begin{array}{l} H.N H_4 \end{array} \right\} O_4 + 2 \text{ aq.}$ Gleich dem vorigen, ist aber schwerer löslich in Wasser. Beim Erhitzen liefert es Oxamid und Oxaminsäure.

Oxalsaurer Kalk $C_4^{\text{II}}O_4 \left\{ \begin{array}{l} Ca_2 \end{array} \right\} O_4 + 4 \text{ aq.}$ Dieses Salz, welches, wie bereits oben erwähnt wurde, in der Natur sehr häufig vorkommt, zum Theil in den Pflanzenzellen krystallisirt, wie bei Rheum- und Flechtenarten, ausserdem auch im Harn und anderen thierischen Flüssigkeiten, auch eine eigene Classe von Blasensteinen bildet: die sogenannten Maulbeersteine, stellt durch Vermischen der Lösungen von Chlorcalcium und oxalsauren Alkalien dargestellt, ein weisses krystallinisches Pulver dar. So wie er in Harnsedimenten, in den Pflanzen u. s. w. vorkommt, bildet er mikroskopische, zierliche, glänzende, das Licht stark brechende Quadratocäeder, die mit Briefcouverten Aehnlichkeit zeigen, und für dieses Salz ganz charakteristisch sind. In Wasser, kaltem wie warmen, in Essigsäure und Salmiak ist der oxalsaurer Kalk ganz unlöslich, in Mineralsäuren löst er sich aber auf. Beim Glühen verwandelt er sich ohne Schwärzung in kohlsauren Kalk.

Oxalsaurer Kalk ist in der Natur sehr verbreitet.

Oxalsaurer Baryt und Strontian sind in Wasser ebenfalls sehr wenig lösliche Salze, oxalsaure Magnesia löst sich in Ammoniaksalzen sehr leicht. Die oxalsauren Salze der Oxyde der schweren Metalle sind in Wasser meist unlöslich. Manche davon sind geneigt, mit anderen oxalsauren Salzen Doppelsalze zu bilden. Das oxalsaurer Silberoxyd rasch erhitzt, explodirt mit Heftigkeit.

Oxalsaurer Silberoxyd explodirt beim raschen Erhitzen.

Aether und Aethersäuren der Oxalsäure.

Oxal-
säure-Me-
thyläther. Oxalsäure-Methyläther $\left. \begin{array}{l} \text{C}_4^{\text{II}}\text{O}_4 \\ (\text{C}_2^{\text{I}}\text{H}_3)_2 \end{array} \right\} \text{O}_4$. Grosse, bei 51° C.

schmelzende, rhombische Tafeln von aromatischem Geruch, die bei 163° C. sieden. In Wasser, Alkohol und Methylalkohol löslich, zersetzt sich aber in der wässerigen Lösung sehr leicht, besonders beim Kochen. Durch kochendes Wasser und durch Alkalien wird der oxalsäure Methyläther sehr leicht in Oxalsäure und Methylalkohol zerlegt, und es beruht hierauf eine Methode der Darstellung reinen Methylalkohols.

Man erhält den Oxalsäure-Methyläther durch Destillation gleicher Theile Oxalsäure, Holzgeist und Schwefelsäure.

Methyl-
oxalsäure. Methyloxalsäure $\left. \begin{array}{l} \text{C}_4^{\text{II}}\text{O}_4 \\ \text{H}.\text{C}_2^{\text{I}}\text{H}_3 \end{array} \right\} \text{O}_4$; im freien Zustande wenig bekannt. Das Barytsalz krystallisirt in Tafeln. Ist in der Mutterlange von der Bereitung des Oxalsäuremethyläthers enthalten.

Oxal-
säure-
äthyl-
äther. Oxalsäure-Aethyläther $\left. \begin{array}{l} \text{C}_4^{\text{II}}\text{O}_4 \\ (\text{C}_4^{\text{I}}\text{H}_5)_2 \end{array} \right\} \text{O}_4$. Oelartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch, bei 185° C. siedend. Löst sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser, worin er untersinkt, nicht, zerfällt mit Wasser allmählich in Alkohol und Oxalsäure. Specif. Gew. 1,093 bei 8° C.

Wird durch Destillation von saurem oxalsäurem Kali mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt.

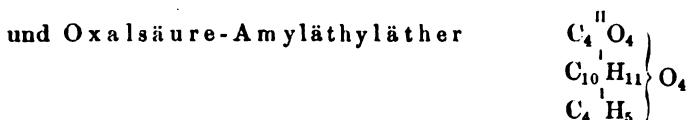
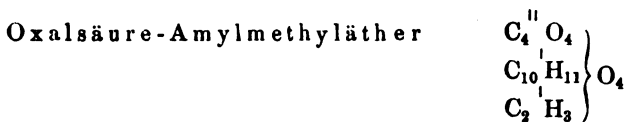
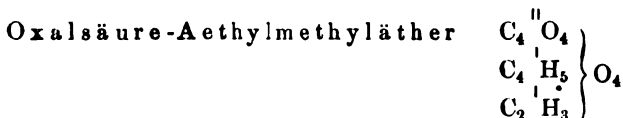
Aethyl-
oxalsäure. Aethyloxalsäure $\left. \begin{array}{l} \text{C}_4^{\text{II}}\text{O}_4 \\ \text{H}.\text{C}_4^{\text{I}}\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}_4$. Farblose Flüssigkeit, welche sich beim Concentriren der Lösung zersetzt. Das Kalisalz bildet in Wasser leicht lösliche Krystallschuppen. Dasselbe bildet sich beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Oxalsäure-Aethyläther und einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge von Kali.

Oxal-
säure-
Amyl-
äther. Oxalsäure-Amyläther $\left. \begin{array}{l} \text{C}_4^{\text{II}}\text{O}_4 \\ (\text{C}_{10}^{\text{I}}\text{H}_{11})_2 \end{array} \right\} \text{O}_4$. Nach Wanzen riechen- des Oel, bei 265° C. siedend. Von Wasser und Alkalien zersetzt. Wird durch Destillation der folgenden Verbindung gewonnen.

Amyloxal-
säure. Amyloxalsäure $\left. \begin{array}{l} \text{C}_4^{\text{II}}\text{O}_4 \\ \text{H}.\text{C}_{10}^{\text{I}}\text{H}_{11} \end{array} \right\} \text{O}_4$. Der obigen ähnliche ölige Flüssigkeit, zersetzt sich bei der Destillation in Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Oxalsäureamyläther. Durch Kochen von Amylalkohol mit überschüssiger Oxalsäure dargestellt.

Es sind noch die nachstehenden gemischten Aether dargestellt.

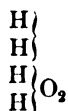
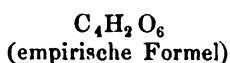
Gemischte
Aether.



Glyoxylsäure.

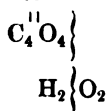
Syn. Semioxalsäure. Halbaldehyd der Oxalsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Typus

Nach der Typentheorie:



Auf den Zusammenhang dieser Verbindung mit der Oxalsäure einerseits und dem Glyoxal und der Glycolsäure andererseits wurde bereits S. 334 hingewiesen. Glyoxylsäure.

Die Glyoxylsäure ist ein zäher, durchsichtiger, schwach gelblich gefärbter Syrup, der in Wasser leicht löslich ist, und damit eine saure Flüssigkeit gibt, welche die kohlensauen Salze zersetzt und die Basen vollkommen sättigt. Silberoxyd in selbe eingetragen, wird theilweise aufgelöst, theilweise reducirt. Sie verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt, und auch bei stärkerem Erwärmen für sich (unzersetzt?) unter Hinterlassung eines geringen schwarzen Rückstandes. Mit Basen gibt die Glyoxylsäure die glyoxylsauren Salze. Dieselben sind in Bezug auf ihre Zusammensetzung noch nicht genügend studirt, wie überhaupt die Formel der Glyoxylsäure selbst noch sicherer festzustellen wäre, wie es bisher geschehen ist.

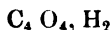
Die Glyoxylsäure wird bei der Oxydation des Alkohols durch rothe rauchende Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur neben mehreren anderen Producten erhalten.

Das Kalksalz der Säure bildet harte prismatische Krystalle, die erst bei 180° C. sich zersetzen. Ist in Wasser schwer löslich, und verbrennt beim Erhitzen mit dem Geruch des gebrannten Zuckers.

Oxalylwasserstoff.

Syn. Oxalylhydrür, Glyoxal, Aldehyd der Oxalsäure.

Nach der Radicaltheorie:

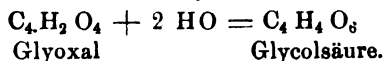


Nach der Typentheorie:

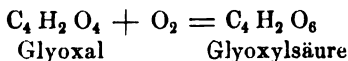
Glyoxal
verhält
sich im
Allgemei-
nen wie
ein Alde-
hyd.

Dieser Körper wird neben der Glyoxylsäure bei der vorsichtig geleiteten Oxydation des Weingeistes durch Salpetersäure erhalten. Im reinen Zustande ist er eine feste amorphe, durchsichtige und schwach gelblich gefärbte Masse, die an feuchter Luft zerfliesslich ist, und sich in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löst.

Das Glyoxal zeigt mehrere den Aldehyden zukommende Eigenschaften. Es reducirt aus salpetersaurer Silberoxyd-Ammoniak-Lösung das Silber in Gestalt eines schönen Silber spiegels, und verbindet sich mit zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelverbindungen. Die Natronverbindung ist: $C_4 H_2 O_4, 2 NaO, HO, S_2 O_4 + aq.$; auch mit saurem schwefligsauren Baryt vereinigt es sich zu einer Verbindung, die durch Schwefelsäure zerlegt, das reine Glyoxal liefert. Kautische Alkalien verwandeln es in Glyoxalsäure:

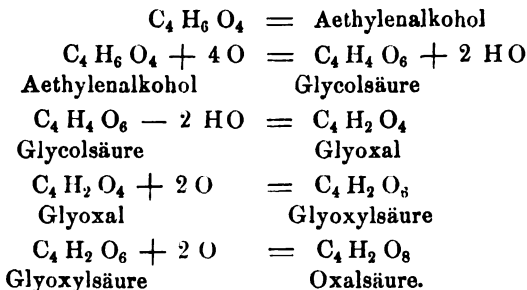


Verdünte Salpetersäure in Glyoxylsäure:



ein Ueberschuss von Salpetersäure führt es aber sogleich in Oxalsäure über.

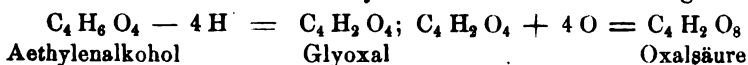
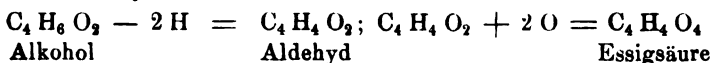
Die Beziehungen des Aethylenalkohols zur Glycolsäure, Glyoxylsäure, dem Glyoxal und der Oxalsäure gestalten sich demnach wie folgt:



Die Glycolsäure bildet sich demnach aus dem Aethylenalkohol, indem derselbe 2 Aeq. H verliert und 2 Aeq. O aufnimmt. Die Glycolsäure aber geht unter Verlust von 2 Aeq. HO in Glyoxal über. Dieses wird durch Aufnahme von 2 Aeq. O zu Glyoxylsäure, und diese letztere durch Aufnahme von 2 weiteren Aeq. O zu Oxalsäure.

Zusammen-
stellung
der Bezie-
hungen
des Aethyl-
enalkohols
zu Glycol-
säure,
Glyoxyl-
säure,
Glyoxal
und Oxal-
säure.

Das Glyoxal steht daher zur Oxalsäure einer- und zum Aethylenalkohol andererseits allerdings in derselben Beziehung, wie ein Aldehyd. Denn



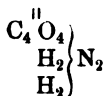
während Glycol- und Glyoxylsäure intermediäre, durch die mehratomige Natur der Verbindungen gewissermassen bedingte, und daher bei den einatomigen Alkoholen fehlende Zwischenglieder sind.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal bilden sich zwei organische Basen: das Glycosin: C₁₂H₆N₄ und das Glyoxalin: C₆H₄N₂, sonach beide sauerstofffrei. Ihre Constitution ist noch nicht genügend erforscht. Verhalten zu Ammoniak.

Ammoniakderivate des Oxalyls.

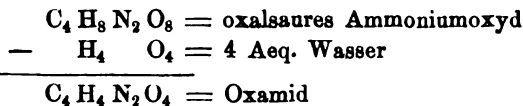
Oxalylamid.

Syn. Oxamid.



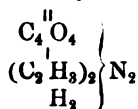
Weisses geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol, in heissem Wasser wengleich schwierig löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es unzersetzt. Säuren und Alkalien zerlegen es in Ammoniak und Oxalsäure. Beim raschen Erhitzen wird es unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ammoniak, Cyanwasserstoff und Carbamid (Harnstoff) zersetzt. Oxamid.

Das Oxamid bildet sich bei vorsichtigem Erhitzen des neutralen oxalsauren Ammoniumoxyds: Bildungsweise desselben.

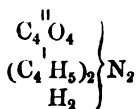


dann bei Zersetzung des Oxalsäure-Aethyläthers durch Ammoniak.

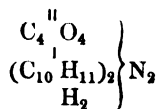
Behandelt man Oxalsäure-Aethyläther statt mit Ammoniak, mit Methyl-, Aethyl- oder Amylamin, so erhält man die secundären Amide: Secundäre Oxamide.



Dimethyloxamid



Diäthyloxamid

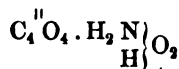


Diamyloxamid.

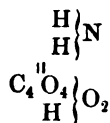
Oxalylaminsäure.

Syn. Oxaminsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Oxamin-
säure.

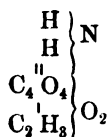
Körniges gelbliches Pulver, beim Kochen mit Wasser sich in saures oxalsaures Ammoniak verwandelnd, von saurer Reaction. Indem der typische Wasserstoff in der Säure durch Metalle oder Alkoholradicale vertreten wird, entstehen die Salze und Aether der Oxaminsäure.

Man erhält die Oxaminsäure durch Erhitzen des sauren oxalsauren Ammoniaks, bis es anfängt, kohlenaures Ammoniak auszugeben. Man löst in Wasser auf, und erhält beim Verdunsten die Oxaminsäure.

Verbin-
dungen
der Oxa-
minsäure.
Oxame-
thylan.

Von den Verbindungen der Oxaminsäure sind nachstehende zu erwähnen:

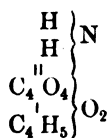
Oxaminsäure-Methyläther
(Oxamethylan)



In kochendem Alkohol lösliche tesserale Krystalle, durch Einwirkung von Ammoniak auf Oxalsäure-Methyläther dargestellt.

Oxamä-
than.

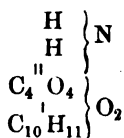
Oxaminsäure-Aethyläther
(Oxamäthan)



Rhombische, schmelzbare und bei etwa 200° C. sublimirende Krystalle. Darstellung analog, wie die des Oxamethylans.

Oxamy-
lan.

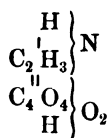
Oxaminsäure-Amyläther
(Oxamylan)



In Alkohol lösliche Krystalle.

Methyl-
oxamin-
säure.

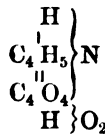
Methyloxaminsäure



Ist dem Oxamethylan isomer, unterscheidet sich aber davon dadurch, dass dieser Körper als einbasische Säure er-

scheint. Dieses erläutert die typische Formel, indem sie andeutet, dass in der Methyloxaminsäure 1 Aeq. H des typischen Wassers durch Metalle vertreten werden kann, während in dem Oxamethylan die freien H-Aequivalente dem Typus Ammoniak angehören. Bildet sich bei der Destillation des sauren oxalsauren Methylamins.

Aethyloxaminsäure

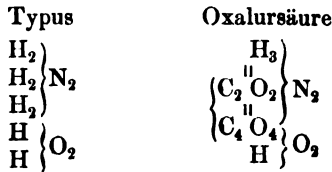


bildet sich in geringer Menge beim Erhitzen des sauren oxalsauren Aethylamins.

Aethyl-oxaminsäure.

Zu den Oxalylverbindungen werden von Einigen noch gerechnet die Parabansäure und die Oxalursäure; beide stehen mit der Harnsäure in genetischem Zusammenhange.

Die Oxalursäure: C₆H₄N₂O₈, eine einbasische Säure, die demnach nur 1 Aequivalent durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthielte, wäre typisch zu schreiben, wenn man sie als eine Oxalylverbindung betrachtet:

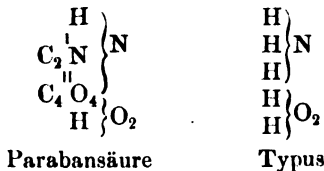


Die Oxalursäure wäre demnach eine Oxalyl-Carbonylverbindung, womit die Thatsache im Einklange steht, dass sie längere Zeit mit Wasser gekocht, unter Aufnahme von Wasser in Oxalsäure und Harnstoff sich spaltet.

Man erhält die Oxalursäure durch Kochen der Parabansäure mit Ammoniak, oder durch Behandlung einer Auflösung der Harnsäure in Salpetersäure mit Ammoniak. Das Ammoniaksalz wird mit Salzsäure zersetzt.

Die Oxalursäure stellt ein in Wasser schwer lösliches, lockeres Krystallpulver dar, welches saure Reaction zeigt.

Die Parabansäure: C₆H₂N₂O₆, ihrer Zusammensetzung nach Oxalursäure — 2 Aeq. Wasser, durch Behandlung des Alloxans: eines Oxydationsproductes der Harnsäure mit Salpetersäure erhalten, wird von einigen Chemikern als eine Oxalyl-Cyanverbindung betrachtet, und erhält dann die typische Formel:



Die Parabansäure stellt farblose, durchsichtige, luftbeständige, in Wasser leicht lösliche prismatische Krystalle dar. Sie schmeckt sehr sauer, ist schmelzbar und zum Theil unzersetzt sublimirbar.

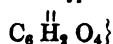
Mit Ammoniak gekocht verwandelt sie sich in oxalursaures Ammoniak.

M a l o n y l.

Nach der Radicaltheorie:



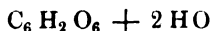
Nach der Typentheorie:



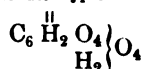
Ist das Radical der noch wenig studirten

Malonsäure.

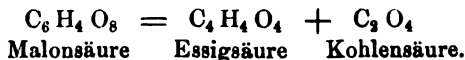
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Malon-
säure.

Grosse rhomboëdrische Krystalle von blätteriger Structur. Schmeckt stark sauer und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 140° C. und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Bildung von Essigsäure und Kohlensäure:

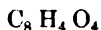


Die Lösung der Säure reducirt Quecksilberoxydul- und Goldsalze beim Erwärmen, und bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Die sauren Salze sind meist gut krystallisirbar.

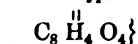
Die Säure bildet sich bei der Oxydation der Aepfelsäure durch saures chromsaures Kali neben anderen Producten.

S u c c i n y l

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

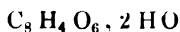


Von diesem Radical sind mehrere Verbindungen dargestellt. Die wichtigeren sind folgende:

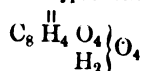
Succinylsäure.

Syn. Bernsteinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Bern-
steinsäure.

Die Bernsteinsäure aus wässriger Lösung krystallisirt, stellt blendend weisse, glänzende rhombische Prismen und rhomboëdrische Tafeln dar, ist geruchlos, und besitzt einen eigenen schwach säuerlichen Geschmack. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser, schwierig in kaltem,

aber leicht in heissem Alkohol, und wenn sie rein ist, ziemlich schwierig in Aether.

Bei 175° bis 180° C. schmilzt sie, und sublimirt rasch weiter erhitzt unzersetzt in Kratzen im Schlunde erregenden Dämpfen.

Die Bernsteinsäure gehört zu den beständigsten organischen Säuren, und wird von chemischen Agentien nur schwierig angegriffen. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt sie in Oxalsäure.

Mit Basen bildet sie die bernsteinsäuren Salze, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Vorkommen. Die Bernsteinsäure findet sich in der Natur ziemlich häufig. Vor Allem ist sie im Bernstein, einem fossilen Harze vorweltlicher Pinien enthalten, welches an vielen Orten, vorzugsweise aber im Sande und aufgeschwemmten Lande an der Meeresküste Ostpreussens vorkommt, — ausserdem wurde sie oder ihre Salze im Terpentin und Terpentinöl, in Lactuca- und Artemisia-Arten, ferner auch im Thierreich als Bestandtheil der Hydatiden- und Hydroceleflüssigkeit, und der parenchymatösen Säfte der Thymusdrüse des Kalbes, der Milz und Schilddrüse des Ochsens nachgewiesen.

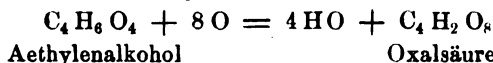
Vorkommen: ist in der Natur ziemlich häufig aufgefunden.

Bildung und Darstellung. Die Bernsteinsäure bildet sich bei Oxydation vieler organischen Verbindungen durch Salpetersäure, so namentlich der Fette, des Wachses, Wallraths, der Fettsäuren und zwar besonders der Buttersäure, der sie als zweibasische Säure entspricht (vergl. S. 201), ferner beim Faulen asparginhaltiger Pflanzensäfte, bei der Gährung des äpfelsauren Kalks, und endlich bei der geistigen Gährung des Zuckers, wobei ein Theil des letzteren sich in Bernsteinsäure, die hier als Nebenproduct auftritt, zu verwandeln scheint.

Bildung und Darstellung.

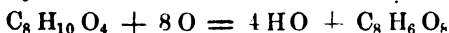
Ihrer Zusammensetzung nach ist die Bernsteinsäure die dem Butylenalkohol eigenthümliche Säure, die zu ihm in demselben Verhältnisse steht, wie die Oxalsäure zum Aethylenalkohol:

Die Bernsteinsäure ist die dem Butylenalkohol und der Butylactinsäure entsprechende Säure.



Aethylenalkohol

Oxalsäure



Butylenalkohol

Bernsteinsäure.

Sie ist aber als Oxydationsproduct des Butylenalkohols oder der intermediären Butylactinsäure noch nicht nachgewiesen.

Man gewinnt die Bernsteinsäure entweder durch trockene Destillation des Bernsteins, und Abdampfen des Destillates, wobei die rohe Säure erhalten wird, die durch Kochen mit Salpetersäure gereinigt, und dann aus Wasser umkrystallisirt wird; am besten aber durch Gährenlassen des äpfelsauren Kalks (vergl. Aepfelsäure, weiter unten). Derselbe wird mit Wasser und faulem Käse mehrere Tage lang bei 30° bis 40° C. stehen gelassen, wobei er sich in ein Gemenge von bernsteinsäurem und kohlen-säurem Kalk verwandelt. Durch vorsichtigen Zusatz

von Schwefelsäure wird daraus die Bernsteinsäure abgeschieden, die gelöst bleibt, und durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird.

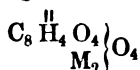
Sal Succini volatile.

Das *Sal Succini volatile* der Pharmacie ist mit empyreumatischem Oel verunreinigt, aus Bernstein dargestellte Bernsteinsäure.

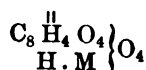
Bernsteinsäure Salze.

Bernsteinsäure Salze.

Die Bernsteinsäure bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure, deren allgemeine Formeln nachstehende sind:



neutrale Salze



saure Salze.

Die bernsteinsäuren Salze können, ohne sich zu zersetzen, bis auf 200° C. erhitzt werden; beim Glühen werden sie zersetzt, wobei die mit alkalischer oder alkalisch-erdiger Basis in kohlen-säure Salze übergehen. Die bernsteinsäuren Alkalien sind in Wasser leicht, die übrigen Salze schwieriger oder nicht löslich. Besondere Erwähnung verdienen ihrer praktischen Beziehung halber:

Neutrales bernsteinsäures Ammoniak.



In Wasser und Alkohol leicht lösliche wohlausgebildete Krystalle, die an der Luft Ammoniak verlieren, beim Abdampfen ihrer Lösung sich ebenfalls in das saure Salz verwandeln, und beim Erhitzen sich in Ammoniak, Wasser und Succinimid zerlegen.

Dieses Salz findet in der analytischen Chemie zur Trennung von Eisen und Mangan Anwendung. Man erhält es in Lösung, indem man das saure Ammoniak-salz mit Ammoniak genau neutralisirt.

Liquor cornu cervi succinatus.

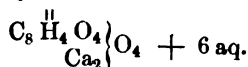
Mit brenzlichem Oel verunreinigt, ist es in dem *Liquor cornu cervi succinatus* enthalten.

Basisch-bernsteinsäures Eisenoxyd.

Basisch-bernsteinsäures Eisenoxyd. Die Formel dieses Salzes ist noch nicht genau festgestellt. Aus neutralen Eisenoxydsalzen wird durch bernsteinsäures Ammoniak alles Eisen in Gestalt dieses Salzes als ein röthlichbrauner Niederschlag gefällt, der getrocknet und geglüht, Eisenoxyd lässt, in Säuren leicht löslich ist, und durch Ammoniak in der Art zersetzt wird, dass sich Eisenoxydhydrat abscheidet, und Bernsteinsäure als bernsteinsäures Ammoniak gelöst wird. Hierauf beruht eine Methode der Bestimmung des Eisens und Trennung desselben von Mangan, da das bernsteinsäure Manganoxydul in Wasser löslich ist.

Bernsteinsäurer Kalk.

Bernsteinsäurer Kalk
(neutraler)



In Wasser und Essigsäure schwer lösliche Nadeln, welche beim Erhitzen auf 100° C. 5 Aeq. Krystallwasser verlieren, bei 200° C. aber

auch das sechste. Dieses Salz kann auch mit 2 Aeq. Krystallwasser erhalten werden.

Saurer bernsteinsaurer Kalk $C_8 \overset{||}{H}_4 O_4 \left. \vphantom{C_8 \overset{||}{H}_4 O_4} \right\} O_4 + 2 \text{ aq.}$
H. Ca

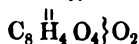
In Wasser wenig lösliche Prismen, die schon bei 150° C. zersetzt werden.

Bernsteinsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Das Bernsteinsäure-Anhydrid ist eine weisse krystallinische Masse, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich ist, und sich beim Kochen mit Wasser in Bernsteinsäure verwandelt. Es schmilzt bei 115° bis 120° C. und setzt sich mit Ammoniak in Succinimid und Wasser um.

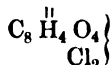
Man erhält das Bernsteinsäureanhydrid durch Destillation der Bernsteinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure (Phosphorsäureanhydrid); auch bei der Destillation der Bernsteinsäure für sich oder mit Phosphorchlorid wird es gewonnen.

Succinylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



An der Luft rauchendes Liquidum von reizendem Geruch, und bei etwa 190° C., jedoch unter partieller Zersetzung siedend. An feuchter Luft zersetzt es sich unter Bildung von Bernsteinsäure. Alkohol verwandelt es in Bernsteinsäure-Aethyläther und Salzsäure.

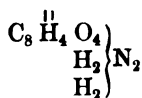
Wird durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Bernsteinsäureanhydrid gewonnen:



Ammoniakderivate des Succinyls.

Succinylamid.

Syn. Succinamid.

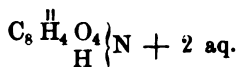


Weisse Krystalle, in Alkohol und Aether unlöslich, wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser. Verwandelt sich beim Erhitzen in Succinimid.

Es entsteht beim Vermischen des Bernsteinsäure-Aethyläthers mit Ammoniak.

Succinylimid.

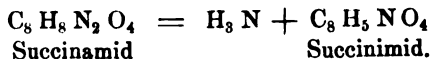
Syn. Succinimid.



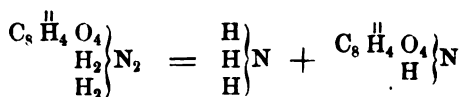
Succinimid.

Schöne rhombische Tafeln, die an der Luft ihr Krystallwasser verlieren, sich in Wasser und Alkohol leicht, kaum aber in Aether lösen, und bei 210° C. schmelzen.

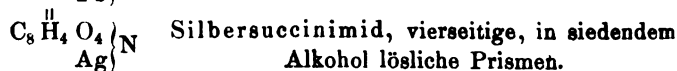
Man erhält das Succinimid durch Behandlung von Bernsteinsäureanhydrid mit Ammoniak, durch Destillation des bernsteinsäuren Ammoniaks und beim Erhitzen des Succinamids:



Typisch:

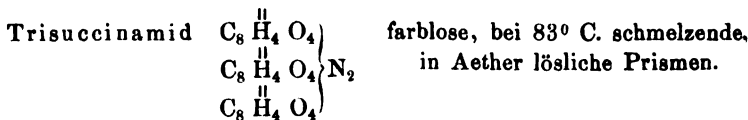


Das Succinimid verbindet sich mit Blei und Silber zu den Verbindungen:



Behandelt man das Silbersuccinimid mit in Aether gelöstem Succinylchlorür, so erhält man das

Trisuccinamid.

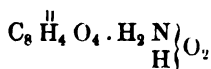


Phenylsuccinimid.

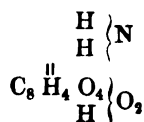
Auch ein Phenylsuccinimid $C_8 \overset{\parallel}{H_4} O_4 \left. \vphantom{C_8 \overset{\parallel}{H_4} O_4} \right\} N$ ist dargestellt. Lange Nadeln, durch Erhitzen von saurem bernsteinsäurem Phenylamin dargestellt.

Succinaminsäure

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

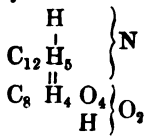


Succinaminsäure ist im freien Zustande nicht bekannt. Das Silbersalz der Säure erhält

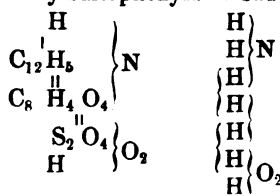
man beim Kochen von Succinimidsilber mit sehr verdünntem Ammoniak. In freiem Zustande verwandelt sich die Säure in Succinimid.

Ausser diesen Verbindungen sind noch dargestellt:

Phenylsuccinaminsäure:



Succinylsulphophenylaminsäure:



Typus

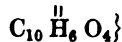
ein Succinylsulphophenylamid, eine Sulfosuccinylsäure und einige Chor-Substitutionsderivate.

Pyrotartryl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

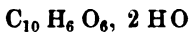


Es sind nur wenige Verbindungen dieses Radicals dargestellt.

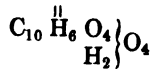
Pyrotartrylsäure.

Syn. Brenzweinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



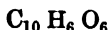
Farblose rhombische Säulen, die schon bei 100° C. schmelzen und bei 190° C. sieden, wobei sie theilweise in Anhydrid übergehen. Die Pyrotartrylsäure löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, und ist auch in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure ohne Zersetzung löslich. Pyrotartrylsäure.

Mit Basen bildet sie zwei Reihen in Wasser meist löslicher Salze, von welchen die sauren leicht, die neutralen schwierig krystallisiren.

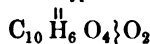
Die Pyrotartrylsäure ist eines der Producte der Oxydation der Sebacylsäure mit Salpetersäure, bildet sich aber auch bei der trockenen Destillation der Weinsäure und des Weinstein. Um sie darzustellen, erhitzt man ein Gemenge von Weinstein und Bimstein allmählich in einer Retorte, und versetzt das Destillat mit Wasser, worin die Pyrotartrylsäure sich löst und daraus durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird. Bildung und Darstellung.

Pyrotartrylsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



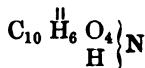
Nach der Typentheorie:

Pyrotar-
tryl-
säure-An-
hydrid.

Farbloses, anfangs süßlich, dann scharf und sauer schmeckendes, in Alkohol lösliches Liquidum, welches sich bei 230° C. ohne Zersetzung verflüchtigt. Reagirt neutral, und geht bei längerer Berührung mit Wasser in Pyrotartrylsäure über.

Wird bei der Destillation der Pyrotartrylsäure für sich, oder besser mit Phosphorsäureanhydrid erhalten.

Pyrotartrimid.

Pyrotar-
trimid.

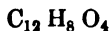
Kleine, fettig sich anfühlende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche rhombische Tafeln und Nadeln, bei 60° C. schmelzend und bei 100° C. sublimirend. Reagirt sauer und verbindet sich mit Blei.

Ist ein Product der trockenen Destillation des sauren pyrotartryl-sauren Ammoniak.

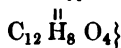
Nach einigen Chemikern würde die Pyrotartrylsäure nicht in die homologe Reihe gehören, wohl aber die damit isomere Lipinsäure, ein Oxydationsproduct der Fette durch Salpetersäure, die sich von der Pyrotartrylsäure darin unterscheidet, dass die Pyrotartrylsäure in schönen rhombischen Prismen krystallisirt, die Lipinsäure dagegen nur in undeutlichen Warzen, dass erstere Säure löslicher ist, einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, und dass das pyroweinsaure Ammoniak durch Chlorcalcium gefällt wird, während das lipinsaure Ammoniak durch dieses Reagens nicht gefällt wird.

A d i p y l.

Nach der Radicaltheorie:



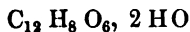
Nach der Typentheorie:



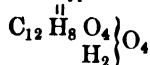
Ist das Radical der noch wenig studirten

Adipinsäure,

Nach der Radicaltheorie:



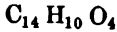
Nach der Typentheorie:

Adipin-
säure.

die bei der Oxydation der Fette durch Salpetersäure erhalten wird, und in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, bei 130° C. schmelzende Kry-
stallwarzen darstellt. Ihre Salze sind noch wenig untersucht.

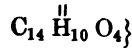
P i m e l y l.

Nach der Radicaltheorie:



Ist das Radical der

Nach der Typentheorie:

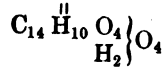


Pimelinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

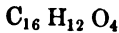


Ebenfalls ein Oxydationsproduct der Fette und der Oelsäure neben Pimelin-
säure. Korksäure.

In kleine Warzen vereinigte Nadeln, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Bei 114° C. schmelzend, in höherer Temperatur destillirend. Noch sehr wenig untersucht.

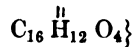
S u b e r y l.

Nach der Radicaltheorie:



Das Radical der

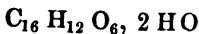
Nach der Typentheorie:



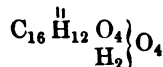
Suberinsäure.

Syn. Korksäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Diese Säure hat ihren Namen daher erhalten, weil sie sich bei der Oxydation der Korksubstanz mit Salpetersäure bildet. Sie entsteht aber auch gemengt mit anderen Säuren der Reihe, bei der Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene fette Säuren und auf Oelsäure. Suberin-
säure.

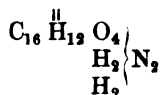
Als die schwerlöslichste dieser Säuren scheidet sie sich dabei zuerst in Krystallkörnern von weissem öligen Ansehen aus. Sie schmilzt bei 125° C. und destillirt in höherer Temperatur unzersetzt. In kochendem Wasser ist sie leicht, in kaltem Wasser schwierig löslich, löst sich aber in Alkohol und Aether.

Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure wird sie zersetzt. Von ihren Salzen kennt man nur die neutralen, die meist in Wasser löslich

396 Mehratomige Alkohol- u. ihnen correspondirende Säureradiale.

sind. Beim Erhitzen werden sie zersetzt. Aus ihren Lösungen wird durch Säuren Korksäure abgeschieden.

Suberamid.

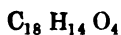


Suber-
amid.

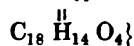
Ist wahrscheinlich der krystallinische Niederschlag, der sich beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Korksäure-Aethyläther, einer farblosen, schwach riechenden Flüssigkeit, bildet.

L e p a r g y l.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



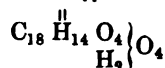
Ist das in der nachstehenden Säure anzunehmende Radical.

Lepargylsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Lepargyl-
säure.

Weisse körnige Krystalle, ähnlich der Korksäure, schmelzbar, und in Wasser schwieriger löslich als die Korksäure. Ihre Salze sind noch wenig studirt.

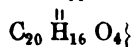
Sie ist eins der Producte der Oxydation der Fettsäuren durch Salpetersäure.

S e b a c y l.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Dieses höchste Radical der Reihe ist anzunehmen in der

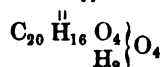
Sebacylsäure.

Syn. Fettsäure, Brenzölsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



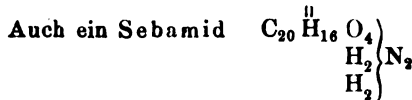
Weisse Blättchen oder Nadeln, bei 127° C. schmelzend, und in höherer Temperatur sublimirend. In Alkohol und Aether ist sie leicht, ebenso in kochendem Wasser, in kaltem Wasser dagegen schwer löslich. Wird durch kochende Salpetersäure zersetzt, wobei sich Bernsteinsäure und eine neue Säure: Oxypyrolsäure: $C_{14}H_{12}O_{10}$ bildet.

Sebacylsäure.

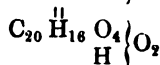
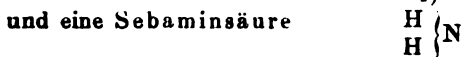
Die Sebacylsäure bildet Salze, von welchen nur die neutralen gekannt sind. Die der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die übrigen schwer löslich oder unlöslich.

Die Sebacylsäure ist ein Product der trockenen Destillation der Oelsäure und des Oleins, neben Capron- und Caprylsäure und verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Sie entsteht ferner bei der Behandlung der Ricinölsäure mit Kalihydrat, und ist wahrscheinlich identisch mit der aus dem Jalappenharze erhaltenen Ipomsäure.

Da sie nur aus ölsäurehaltigen Fetten entsteht, so ist ihre Bildung aus Fetten ein Beweis dafür, dass letztere Oelsäure enthalten.



Sebamid
und Sebaminsäure.



sind dargestellt, bieten aber kein weiteres Interesse dar. Dasselbe gilt von zwei Chlorsubstitutionsproducten: der Mono- und Bichlorsebacylsäure.

Mehratomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradicale.

Zweite Reihe.

Dreiatomige Alkoholradicale.

Allgemeine Betrachtungen.

Es wurde bereits S. 103 erwähnt, dass die Radicale von der allgemeinen Formel $C_n H_{n-1}$ unter Umständen einatomig, unter Umständen aber wieder dreiatomig erscheinen, d. h. dass sie bald 1 und bald 3 Aequivalenten H äquivalent sind.

So kann man die Atomgruppe $C_4 H_3$: Acetyl ein- und dreiatomig annehmen.

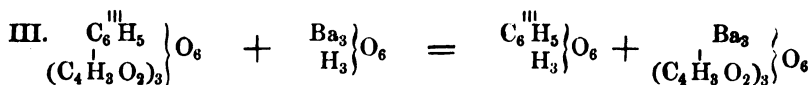
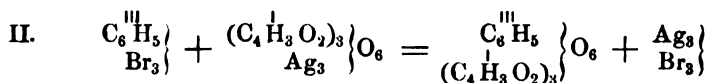
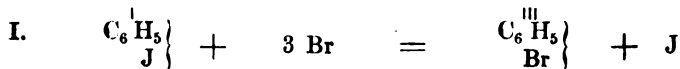
Einatomig erscheint sie z. B. in dem Acetylamin $C_4 H_3 \left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} N$, ferner im Aldehyd, wenn wir dasselbe als das Oxyhydrat des Acetyls betrachten, und es $C_4 H_3 \left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} O_2$ schreiben. — Dreiatomig aber erscheint sie im Acetonitril $C_4 H_3 \left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} N$ und in der Knallsäure: Nitroacetonitril $C_4 H_3 \left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} N$, im Acediamin $C_4 H_3 \left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} N_3$ und in anderen Fällen mehr.

Noch prägnanter gestalten sich diese Verhältnisse bei der Atomgruppe $C_6 H_5$. Unter dem Namen Allyl stellt dieselbe ein einatomiges Alkoholradical dar von dem unzweifelhaftesten Charakter, allein gerade diese Atomgruppe erscheint unter anderen Verhältnissen dreiatomig, ja es lässt sich das Allyl in ein dreiatomiges Radical verwandeln, wenn man Jodallyl $C_6 H_5 \left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{J} \end{array} \right\}$ mit Brom behandelt. Das Jod scheidet sich da-

bei in Krystallen aus, während 3 Aeq. Brom mit der Atomgruppe C_6H_5 in Verbindung treten, und dieselbe dadurch dreiatomig wird: $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ Br_3 \end{matrix} \right\}$.

In der That können wir das Brom in dieser Verbindung, welche wir Glycerylbromür nennen wollen, durch andere Elemente und Radicale ersetzen, wir können die Atomgruppe C_6H_5 in andere Verbindungen einführen, und zwar tritt für je 3 Aequivalente des austretenden Elements oder Radicals 1 Aequivalent C_6H_5 ein. Diese Atomgruppe erscheint daher hier dreiatomig.

Diese Uebergänge machen nachstehende Formelgleichungen anschaulich:



Vergl. S. 48.

Ebenso kann das Chloroform: C_2HCl_3 , von uns S. 128 als zweifach gechlortes Chlormethyl beschrieben, bei gewissen Reactionen als das Chlorid des dreiatomigen Radicals C_2H : Formicyls betrachtet

werden: $\left. \begin{matrix} C_2H \\ Cl_3 \end{matrix} \right\}$.

Allgemein ausgedrückt kann man sagen, dass die einatomigen Alkoholradicale von der Formel C_nH_{n+1} durch Verlust von 1 H in zweiatomige, und durch Verlust von 2 H in dreiatomige Radicale übergehen können.

Die zweiatomigen Radicale von der Formel C_nH_n haben wir aber als Alkoholradicale kennen gelernt, und es fragt sich nun zunächst, ob auch die dreiatomigen der Formel C_nH_{n-1} als Alkoholradicale anzusprechen seien.

Diese Frage ist vorläufig deshalb nicht entscheidend zu beantworten, weil diese dreiatomigen Radicale bis jetzt nur sehr unvollkommen gekannt sind, und die Verbindungen, die man davon annehmen kann, häufig auch in anderer Weise aufgefasst werden können. Nur die Verbindungen des dreiatomigen Radicals C_6H_5 geben uns eine gewisse Berechtigung, sie mit den Verbindungen wahrer Alkoholradicale zu parallelisieren, obgleich auch hier nicht nur allein andere Deutungen möglich sind, sondern auch die Analogie nicht durchgreifend ist. Kennen wir Verbindungen des Radicals C_6H_5 , die als Alkohol, als Aether, als Ester oder

zusammengesetzte Aether betrachtet werden können, so fehlt andererseits nicht nur allein das Aldehyd, sondern auch eine Säure, die zum fraglichen Alkohol in dem Verhältnisse stünde, wie die Essigsäure zum einatomigen und gewöhnlichen Alkohol, wenngleich eine Säure, die als intermediäre gelten kann, neuerlich dargestellt wurde. Allein bei der Unsicherheit, die in Bezug auf die rationelle Formel so vieler organischer Verbindungen herrscht, und bei dem Umstande, dass ein und derselbe Körper verschiedene, bis zu einem gewissen Grade gleich berechnete rationale Formeln erhalten kann, je nach den Anschauungen und Reactionen, die man dabei in den Vordergrund stellt, können in solchen zweifelhaften Fällen in einem Lehrbuche nur Zweckmässigkeitsgründe entscheiden, und Uebersichtlichkeit ist hier erster Grundsatz, denn sie erleichtert die Einprägung der wichtigeren gegenseitigen Beziehungen der Körper. Wir werden daher in Nachstehendem die Verbindungen der Atomgruppe $C_6 H_5$, insofern sie dreiatomig erscheint, unter dem Namen Glyceryl als Alkoholradical abhandeln, wodurch wir ebensowenig wie bei den zweiatomigen Alkoholradicalen mehr sagen wollen, als dass Analogien vorhanden sind, die dem Grundsätze gemäss, Verwandtes unter gemeinschaftlichen Gesichtspunkten zusammenzufassen, in der Eintheilung besonders berücksichtigt werden.

Die Verbindungen des Radicals Glyceryl sind in physiologischer Beziehung deshalb wichtig, weil sie in jenen organischen Substanzen enthalten sind, und das Wesen derselben bedingen, die man unter dem Namen Fette zusammenzufassen pflegt.

Es ist ferner sehr wahrscheinlich, dass ausser dem Glycerin: dem Alkohol des Glyceryls, auch noch andere dreiatomige Alkohole existiren, allein wenn auch bei gewissen Verbindungen es heute schon wahrscheinlich ist, dass sie dreiatomige Alkohole darstellen, so sind die Gründe dafür doch noch zu wenig experimentell bestätigt, um dieselben ohne Weiteres ins System einzureihen.

G l y c e r y l

Syn. Lipyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Hypothetisches Radical des Glycerins und der Glyceride.

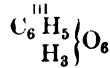
Glycerin.

Syn. Glyceralkohol, Glyceroxyhydrat, Lipyloxyhydrat, Oelsüss.

Empirisch:



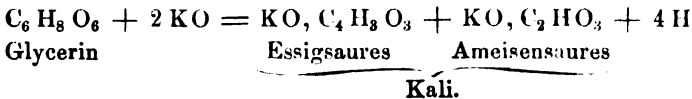
Nach der Typentheorie:



Farblose, syrupdicke, nicht krystallisirbare, geruchlose Flüssigkeit von deutlich süßem Geschmack. Zieht an der Luft Feuchtigkeit an, löst sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, ist aber in Aether unlöslich. Das specif. Gewicht wurde 1,97 gefunden. Mit Wasser erhitzt, verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen, für sich erhitzt, destillirt es zum geringsten Theile unzersetzt, während das meiste in mehrere Producte zersetzt wird, worunter Acrylaldehyd (Acrolein), Acrylsäure und Essigsäure. Mit Hefe bei mittlerer Temperatur längere Zeit in Berührung, verwandelt sich das Glycerin in Propionsäure, gemengt mit wenig Essigsäure und Ameisensäure, ein Vorgang, der einfach in der Abtrennung der Elemente des Wassers beruht:



Beim Erhitzen mit Kalihydrat wird es unter Entwicklung von Wasserstoffgas in essigsaures und ameisensaures Kali verwandelt:



In Berührung mit Platinschwarz und durch Behandlung mit Salpetersäure geht das Glycerin unter Verlust von 2H und Aufnahme von 2O in Glycerinsäure über. Beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure verwandelt es sich in Acrylaldehyd (Acrolein). Vermischt man es mit Jodphosphor, so findet eine heftige Einwirkung statt, es entweicht Propylengas, und Allyljodür destillirt über.

Mit Baryt, Strontian und Kalk geht das Glycerin in Wasser lösliche Verbindungen ein, es löst ferner Bleioxyd und einige Salze auf.

Mit Säuren vereinigt es sich zu den Glyceriden, die alsbald näher besprochen werden sollen.

Es liefert endlich mit Schwefel- und Phosphorsäure sogenannte gepaarte Säuren, mit Chlor etc. mehrere Substitutionsderivate.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das Glycerin ist als solches in einigen Fetten nachgewiesen (in altem Palmöl), und soll sich unter den Producten der geistigen Gährung des Zuckers, sonach auch im Weine in geringer Menge finden. Gewöhnlich ist aber in den Fetten nicht dieser alkoholähnliche Körper enthalten, sondern die zusammengesetzten Aether desselben, die bei der Behandlung der Fette

Glycerin.

Vorkommen, Bildung und Darstellung

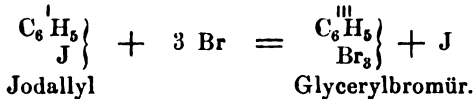
mit Basen: Kali, oder Bleioxyd, oder auch durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf in der Weise zersetzt werden, dass dabei die Säuren einerseits und andererseits Glycerin auftreten, ein Vorgang, der, wie wir weiter unten des Näheren auseinandersetzen werden, dem der Alkoholbildung bei der Zersetzung des Essigsäure-Aethyläthers durch Kali vollkommen analog ist. Das Glycerin ist ein Product der Verseifung der Fette, und wird bei der Seifen- und Pflasterbereitung (s. unten) als Nebenproduct erhalten. Man stellt es gewöhnlich im Kleinen dar, indem man Olivenöl mit feinerriebenem Bleioxyd und etwas Wasser erhitzt, wobei das gebildete Glycerin in die wässrige Lösung geht. Man entfernt aus letzterer das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, und dampft die Glycerin haltende Lösung bis zur Syrupsconsistenz ab. Auch durch Behandlung der Glyceride mit salzsaurem Gase in alkoholischer Lösung erhält man es.

Das Glycerin ist ein Verseifungsproduct der Fette, und wird bei der Seifen- und Pflasterbereitung nebenher gewonnen.

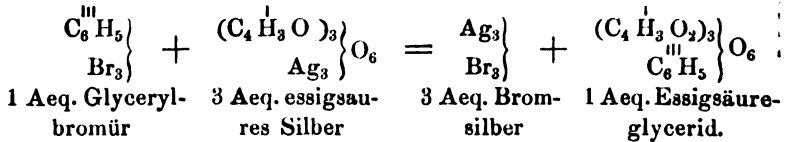
Künstliche Darstellung desselben.

Von hohem Interesse ist seine künstliche Darstellung, da sie auf seine Constitution ein helles Licht wirft. Wir haben auf diese künstliche Darstellung bereits S. 48 und S. 399 Bezug genommen. Die Theorie derselben ist folgende:

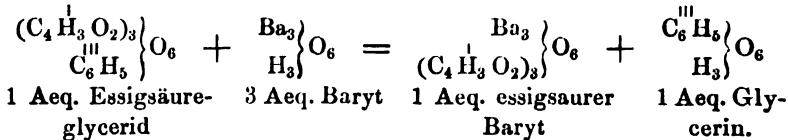
I. Man behandelt Jodallyl mit Brom, wobei Ersteres unter Abscheidung von Jod in die Bromverbindung des dreiatomig gewordenen Radicals $C_6 H_5$, Glyceryl, übergeht



II. Man behandelt das Glycerylbromür mit essigsäurem Silber, wobei Bromsilber und Essigsäure-Glycerid durch wechselseitigen Austausch gebildet werden.



III. Man behandelt das Essigsäure-Glycerid mit Aetzbaryt, wobei essigsaurer Baryt einerseits und Glycerin andererseits entsteht.



Das Glycerin findet in der Technik und in der Medicin als Arzneimittel Anwendung.

Das Glycerin wird gegenwärtig in der Technik und in der Medicin als Arzneimittel angewendet, und wird deshalb in den Handel gebracht. In der Medicin benutzt man es entweder als äusserliches Mittel bei Haut- und Ohrenkrankheiten, als Zusatz zu Pomaden, Seifen und Salben, oder

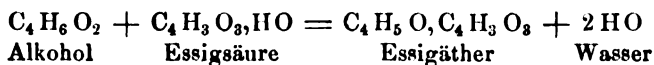
innerlich als Lösungsmittel für manche Arzneistoffe. Man hat ausserdem gefunden, dass thierische Stoffe, z. B. Fleisch, bei der Aufbewahrung in Glycerin nicht mehr faulen. Es eignet sich daher das Glycerin auch zur Conservation zoologischer und histologischer Präparate.

Verbindungen des Glycerins mit Säuren.

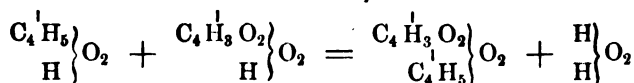
Zusammengesetzte Aether des Glyceryls.

Glyceride.

Das Glycerin als solches verbindet sich ebensowenig mit Säuren, als sich der Alkohol mit Säuren verbindet. Wenn Säuren auf den Alkohol einwirken, so verbindet sich die Säure, so kann man im Sinne der Radicaltheorie sagen, mit Aethyloxyd, und Wasser wird abgeschieden, oder nach der Typentheorie ausgedrückt, der typische Wasserstoff des Alkohols wird durch das betreffende Säureradical substituiert. Z. B.:

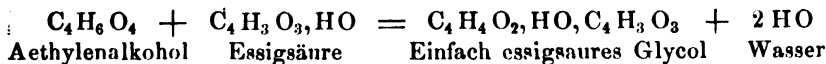


oder

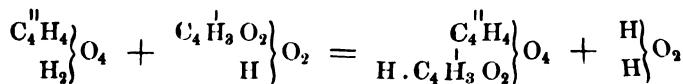


Aehnlich verhält es sich mit den zweiatomigen Alkoholen, nur mit dem Unterschiede, dass eben der Zweiatomigkeit derselben wegen sich mit dem Oxyde ein oder zwei Aequivalente Säuren unter Abscheidung von 1 oder 2 Aeq. Wasser verbinden können. Z. B.:

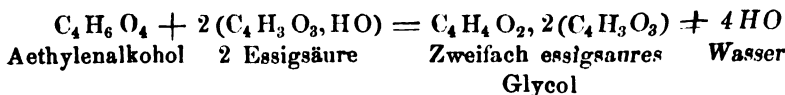
I.



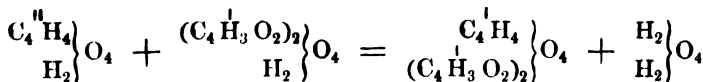
oder



II.



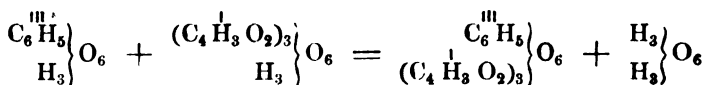
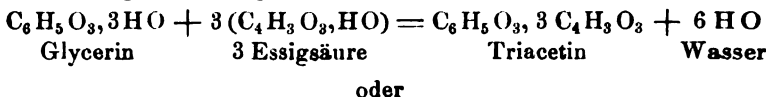
oder



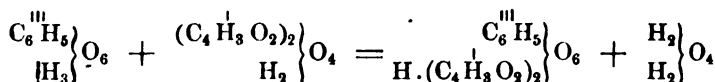
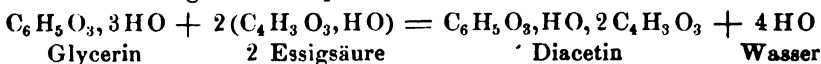
Glyceride
Analogie
ihrer Zu-
sammen-
setzung
und Bil-
dungs-
weise mit
den zu-
sammen-
gesetzten
Aethern.

Ebenso verhält es sich nun mit den dreiatomigen Alkoholen, zu denen wir das Glycerin zählen. Wenn Säuren auf Glycerin einwirken, so verbinden sich die Ersteren mit dem im Glycerin anzunehmenden, wenngleich isolirt noch nicht mit Sicherheit bekannten Glyceryloxyde $C_6H_5O_3$ und Wasser wird abgeschieden.

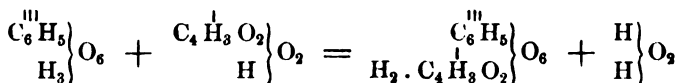
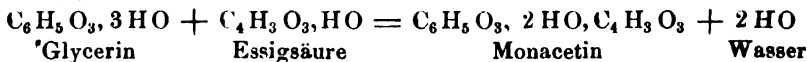
- 1) Werden alle drei basische Wasseräquivalente des Glycerins durch Säuren ersetzt, so entstehen die neutralen Glyceride unter Abscheidung von 6 Aeq. Wasser



- 2) Werden nur zwei basische Wasseräquivalente des Glycerins durch 2 Aequivalente Säuren ersetzt, so entstehen die Diglyceride unter Abscheidung von 4 Aeq. Wasser:



- 3) Es wird nur 1 Aeq. basisches Wasser des Glycerins durch eine Säure ersetzt, wodurch unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser die Monoglyceride entstehen



Das Glycerin verhält sich demnach gegen Säuren den Alkoholen vollkommen analog, die Bildungsweise der Glyceride ist genau die der zusammengesetzten Aether, nur mit dem Unterschiede, dass wegen der dreiatomigen Natur des Glycerins drei Reihen solcher zusammengesetzten Aether möglich sind, so wie bei den dreibasischen Säuren drei Reihen von Salzen existiren.

Wir unterscheiden demnach:

- 1) Monoglyceride. Ein Aequivalent der Säure verbindet sich mit 1 Aeq. Glycerin unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser.

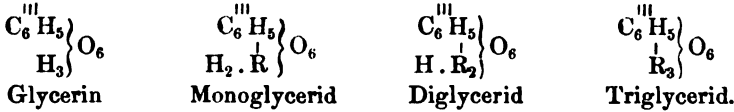
Diglyceride.

Monoglyceride.

Sie entsprechen den drei Reihen von Salzen, welche dreibasische Säuren bilden können.

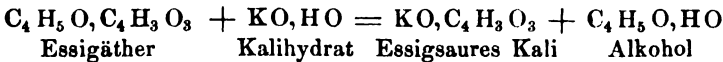
- 2) Diglyceride. Zwei Aeq. der Säuren verbinden sich mit 1 Aeq. Glycerin unter Abscheidung von 4 Aeq. Wasser.
 3) Triglyceride. Drei Aeq. der Säure verbinden sich mit 1 Aeq. Glycerin unter Abscheidung von 6 Aeq. Wasser.

Bezeichnen wir mit R ein beliebiges einatomiges Säureradical, so sind die typischen Formeln dieser Glyceride:

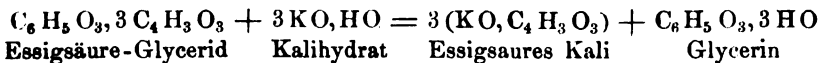
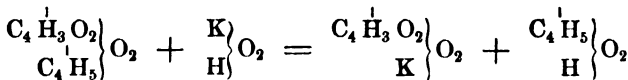


Auch das Verhalten der Glyceride ist dem der zusammengesetzten Aetherarten analog. So wie Letztere durch Behandlung mit Alkalien in ein Alkalisalz der Säure und Alkohol zerlegt werden, demnach aus ihnen der Alkohol regenerirt werden kann, so auch die Glyceride. Auch sie zerfallen bei der Behandlung mit Alkalien in ein Alkalisalz der Säure unter Regeneration des Glycerins:

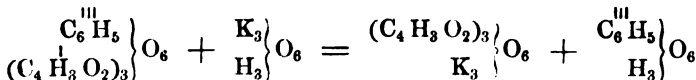
Verhalten der Glyceride. Dasselbe ist ebenfalls analog dem der zusammengesetzten Aether.



oder



oder



Diese Zerlegung der Glyceride in Säure und Glycerin durch Alkalien nennt man Verseifung. Wir werden darauf zurückkommen.

Ihre Zerlegung durch Alkalien ist das, was man Verseifung nennt. Ihre Zerlegung durch Bleioxyd das, was man Pfasterbildung nennt.

Eine gleiche Zerlegung erleiden die Glyceride durch Behandlung mit Bleioxyd (Pflasterbildung), oder anderen Basen. Auch durch Salzsäure werden sie zersetzt; Salzsäure und Alkohol, gleichzeitig darauf einwirkend, bewirken die Bildung des Aethyläthers der vorhandenen Säure unter Freiwerden des Glycerins. Die Glyceride der flüchtigen Säuren geben bei der Destillation mit Weingeist und Schwefelsäure den Aethyläther der flüchtigen Säure. Beim Erhitzen zersetzen sich die Glyceride unter Bildung von Acrolein, auch durch Einwirkung der Luft findet eine Zerlegung derselben statt, wobei sie sauer werden, indem gleichzeitig Glycerin frei wird (Ranzigwerden der Fette). Durch Gegenwart fremder Stoffe wird diese Zersetzung beschleunigt. Ueberhitzter Wasserdampf zerlegt sie ebenfalls in Glycerin und freie Säure. Es beruht hierauf eine Darstellungsmethode des Glycerins im Grossen.

Die Glyceride sind entweder neutrale, ölartige Flüssigkeiten, Oele, meist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in Aether, oder feste oder festweiche, in Wasser unlösliche, krystallinische Stoffe.

Vorkommen.

Sie sind die wesentlichen Bestandtheile der Fette.

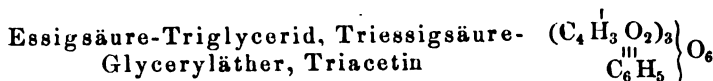
Vorkommen. Die Glyceride gehören zu den verbreitetsten organischen Verbindungen des Thier- und Pflanzenreichs. Sie sind nämlich die wesentlichen Bestandtheile der Fette, die so, wie sie in der Natur vorkommen, Gemenge verschiedener Glyceride der verschiedenen flüchtigen und nichtflüchtigen Fettsäuren der Gruppe: $C_n H_n O_4$, und der Oelsäure darstellen.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Die Glyceride bilden sich, wenn Glycerin mit den betreffenden Säuren in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit erhitzt wird, ferner bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf eine Mischung des Glycerins mit der Säure, endlich zuweilen auch bei der Zersetzung der zusammengesetzten Aetherarten durch Glycerin. Abgesehen von dieser künstlichen Darstellung können mehrere Glyceride auch aus den Fetten, in welchen sie enthalten sind, abgeschieden werden.

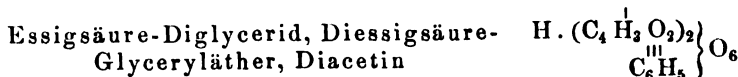
Wir werden im Nachstehenden die wichtigeren Glyceride einzeln anführen:

Triacetin.



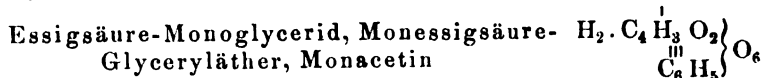
in Wasser unlösliche, flüchtige neutrale Flüssigkeit von 1,174 specif Gew. Wird durch Erhitzen von Diacetin mit überschüssiger Essigsäure erhalten.

Diacetin



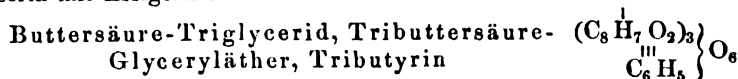
Mit wenig Wasser mischbare, in Aether lösliche, bei $-40^\circ C.$ erstarrende Flüssigkeit. Entsteht bei längerem Erhitzen von Essigsäurehydrat mit Glycerin auf $200^\circ C.$

Monacetin.



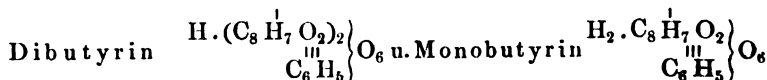
Der obigen Verbindung ähnliche Flüssigkeit. Entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit Essigsäure auf $100^\circ C.$

Tributyryn.



Neutrale ölartige Flüssigkeit, die einen Bestandtheil der Kuhbutter ausmacht.

Dibutyryn und Monobutyryn



verhalten sich ganz ähnlich. Alle drei können künstlich durch Erhitzen von Buttersäure mit Glycerin dargestellt werden.

Auch die Baldriansäure liefert drei Glyceride:

Monovalerin	$H_2 \cdot C_{10} \overset{I}{H}_9 O_2 \left. \begin{matrix} \\ C_6^{III} H_5 \end{matrix} \right\} O_6$	Neutrales Oel, durch Ammoniak in Valeramid verwandelt.	Monovalerin, Divalerin, Trivalerin.
-------------	--	--	-------------------------------------

Divalerin	$H \cdot (C_{10} \overset{I}{H}_9 O_2)_2 \left. \begin{matrix} \\ C_6^{III} H_5 \end{matrix} \right\} O_6$	Unangenehm riechendes, bitter schmeckendes Oel, bei - 40° butterartig.
-----------	--	--

Trivalerin	$(C_{10} \overset{I}{H}_9 O_2)_3 \left. \begin{matrix} \\ C_6^{III} H_5 \end{matrix} \right\} O_6$	Aehnlich der obigen Verbindung. Kommt im Delphinöl vor.
------------	--	---

Palmitinsäure-Triglycerid	$(C_{32} \overset{I}{H}_{31} O_2)_3 \left. \begin{matrix} \\ C_6^{III} H_5 \end{matrix} \right\} O_6$	
Tripalmitin.		

Weisse, aus kleinen Kryställchen bestehende schuppige Masse, leicht schmelzbar, nach dem Erkalten wachstartig erstarrend, unlöslich in Wasser, leichter wie dieses, wenig löslich in kaltem Alkohol, wohl aber in kochendem, leicht löslich in Aether. Tripalmitin

Das Tripalmitin ist ein Bestandtheil fast aller Fette, und ist in vorwiegender Menge vorzüglich in den fest-weichen und flüssigen Fetten enthalten. Am besten wird es aus dem Olivenöl dargestellt, indem man dieses bis unter 0°C. abkühlt, wobei das Tripalmitin sich in fester Form abscheidet, während das Olein gelöst bleibt. Man bewerkstelligt eine mechanische Trennung beider durch Auspressen, erwärmt das Ausgepresste, wobei sich wieder ein flüssiger Antheil ausscheidet, und fährt damit so lange fort, bis der Pressrückstand bei 36°C. schmilzt. Zuletzt krystallisirt man aus einem Gemisch von Alkohol und Aether um. ist in beinahe allen Fetten enthalten

Monopalmitin	$H_2 \cdot C_{32} \overset{I}{H}_{31} O_2 \left. \begin{matrix} \\ C_6^{III} H_5 \end{matrix} \right\} O_6$	Monopalmitin und Dipalmitin.
--------------	---	------------------------------

und

Dipalmitin	$H \cdot (C_{32} \overset{I}{H}_{31} O_2)_2 \left. \begin{matrix} \\ C_6^{III} H_5 \end{matrix} \right\} O_6$
------------	---

sind neutrale, in Wasser unlösliche, krystallinische Stoffe, ähnlich dem Tripalmitin. Alle drei Glyceride erhält man künstlich durch Erhitzen von Palmitinsäure und Glycerin; je nach dem Verhältniss des Glycerins zur Säure und der Zeitdauer und Intensität des Erhitzens die eine oder die andere Verbindung.

Stearinsäure-Triglycerid	$(C_{36} \overset{I}{H}_{35} O_2)_3 \left. \begin{matrix} \\ C_6^{III} H_5 \end{matrix} \right\} O_6$	Tristearin.
Tristearin.		

Farblose perlmutterglänzende Schuppen, die bei 63° C. schmelzen, und beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarren. Unlöslich in

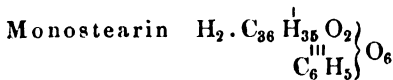
Wasser, und wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in warmem Aether und kochendem Alkohol. Wird Stearin einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es erst bei etwa 51° C. Schmilzt man wieder, so schmilzt es nun schon bei 53° C., erhält aber durch abermaliges Erstarrenlassen wieder seinen früheren Schmelzpunkt von 63° C. Hat man das bei 63° C. schmelzende Stearin um 2 Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es nun schon bei 61° C. und schmilzt aber dann erst bei 66° C. Das Tristearin hat sonach drei verschiedene Schmelzpunkte: 53°, 60° und 66° C. Aehnlich verhält sich das Tripalmitin.

Allgemeiner Bestandtheil der Fette und vorzugsweise der Talgarten.

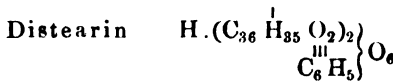
Das Tristearin ist ebenfalls ein Bestandtheil fast aller Fette, namentlich aber der thierischen, und in vorwiegender Menge im Hammelstalg enthalten. Man nennt es gewöhnlich kurz Stearin, wobei, um Verwechslungen zu vermeiden, hervorgehoben werden muss, dass die sogenannten Stearinkerzen keineswegs dieses Glycerid, sondern freie Stearinsäure enthalten.

Man erhält das Tristearin aus Hammelstalg, indem man denselben vorerst mit kaltem Aether behandelt, welcher Palmitin und Olein auflöst, Stearin aber grösstentheils ungelöst lässt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Aether wird es gereinigt. Das Tristearin, ebenso aber auch die beiden folgenden:

Mono- und Distearin.

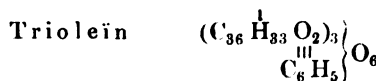
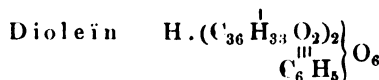
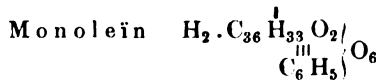


und



der obigen Verbindung ähnliche Glyceride, können künstlich durch Erhitzen wechselnder Mengen von Stearinsäure und Glycerin auf 100° bis 270° C. dargestellt werden.

Auch mit Oelsäure bildet das Glyceryl drei Glyceride, nämlich:



Triolein ist der Hauptbestandtheil der fetten Oele.

Das Triolein, Oelsäure-Triglycerid, bildet den vorwiegenden Theil der Oele oder flüssigen Fette des Thier- und Pflanzenreichs. Es wird auch wohl kurzweg Olein genannt. Rein dargestellt ist es ein farb- und geruchloses Oel, bei — 5° C. in Krystallnadeln erstarrend, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, in Aether aber in jedem Verhältnisse löslich. An der Luft dunkelt es nach, wird sauer und riechend (ranzig), indem die Oelsäure allmählich eine Zersetzung erlei-

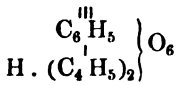
det. Leitet man in Olein salpétrigsäures Gas, so geht es in eine feste weisse Masse, das isomere Elaïdin über; das Glycerid der Elaïdinsäure (vergl. S. 277).

Man erhält das Triolein, indem man Olivenöl bis auf 0° C. erkaltet, das sich fest abscheidende Stearin und Palmitin entfernt, und den flüssigen Theil in Alkohol löst. Kühlt man die alkoholische Lösung bis auf 0° C. ab, so scheidet sich alles noch gelöste Palmitin ab, und die davon getrennte Lösung, mit Wasser versetzt, liefert das Olein rein.

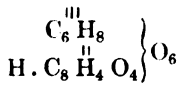
Alle drei Oelsäure-Glyceride lassen sich auch künstlich durch Erhitzen von Oelsäure und Glycerin darstellen.

Man hat versucht den Wasserstoff im Molekül des Glycerins durch mehratomige Säureradicale und Alkoholradicale zu substituiren, und in der That mehrere derartige Verbindungen, die aber vorläufig nur theoretisches Interesse beanspruchen können, dargestellt, unter anderen folgende:

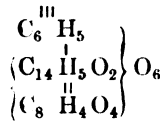
Verbindungen in welchen der typische Wasserstoff des Glycerins durch Alkohol- und mehratomige Säureradicale ersetzt ist.



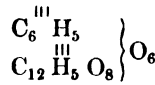
Diäthylin



Succinin



Benzosuccinin



Citrin.

Natürlich vorkommende Fette.

Unter dem Namen Fette begreift man eine Anzahl durch gewisse gemeinsame Charaktere sich in eine physiologische Gruppe einreihender Stoffe, die keine reinen organischen Verbindungen, sondern Gemenge solcher Verbindungen sind, aber Gemenge von einander sehr nahe stehenden Verbindungen: von Glyceriden, und zwar namentlich von Glyceriden der Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, und anderer gewissen Pflanzenfetten oft eigenthümlichen Fettsäuren der Gruppe C_nH_nO₄. Vom chemischen Standpunkte also sind die Fette Gemenge von Glyceriden. Ihre charakteristischen Eigenschaften sind folgende:

Fette sind Gemenge von Glyceriden.

Allgemeiner Charakter. Die Fette sind fest: Talgarten, halbfest und salbenartig: Butter- und Schmalzarten, oder flüssig: Oele. Alle festen sind sehr leicht schmelzbar, und werden schon unter 100° C. flüssig, d. h. ebenfalls zu Oelen. Im flüssigen Zustande durchdringen sie Papier und Zeuge, und machen diese Gewebe durchscheinend, transparent (Fettflecken). Fettflecken verschwinden nicht durch Liegen an der Luft. In ganz reinem und frischem Zustande sind sie geruch-, farb- und geschmacklos. In Folge einer eigenthümlichen allmählichen Veränderung, die sie an der Luft sehr bald zu erleiden beginnen, des

Allgemeiner Charakter.

Ranzigwerdens, sind sie meist gelb gefärbt, und riechen und schmecken mehr oder weniger ranzig. Alle Fette sind leichter wie Wasser, schwimmen darauf, und sind in Wasser vollkommen unlöslich. Hält das Wasser Stoffe aufgelöst, die, wie Emulsin, Eiweiss, oder Gummi, den Lösungen eine schleimige Beschaffenheit, eine grössere Dichtigkeit ertheilen, so bleiben Oele, mit solchen wässerigen Lösungen geschüttelt, in Gestalt mikroskopisch kleiner Tröpfchen suspendirt, und die Flüssigkeit erhält das Ansehen der Milch (Emulsionen). Einige Fette sind in Alkohol, alle aber in Aether löslich. Sie sind nicht flüchtig, fangen bei 300° C. unter Zersetzung zu kochen an, und geben bei der trockenen Destillation Acrylaldehyd (Acrolein) neben anderen Producten. An und für sich brennen sie nur schwierig, mit Docht aber mit leuchtender Flamme. Sie lösen Schwefel, Phosphor und andere Stoffe auf, und sind ihrerseits mit flüchtigen Oelen mischbar.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Fette sind ebensowohl im Pflanzenreich als im Thierreich ausserordentlich verbreitet, ja es gibt wohl keine Pflanze und kein Pflanzengewebe, in denen nicht wenigstens Spuren von Fetten vorkämen. Auch im Thierorganismus finden sich die Fette in allen Organen, an einzelnen Stellen in grösserer Menge angehäuft, und mit Ausnahme des normalen Harns in allen thierischen Flüssigkeiten. (Die sogenannte *Urina chylosa* bei gewissen, jedoch sehr seltenen Krankheitsformen ist fetthaltiger Harn). In den Pflanzen treten die Fette theils zerstreut durch die ganze Pflanze auf, theils in gewissen Organen derselben angehäuft, so namentlich in den Samenlappen und Samen überhaupt. Im Thierreiche zeigt sich das Fett gewöhnlich in eigenen Zellen eingeschlossen, vorzugsweise in grösserer Menge im Bindegewebe, im *Panniculus adiposus* unter der Haut, im Netz der Bauchhöhle, in der Umgebung der Nieren, im Knochen- und Nervenmark, dem Gehirn, der Leber, endlich in reichlicher Menge auch in der Milch, pathologisch in der sogenannten Fettgeschwulst und der fettigen Degeneration der verschiedenen Gewebe.

Darstellung.

Darstellung. Da die Fette, wie Jedermann bekannt ist, eine ausgedehnte technische, ökonomische und pharmaceutische Anwendung finden, so werden sie im Grossen fabrikmässig gewonnen. Die häufiger in Gebrauch kommenden flüssigen Pflanzenfette gewinnt man aus den betreffenden Pflanzentheilen durch mechanische Zerstörung der Zellen, in denen sie eingeschlossen sind, mittelst Pressen und Stampfmühlen. So sind sie aber meist noch mit anderen Beimengungen, namentlich Albuminaten verunreinigt, von welchen sie gewöhnlich zuerst mechanisch durch Absetzenlassen (Klären), dann durch Schütteln mit 1 — 2% concentrirter Schwefelsäure, welche die Beimengungen verkohlt, das Fett aber grösstentheils unverändert lässt, befreit werden. Man schüttelt hierauf mit warmen Wasser wiederholt, lässt absetzen, und lässt das abgehobene Fett noch durch Knochenkohle filtriren.

Die Gewinnung der Thierfette geschieht gewöhnlich durch Ausschmelzen derselben aus den vorher passend zerkleinerten Geweben mit oder ohne Zusatz von Wasser, zuweilen auch durch blosses Auspressen, wie beim Fischthran.

Die wichtigsten Anwendungen der Fette sind die als Nahrungsmittel, als Arzneimittel, zur Darstellung von Seifen, Pflastern, Salben, Emulsionen, Linimenten, zur Bereitung von Firnissen, Oelfarben, der Druckerschwärze, zur Beleuchtung und Leuchtgasbereitung.

Anwendung der Fette.

Die wichtigeren Fette sind folgende:

A. Pflanzenfette.

1. Feste vegetabilische Fette.

Cacaobutter. *Oleum s. Butyrum Cacao.* Durch Auspressen der Cacaobohnen: der Samen von *Theobroma Cacao* in der Wärme gewonnen.

Cacaobutter.

Gelblich-weiße, talgartige Masse, härter als Hammeltalg, von mildem Geschmack und angenehmem Geruch. Schmilzt bei 29° bis 30° C. Besteht vorzugsweise aus Stearinsäure- und Palmitinsäureglycerid mit wenig Oelsäureglycerid. Eignet sich wegen ihrer grossen Haltbarkeit vorzugsweise zu pharmaceutischen Präparaten, bei welchen Ranzigwerden von Nachtheil wäre.

Muskatbutter, *Oleum s. Balsamum Nucistae,* aus den Nüssen von *Myristica moschata* gewonnen.

Muskatbutter.

Von talgartiger Consistenz, bräunlicher oder röthlich gelber Farbe, angenehmen Geruch und ölig gewürzhaftem Geschmack.

Enthält Myristinsäure- und Oelsäureglycerid mit etwas ätherischem Oel. Anwendung wie oben.

Lorbeeröl, *Oleum Lauri,* aus den frischen reifen Früchten von *Laurus nobilis* gewonnen.

Lorbeeröl.

Salbenartige, grüne, stark nach den Früchten riechende Masse. Enthält vorzugsweise Laurostearinsäure- und Oelsäureglycerid, neben Harz, ätherischem Oel und grünem Farbstoff.

Palmöl aus den grünen Schalen von *Avoira Elais* oder *Elais Guianensis* erhalten.

Palmlöl.

Pomeranzengelbes, butterartiges, bei 27° C. schmelzendes Fett von eigenthümlichem Geruch. Enthält vorzugsweise Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid nebst gelbem Farbstoff. Dient vorzüglich zur Seifenfabrikation.

Cocustalg, Cocosnussbutter. Durch Auskochen des Kerns der Nüsse von *Cocos nucifera* erhalten.

Cocustalg.

Weiss, von Salbenconsistenz, milde schmeckend, schmilzt bei 20° C. und wird leicht ranzig. Enthält vorzugsweise Cocinsäure- und Oelsäure-

glycerid. Dient zur Bereitung von Toilettenseifen. Auch Kerzen hat man daraus verfertigt.

Zu den festen vegetabilischen Fetten gehören ferner noch die Galambutter (von *Bassia butyracea*), die Carapabutter (von *Carapa Guianensis*), der Pineytagl (von *Vateria indica*) und das Kokkelskörneröl (von *Menispermum Cocculus*).

2. Flüssige vegetabilische Fette.

Fette Oele
des Pflanzenreichs.

Man theilt sie in nicht-trocknende und trocknende ein.

Fette Oele.

Man theilt sie ein in nichttrocknende und trocknende Oele.

Die Letzteren unterscheiden sich von den übrigen Oelen namentlich dadurch, dass sie in dünnen Lagen an der Luft zu einer festen zähen Masse eintrocknen, ihr specifisches Gewicht ist etwas grösser als das der übrigen Oele, sie werden weniger leicht ranzig, und geben mit salpetriger Säure kein Elaïdin. Die in ihnen enthaltene Oelsäure scheint eine andere Zusammensetzung zu besitzen.

Nichtrocknende Oele.
Baumöl.

Nichttrocknende Oele.

Baum- oder Olivenöl. *Oleum Olivarum*. Wird aus den fast reifen Früchten der *Olea europaea*, des namentlich im südlichen Europa gedeihenden Olivenbaums durch Auspressen gewonnen.

Farbloses bis blassgelbes Oel von feinem Geruch und Geschmack. Besteht vorzugsweise aus Oelsäure- und Palmitinsäureglycerid, von denen Letzteres sich in der Kälte abscheidet, wodurch das Oel fest wird. Dient als Nahrungsmittel, in der Pharmacie zur Bereitung mehrerer Präparate, in der Marseiller Seifenfabrikation und zum Färben mit Krapproth in der Färberei. Auch als feines Schmiermittel findet es Anwendung.

Mandelöl.

Mandelöl. *Oleum amygdalarum dulcium*. Wird aus den Früchten von *Amygdalus communis*, sowohl den süßeren wie den bitteren gewonnen.

Hellgelb, dünnflüssig, von sehr mildem Geschmack und wenig Geruch. Wird leicht ranzig. Es enthält beinahe nur Oelsäureglycerid. Wenn bittere Mandeln zu seiner Bereitung dienen, und die Presskuchen mit Wasser befeuchtet noch einmal in der Wärme ausgepresst werden, so können sich dem Oele geringe Mengen von blausäurehaltigem Bittermandelöl, welches sehr giftig ist, sich aber durch den Geruch zu erkennen gibt, beimischen. Das Mandelöl erstarrt erst bei -25° C. Es wird vorzugsweise zur Seifen- und Pomadenbereitung, und in der Pharmacie angewendet.

Rapsöl.

Raps- oder Rapsöl, durch Auspressen der Samen von *Brassica campestris* und *oleifera* gewonnen, ist hell und dünnflüssig, dient, um in Lampen gebrannt zu werden, und enthält vorzugsweise Oelsäureglycerid. Ein ähnliches Oel ist das Rübsen- oder Rüböl (*Huile de navette*) aus *Brassica rapa* und *napus*.

Zu den nichttrocknenden Oelen gehören auch:

Senföl, *Oleum sinapis*, aus *Sinapis nigra* und *alba*, Erdmandelöl, aus *Arachis hypogaea*, Haselnussöl aus den Nüssen von *Corylus avellana*, das Behenöl aus den Früchten von *Moringa oleifera*, das Farnkrautwurzöl, *Oleum Radicis Filicis Maris*, durch Ausziehen der Wurzeln von *Aspidium Filix Mas* mit Aether erhalten (ist ein Mittel gegen den Bandwurm), das Anacardöl aus den Nüssen von *Anacardium occidentale*, u. a. m.

Trocknende Oele.

Trocknende
Oele.

Die wichtigeren derselben sind:

Leinöl, *Oleum Lini*, durch Auspressen der Samen von *Linum usitatissimum* erhalten. Leinöl.

Gelbes, ziemlich dickflüssiges, auch bei sehr niederer Temperatur flüssig bleibendes Oel, ausser Oleinsäure-Glycerid noch Palmitinsäure-Glycerid enthaltend. Trocknet an der Luft ziemlich rasch ein und verdickt sich. Dient zur Bereitung des Leinölfirnisses, der Buchdruckerschwärze und des Glaserkittes.

Die Leinölfirnisse erhält man durch Kochen von Leinöl mit Bleiglätte und basisch essigsauerm Bleioxyd; oder indem man es unter öfterem Schütteln längere Zeit mit diesen Ingredientien zusammenstellt. Zur Bereitung der Buchdruckerschwärze erhitzt man das Leinöl, bis es unter Zersetzung siedet, zündet es hierauf an und lässt es fortbrennen, bis es eine zähe Consistenz angenommen hat. Leinölfirnis.

Den Glaserkitt bereitet man durch Mischen von Leinöl mit Kreide.

Hanföl, *Oleum Cannabis*, wird besonders in Russland aus den Samen von *Cannabis sativa* gewonnen. Anfangs grünliches, später gelb werdendes Oel von scharfem Geruch aber mildem Geschmack, welches zur Bereitung der Schmierseife, *Sapo viridis*, ein Mittel gegen die Krätze, dient. Hanföl.

Mohnöl, *Oleum Papaveris*, durch Auspressen der Samen von *Papaver somniferum* erhalten. Mohnöl.

Blassgelb, dünnflüssig und wohlschmeckend. Wird in der Pharmacie angewendet.

Nussöl, *Oleum Nucum Juglandium*, durch Pressen der Nüsse von *Juglans regia* dargestellt. Hellgelbes Oel von mildem Geruch und Geschmack, sehr leicht trocknend, und daher zur Oelfarbenbereitung verwendet. Nussöl.

Crotonöl, *Oleum Crotonis*, durch heisses Auspressen der Samen von *Croton Tiglium* dargestellt. Crotonöl.

Bräunlichgelbes dickliches Oel von anfangs öligem, dann brennend scharfem, lange anhaltendem Geschmack. Enthält ausser Glyceriden

auch eine flüchtige Säure, die Crotonsäure, von der der Geschmack und die heftig abführende Wirkung des Oeles herrührt. Wird als Abführmittel gebraucht.

Ricinusöl. Ricinusöl, *Oleum Ricini*, durch Pressen der Samen von *Ricinus communis* gewonnen.

Dickflüssiges, klares, schwach gelbliches oder farbloses Oel, ohne Geruch und von scharfem Geschmack, löst sich nicht nur in Aether, sondern auch in Alkohol leicht auf. Wirkt ebenfalls abführend und wird in der Medicin gebraucht. Es enthält neben Oleinsäureglycerid Ricinölsäureglycerid. Liefert viele interessante Zersetzungsproducte, beim Erhitzen mit Kalilauge Caprylaldehyd, mit Ammoniak geschüttelt Ricinolamid, bei der trockenen Destillation Oenanthylaldehyd, bei der Oxydation durch Salpetersäure Oenanthylsäure.

Zu den trocknenden Oelen zählen ferner noch:

Pinhönöl (Samen von *Jatropha multifida*), Springkörneröl (aus den Samen von *Euphorbia Lathyris*), Madiaöl (Samen von *Madia sativa*), Kürbiskernöl (Samen von *Cucurbita Pepo*) u. a. m.

B. Thierfette.

1. Feste thierische Fette.

Rindstalg. Rindstalg, Unschlitt, *Sevum bovinum*, durch Auslassen des namentlich in der Bauchhöhle des Rindviehes angesammelten Fettes gewonnen.

Seine Eigenschaften und Anwendungen sind bekannt. Es schmilzt bei 37° C. und besteht zu etwa $\frac{3}{4}$ aus Stearinsäure- und Palmitinsäureglycerid, der Rest ist Oelsäureglycerid.

Hammeltalg. Hammeltalg, *Sevum ovillum*, dem vorigen ganz ähnlich in jeder Beziehung, aber mehr Stearinsäureglycerid enthaltend.

Schweineschmalz. Schweineschmalz, *Azungia Porci*, dasselbe wird mit Wasser aus dem Schweinefett ausgeschmolzen. Enthält fast nur Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid. Wird zur Salbenbereitung verwendet.

Menschenfett. Menschenfett, dem Schweineschmalz ähnlich, nur noch weicher, schmilzt bei 25° C. Enthält Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid.

Gänsefett. Gänsefett, ist dem Menschenfett sehr ähnlich, und enthält dieselben Glyceride.

Kammfett. Kammfett, Fett von den Halstheilen des Pferdes, gelb, fester als Schweineschmalz, schmilzt erst bei 60° C., und enthält Stearinsäure- und Oelsäureglycerid.

Butter. Butter, Kuhbutter. *Butyrum*. Bestandtheil der Kuhmilch. Wird bekanntlich durch das sogenannte Buttern aus dem Rahm, den Fett-

oder Milchkügelchen, die sich beim Stehen der Milch auf ihrer Oberfläche als dicklichgelbe Schicht abscheiden, gewonnen. So wie die Butter in den Haushaltungen verbraucht wird, enthält sie noch etwa $\frac{1}{6}$ ihres Gewichtes an Buttermilch, Milch und Milchkügelchen, wovon man sie durch Ausschmelzen befreit. Das Butterfett soll Myristinsäure-, Palmitinsäure-, Stearinsäure-, Capronsäure-, Caprinsäure-, Caprylsäure- und Buttersäureglycerid enthalten. Die Butter der Milch anderer Säugethiere und der Frauen verhält sich ähnlich.

2. Flüssige thierische Fette.

Eieröl. *Oleum ovorum.* Im Eidotter enthalten. Hochgelbes, dickflüssiges, leicht ranzig werdendes Oel. Enthält unter Anderem Glycerinphosphorsäure. Eieröl.

Klaufenfett. *Arungia pedum Tauri.* Wird aus frischen Ochsen- und Hammelfüssen erhalten. Ein viel Oelsäure- und wenig Stearinsäureglycerid enthaltendes Oel, welches nicht leicht ranzig wird und sich auch nicht leicht verdickt. Es ist hellgelb und dünnflüssig, und wird als Schmiere für Uhren- und feine Maschinentheile benutzt. Klaufenfett.

Fischthran. Dieses Oel wird durch Ausschmelzen aus dem Fette der grossen Seethiere, Walfische, Seehunde, Robben u. s. w. gewonnen. Es ist meist gemengt und enthält unter anderen Glyceriden Valeriansäureglycerid, von dem sein übler Geruch herzurühren scheint. Es wird zur Bereitung der grünen oder schwarzen Seife, und als Schmiermittel in der Loh- und Weissgerberei angewendet. Fischthran.

Leberthran. *Oleum jecoris Aselli.* Dieses in neuerer Zeit als Arzneimittel sehr vielfach angewendete thierische Oel wird aus den Lebern verschiedener Gadusarten (*Gadus Callarias*, *Gadus Carbonarius*, *Gadus Palladius*, *Gadus Morrhua*, auch wohl aus Rajaarten) hauptsächlich in Norwegen bereitet, der weisse, durch freiwilliges Ausfliessen des Oeles aus den auf einander gehäuften Fischlebern, die braunen Sorten durch künstliches Auspressen und Auskochen. Hell- bis röhlichgelbes, dickliches Oel von fischthranartigem Geruch und mildem Geschmack. Enthält hauptsächlich Oelsäureglycerid, ausserdem andere Glyceride zum Theil flüchtiger Fettsäuren, Gallenbestandtheile und sehr geringe Mengen von Brom und Jod. Auch phosphorsaurer Kalk ist darin enthalten. Der Jodgehalt unverfälschten Oeles übersteigt kaum 0,05 Proc.

Wichtigere Zersetzungen der Fette.

Seifen und Pflaster.

Die Glyceride mit Alkalien oder anderen basischen Oxyden in der Wärme behandelt, werden, wie schon S. 405 näher auseinandergesetzt

wurde, in ganz analoger Weise zersetzt, wie die zusammengesetzten Aetherarten; die Säure des Glycerids verbindet sich nämlich mit der zur Zersetzung angewandten Basis zu einem Salze, während das Hydratwasser der Basis an das Glyceryloxyd tritt und damit Glycerin bildet. So gibt Palmitin und Kali palmitinsaures Kali und Glycerin, Stearin und Natron stearinsaures Natron und Glycerin, Olein und Bleioxyd ölsaures Bleioxyd und Glycerin u. s. w.

Da nun die Fette Gemenge verschiedener Glyceride sind, so kann ihre Zersetzung mit Basen keine anderen Producte liefern, wie Glycerin einerseits, und Salzgemenge der verschiedenen in den Fetten enthaltenen Säuren. Wenn wir Rindstalg, der aus Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid besteht, mit Natronlauge kochen, so erhalten wir Glycerin einerseits und anderseits ein Gemenge von stearinsauerm, palmitinsauerm und ölsaurem Natron.

Beim Kochen der Fette mit Kali- oder Natronlauge findet stets eine solche Zersetzung statt. Die Fette lösen sich dabei auf, und es ist nun in der Lösung kein unzersetztes Fett mehr enthalten, sondern Glycerin und die Kali- oder Natronsalze der in den Fetten enthaltenen Säuren.

Die Zersetzung der Fette durch caustische Alkalien nennt man ihre **Verseifung**.

Die gewöhnlichen Seifen aber sind Gemenge der Kali- oder Natronsalze der in den verseiften Fetten enthaltenen Säuren.

Wendet man zur Zersetzung der Fette statt caustischer Alkalien Bleioxyd an, kocht man sie mit Bleioxyd und Wasser, so erhält man Glycerin einerseits und ein Gemenge von Bleioxydsalzen der in den Fetten enthaltenen Säuren, welches etwas unzersetztes Fett enthält und in der Wärme weich und knetbar ist. Derartige Gemenge nennt man **Pflaster (Empлаstrum)**.

Je nach der Anwendung von Kali und Natron zur Verseifung der Fette unterscheidet man Kali- und Natron- oder Sodaseifen, je nach ihrer Consistenz harte und weiche, Kern- und Schmierseifen.

Die Natronseifen oder Kernseifen sind im Allgemeinen härter als die Kaliseifen oder Schmierseifen; die Seifen sind ferner in der Regel um so weicher, je mehr ölsaure, und um so härter, je mehr stearinsäure Alkalien sie enthalten.

Die Natronseifen, die durch Aussalzen (s. unten) erhalten werden, die sogenannten Kernseifen, enthalten neben den fettsauren Natronsalzen nur noch Wasser, dessen Menge sehr wechselt. Die Kali- oder Schmierseifen dagegen enthalten ausser den Kalisalzen auch noch Glycerin und überschüssiges Kali beigemengt.

Man bereitet die Seifen, indem man die Fette mit verdünnter Kali- oder Natronlauge kocht, bis vollständige Zersetzung und vollständige Lösung eingetreten ist, und nun die Lösung, wenn Kali angewendet wurde, eindampft, wobei als Rückstand die sogenannte Schmierseife erhalten wird, oder indem man aus der Lösung der Seife durch Zusatz von

Verseifung ist Zersetzung der Fette durch Alkalien.

Seifen sind Gemenge von Kali- oder Natronsalzen der fetten Säuren.

Pflaster, Gemenge von Bleioxydsalzen der fetten Säuren.

Kali- und Natronseifen. Harte und weiche, Kern- und Schmierseifen.

Bereitung der Seife.

Kochsalz ausscheidet. Hatte man Kalilauge zur Verseifung angewendet, so wird durch das Aussalzen: den Zusatz von Kochsalz, eine Umsetzung der Kaliseife in Natronseife und Chlorkalium bewirkt.

In den südeuropäischen Ländern (Marseille, Hauptsitz der französischen Seifenfabrikation) benutzt man zur Seifenfabrikation gewöhnlich die geringeren Sorten des Olivenöls und Natronlauge, in den übrigen Ländern thierische Fette, Palmöl, Cocosnussöl und häufig Kalilauge.

Die allgemeinen Eigenschaften der Seifen sind folgende: Wenn nicht absichtlich gefärbt, sind die Seifen weiss oder grauweiss, in dünnen Scheiben durchscheinend, sie werden an der Luft nicht feucht, fühlen sich eigenthümlich fettig an und lösen sich in Alkohol und Wasser vollkommen auf, damit schäumende Lösungen bildend. Durch viel Wasser werden sie in saure sich niederschlagende Salze, und gelöst bleibendes freies Alkali zerlegt. Kochsalz und andere lösliche Salze der Alkalien scheiden die Seifen aus ihren Lösungen wieder aus (Aussalzen). Durch Bittererdesalze, Kalksalze oder hartes Wasser (solches, welches viel Kalksalze enthält) entstehen in den Seifenlösungen weisse Niederschläge: Verbindungen der Kalk- oder der Bittererde mit den fetten Säuren, und darauf gründet sich die in den Haushaltungen wohlbekannte Thatsache, dass sich hartes Wasser zum Waschen nicht eignet. Die Wirkung der Seife beim Waschen beruht auf der Zersetzung der Seifen durch Wasser, indem das dabei freiwerdende Alkali die Unreinigkeiten leicht wegnimmt, und andererseits die sich abscheidenden sauren fettsauren Salze Fett aufzunehmen vermögen.

Allgemeine Eigenschaften der Seifen.

Die gewöhnlichsten Arten der Seifen sind folgende:

Gewöhnliche harte Talg- oder Hausseife. Wird durch Verseifen von Rindstalg mit Kalilauge, Aussalzen mit Kochsalz und Formen erhalten.

Arten der Seifen.
Hausseife.

Baumölseife (Marseiller, venetianische Seife). Man verwendet dazu Baum- oder Olivenöl, zu welchem man gewöhnlich etwas Mohnöl setzt, und Natron.

Baumölseife.

Cocosnussölsodaseife. Aus Cocosnussöl und Talg mit starker Natronlauge dargestellt. Diese Seife enthält Glycerin und freies Alkali.

Cocosnussölsodaseife.

Palmölseife. Aehnlich wie die vorige. Aus Palmöl unter Zusatz von etwas Harz (Colophonium) mittelst Natronlauge gewonnen.

Palmölseife.

Schmierseifen. Gallertartige, aus der Luft Wasser anziehende Seifen, die durch Kochen von Hanföl, Rüböl, Leinöl und Mohnöl mit Kalilauge dargestellt werden. Sie bestehen im Wesentlichen aus ölsau-rem Kali mit beigemengtem Kali und Glycerin.

Schmierseifen.

Die medicinisch angewandten Seifen sind:

Medicinische Seife. *Sapo medicatus*. Aus Natronlauge und Olivenöl und Aussalzen mit Kochsalz dargestellt. Vorzugsweise aus ölsaurem Natron bestehend.

Medicinische Seife

418 Mehratomige Alkohol- u. ihnen correspondirende Säureradicalc.

Guajak-
seife.

Guajakseife. *Sapo Guajacinus.* Durch Abdampfen einer alkoholischen Lösung von medicinischer Seife und Guajakharz dargestellt. Dunkelgrünlichbraune spröde Masse.

Jalapen-
seife.

Jalapenseife. *Sapo jalapinus.* Aus Jalapenharz wie die obige bereitet.

Grüne
Schmier-
seife.

Grüne Schmierseife. *Sapo viridis.* Aus Hanföl und Kalilauge bereitet. Wird als Mittel gegen die Krätzmilbe angewandt.

Opodel-
doc.

Der sogenannte *Balsamum Opodeldoc*, *Linimentum saponato-camphoratum*, ist eine mit Campher, Rosmarinöl und Ammoniak versetzte alkoholische Seifenlösung.

*Linimen-
tum vola-
tile.*

Das *Linimentum volatile* oder *ammoniatum*, durch Zusammenschüteln von Ammoniakliquor und Olivenöl erhalten, ist keine eigentliche Seife.

Die feinen Toilettenseifen erhalten gewöhnlich färbende und wohlriechende Zusätze (ätherische Oele).

Unter Pflastern versteht man im Allgemeinen die Bleioxydsalze der in den Fetten enthaltenen fetten Säuren, doch werden einerseits die Verbindungen dieser Säuren mit anderen schweren Metalloxyden, welche man erhält, wenn man Seifenlösungen mit Metalllösungen fällt, ebenfalls Pflaster genannt, und andererseits gibt es pharmaceutische Präparate, die den Namen Pflaster, *Emplastra*, führen, ohne es im erörterten chemischen Sinne zu sein.

Bleiglätte-
pflaster.

Der Hauptbestandtheil sehr vieler officineller Pflaster ist das Bleiglättepflaster: *Emplastrum Lithargyri simplex*, welches man durch Kochen von Olivenöl und Wasser mit Bleiglätte bereitet, und daher in der That ein Pflaster auch im chemischen Sinne darstellt; dagegen sind das englische Pflaster, das Cantharidenpflaster, das Seifenpflaster u. a. Gemenge von Wachs, Harz und anderen heilkräftigen Stoffen.

Veränderungen der Fette an der Luft.

Ranzigwerden der Fette.

Ranzig-
werden
der Fette

An der Luft nehmen die Fette allmählich Sauerstoff auf, und erhalten dadurch einen unangenehmen (ranzigen) Geruch und kratzenden Geschmack. Diese Oxydation beginnt sehr bald, geht aber anfangs ziemlich langsam, später aber rascher vor sich, und es nehmen die Fette dadurch deutlich saure Reaction an. Durch die Gegenwart von Eiweiss, Schleim und anderen fremdartigen Materien, die sie aus den Substanzen, woraus sie erhalten werden, aufgenommen haben, wird die ranzige Zersetzung der Fette erfahrungsgemäss beschleunigt, ohne dass es entschieden wäre, ob diese Materien nur als Sauerstoff-Ueberträger, oder als Fermente wirken. Die Zersetzung der Fette selbst, welche man Ranzigwerden nennt, ist überhaupt noch nicht genau studirt, man weiss nur,

dass dabei Glycerin frei wird, welches selbst weitere Zersetzungen erleidet, und dass aus den dabei freiwerdenden Fettsäuren, namentlich der Oelsäure, durch Oxydation sich mannigfache flüchtige Säuren der Gruppe C_nH_nO₄ bilden. Wenn Oele der Luft in sehr vertheiltem Zustande dargeboten werden, so kann die Sauerstoffaufnahme so rasch stattfinden, dass die Temperatur sich bis zur Entzündung steigert.

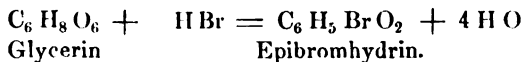
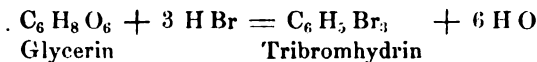
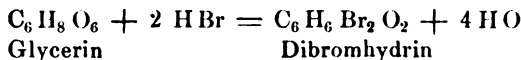
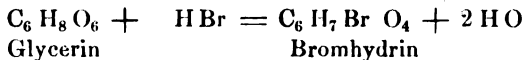
Durch Schütteln der Fette mit heissem Wasser, in welchem etwas Magnesiahydrat suspendirt ist, kann man ihnen den ranzigen Zustand wieder benehmen.

Glycerin und Wasserstoffsäuren.

Das Glycerin verbindet sich mit Wasserstoffsäuren unter Abscheidung von 2, 4 und 6 Aeq. Wasser. Diese Verbindungen sind theils als die Haloide des Glyceryls, theils als Oxychlorüre, -bromüre und -jodüre aufzufassen.

Glycerin und Wasserstoffsäuren.

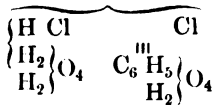
Ihre Entstehung versinnlichen folgende Formelgleichungen:



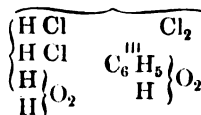
Wenngleich ihre Bildung der der Glyceride analog erscheint, so lassen sie sich doch nur schwierig systematisch auffassen. Am einfachsten lassen sie sich noch typisch mit der Zugrundelegung der gemischten Typen deuten.

Deutung der Verbindungen des Glycerins durch typische Formeln von gemischten Typen abgeleitet.

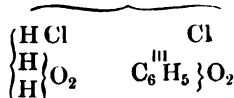
Wir führen die wichtigeren derselben mit ihren typischen Formeln und zur Erläuterung mit beigesetztem Typus auf:



Typus Chlorhydrin
(Glycerioxyhydrochlorür)



Typus Dichlorhydrin
(Glycerioxyhydrochlorid)



Typus Epichlorhydrin
(Glycerioxychlorid)



Typus Trichlorhydrin
(Glycerilchlorid)

420 Mehratomige Alkohol- u. ihnen correspondirende Säureradiale.

Aehnliche Verbindungen geben Jod- und Bromwasserstoffsäure mit Glycerin.

Chlorhydrin.

Chlorhydrin oder Glyceryloxyhydrochlorür $C_6H_7ClO_4$ erhält man durch längeres Erhitzen des mit Salzsäuregas gesättigten Glycerins, Neutralisation mit kohlen saurem Kali und Ausziehen mit Aether. Neutrale, bei $227^\circ C.$ siedende, in Wasser lösliche Flüssigkeit.

Dichlorhydrin.

Dichlorhydrin oder Glyceryloxyhydrochlorid $C_6H_6Cl_2O_2$ bildet sich, wenn eine Lösung von Glycerin in rauchender Salzsäure längere Zeit auf $100^\circ C.$ erhitzt wird, ferner bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Glycerin. Oelartige bei $178^\circ C.$ siedende Flüssigkeit.

Epichlorhydrin.

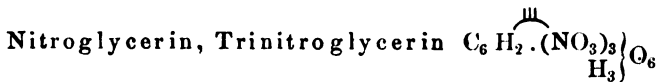
Epichlorhydrin oder Glyceryloxychlorid $C_6H_5ClO_2$ entsteht bei längerem Erhitzen einer Lösung von Dichlorhydrin in rauchender Salzsäure; man sättigt mit kohlen saurem Kali und destillirt, wobei das Epichlorhydrin zuerst übergeht. Oelartige bei 120° bis $130^\circ C.$ siedende Flüssigkeit.

Die Brom- und Jodverbindungen zeigen ähnliche Eigenschaften, und werden auf analoge Weise dargestellt.

Substitutions- und sonstige Derivate des Glycerins.

Von diesen verdienen hier nachstehende besonders Erwähnung:

Nitroglycerin.

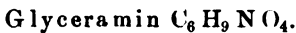


Blassgelbes öliges Fluidum, schwerer wie Wasser, geruchlos, von süßem gewürzhaftem Geschmack, beim Erhitzen heftig explodirend. Scheint giftig zu wirken.

Wird durch Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Glycerin erhalten.

Das Nitroglycerin zersetzt sich nach einiger Zeit von selbst unter Bildung von Oxalsäure und Glycerinsäure.

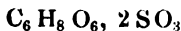
Glyceramin.



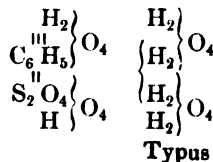
Unter dieser Bezeichnung versteht man eine in Wasser und Aether leicht lösliche organische Basis, die man durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Dibromhydrin erhält.

Glycerin-Schwefelsäure.

Nach der Radicaltheorie:

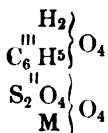


Nach der Typentheorie:



Farblose und geruchlose sehr saure Flüssigkeit, sehr leicht, schon im Vacuo in Schwefelsäure und Glycerin zerfallend. Die wässrige Säure zersetzt die kohlen-sauren Salze. Glycerin-Schwefelsäure.

Mit Basen bildet die Glycerinschwefelsäure die glycerinschwefelsauren Salze. Ihre allgemeine Formel scheint



und die Säure demnach einbasisch zu sein. Die Salze sind alle in Wasser leicht löslich und werden sehr leicht zersetzt. Das Kalksalz stellt farblose, bitter schmeckende Nadeln dar.

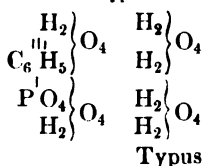
Man erhält die Glycerin-Schwefelsäure durch Vermischen von Glycerin mit concentrirter Schwefelsäure. Man verdünnt mit Wasser, und sättigt mit kohlen-saurem Kalk, wodurch man den glycerinschwefelsauren Kalk erhält, der durch Oxalsäure zerlegt wird.

Glycerin-Phosphorsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Zähe Masse von sehr saurem Geschmack. Zerfällt in gelinder Wärme in Glycerin und Phosphorsäure. Die Säure ist zweibasisch, und bildet krystallisirbare Salze. Glycerin-Phosphorsäure.

Das Kalksalz fällt aus der kaltgesättigten wässrigen Lösung beim Kochen in perlmutterglänzenden Blättchen heraus. Wird durch Einwirkung von glasiger Phosphorsäure auf Glycerin erhalten.

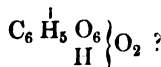
Diese Säure soll im Eigelb und Gehirn vorkommen.

Glycerinsäure.

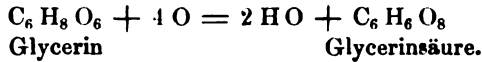
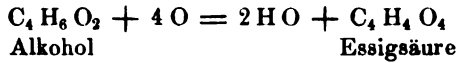
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Diese neuerlichst durch Oxydation des Glycerins mittelst Salpetersäure erhaltene, wie es scheint, einbasische Säure, steht zum Glycerin in einem einfachen Verhältniss. Sie entsteht daraus, wie die Essigsäure aus dem Alkohol, durch Verlust von 2 H, welche als Wasser austreten, und durch Eintritt von 2 O. Glycerin-Säure.



Die Glycerinsäure stellt eine farblose syrupdicke Flüssigkeit dar, welche bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Sie schmeckt und reagirt stark sauer, zersetzt kohlen-saure Salze unter Aufbrausen. löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung auf, und mischt sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen. Bis auf 140° C. erhitzt, wird sie in eine bräunliche gummiähnliche Masse verwandelt. Stärker erhitzt, stösst sie saure Dämpfe aus, und brennt mit russender Flamme.

Das Kalksalz $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Ca} \end{array} \right\} \text{O}_2 + 2 \text{aq.}$ Bildet kleine, weisse, concentrisch gruppirte Krystalle, löslich in Wasser, leichter in heissem wie in kaltem, aber unlöslich in Alkohol und Aether.

Bildung
und Zer-
setzun-
gen.

Die Glycerinsäure wird neben Oxalsäure als Oxydationsproduct des Glycerins durch Salpetersäure erhalten. Ausserdem entsteht sie aber bei der freiwilligen Zersetzung des Nitroglycerins, und wahrscheinlich auch bei der Oxydation des Glycerins durch Platinmohr.

Kalihydrat zersetzt beim Erhitzen die Glycerinsäure unter Bildung von Milchsäure, Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure.

Mannit,
Kohlhy-
drate und
Glucoside
gehören
wahr-
scheinlich
auch in
die Classe
der mehr-
atomigen
Alkohole.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Mannit, die Kohlehydrate und die Glucoside, Verbindungen, die wir erst weiter unten kennen lernen werden, zur Classe der mehratomigen Alkohole gehören. Allein unsere Kenntnisse darüber sind noch zu mangelhaft, um diese Substanzen schon jetzt ins System einreihen zu können.

Dritter Abschnitt.

Mehratomige Säureradiale ohne nachgewiesene
correspondirende Alkoholradiale.

A. Zweiatomige Radiale.

Nach ihrem Kohlenstoffgehalte geordnet, handeln wir in dieser Unterabtheilung die Verbindungen nachstehender Radiale ab:

Mesoxalyl	$C_6 \overset{ }{O}_6$
Mellithyl	$C_8 \overset{ }{O}_4$
Malyl	$C_8 \overset{ }{H}_4 O_6$
Fumaryl	$C_8 \overset{ }{H}_2 O_4$
Tartryl	$C_8 \overset{ }{H}_4 O_8$
Krokonyl	$C_{10} \overset{ }{O}_6$
Mucyl	$C_{12} \overset{ }{H}_8 O_{12}$
Salicyl	$C_{14} \overset{ }{H}_4 O_2$
Chinyl	$C_{14} \overset{ }{H}_{10} O_8$

Die Säuren dieser Radiale sind folgende:

Mesoxalsäure	$C_6 H_2 O_{10}$
Mellithsäure	$C_8 H_2 O_8$
Äpfelsäure	$C_8 H_6 O_{10}$
Fumarsäure	$C_8 H_4 O_8$
Weinsäure	$C_8 H_6 O_{12}$
Krokonsäure	$C_{10} H_2 O_{10}$
Schleimsäure	$C_{12} H_{10} O_{16}$
Salicylsäure	$C_{14} H_6 O_6$
Chinasäure	$C_{14} H_{12} O_{14}$

M e s o x a l y l.

Nach der Radicaltheorie:



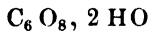
Nach der Typentheorie:



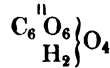
Dieses Radical ist in der Mesoxalsäure enthalten, man nimmt es aber ausserdem auch wohl noch im Alloxan, Alloxantin, der Alloxan- und Purpursäure an, Verbindungen, die so wie die Mesoxalsäure selbst Oxydationsproducte der später abzuhandelnden Harnsäure darstellen. Wir werden diese Verbindungen der Uebersichtlichkeit halber mit der Harnsäure, aus der sie stammen, zusammenstellen. Die

Mesoxalsäure.

Nach der Radicaltheorie:



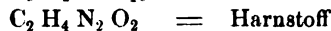
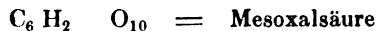
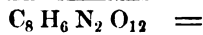
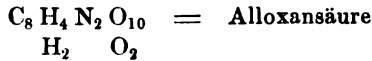
Nach der Typentheorie:

Mesoxal-
säure.

Ist krystallisirbar, in Wasser leicht löslich, reagirt in Lösung stark sauer, und bildet mit den Basen Salze, von denen übrigens nur die neutralen dargestellt sind.

Der mesoxalsaure Baryt $C_6 \overset{||}{O_8} \left. \begin{array}{l} \\ Ba_2 \end{array} \right\} O_4 + 2 aq.$ entsteht beim Kochen des alloxansäuren Baryts und stellt krystallinische Krusten dar.

Man erhält die Mesoxalsäure durch Kochen alloxansaurer Salze in concentrirten Lösungen, wobei gleichzeitig Harnstoff gebildet wird.



M e l l i t h y l.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

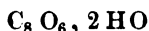


Von den Verbindungen dieses Radicals führen wir folgende an:

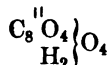
Mellithsäure. *Ann.* 125, 261.

Syn. Honigsteinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Weisse feine seidenglänzende, sehr sauer schmeckende Nadeln, die in höherer Temperatur schmelzen, und der trockenen Destillation unterworfen in Pyromellithsäure übergehen. Die Mellithsäure ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, und wird weder von Salpetersäure noch von Schwefelsäure zersetzt.

Mit den Basen bildet sie neutrale und saure Salze.

Das neutrale mellithsaure Ammoniumoxyd C₈^{II}O₄ } (NH₄)₂ } O₄ + 6 aq. erhält man aus dem Honigstein durch Behandlung desselben mit kohlen- Mellith- saures Ammo- niak. Es zeigt bei dem Krystallisiren zwei verschiedene, dem rhombischen System angehörende Formen, die sich auch dadurch von einander unterscheiden, dass die Krystalle der einen Form, so wie man sie aus der Mutterlauge herausnimmt, ihr Krystallwasser verlieren und dadurch undurchsichtig werden, während die der anderen ihr Krystallwasser nur sehr allmählich verlieren.

Mellithsaure Thonerde findet sich in der Natur in einem in Braunkohlenlagern, namentlich in Thüringen, vorkommenden Minerale: dem Honigstein. Der Honigstein stellt durchscheinende honiggelbe wohlausgebildete Krystalle dar, die beim Reiben elektrisch werden. Der Honigstein wird durch Alkalien unter Abscheidung von Thonerde zersetzt.

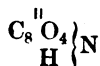
Man erhält die Mellithsäure durch Kochen des Honigsteins mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammoniak, wobei sich unter Abscheidung von Thonerde mellithsaures Ammoniak bildet. Man dampft dieses unter Zusatz von Ammoniak zur Krystallisation ein, fällt mit salpeter-saurem Silberoxyd die Lösung des Ammoniaksalzes, und zersetzt das Silbersalz durch Salzsäure.

Von sonstigen Verbindungen der Mellithsäure ist eine

Aethylmellithsäure H. C₄ H₅ } C₈^{II}O₄ } O₄ dargestellt.

Mellithimid.

Syn. Mellimid, Paramid.



Bildet sich beim Erhitzen des neutralen mellithsauren Ammoniaks

Mellith- imid.

neben dem Ammoniak Salz einer eigenthümlichen Säure: der Euchronsäure.

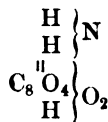
Weisse, geruch- und geschmacklose Masse, die in Wasser, Alkohol, Salpetersäure und Königswasser unlöslich ist, sich aber in heisser Schwefelsäure und Alkalien ohne Veränderung löst, sonach eine sehr beständige Verbindung darstellt.

Bei anhaltendem Kochen mit Wasser geht das Mellithimid in saures mellithsaures Ammoniumoxyd über.

Die bei dem Erhitzen des mellithsauren Ammoniaks neben dem Mellithimid sich bildende

Euchron-
säure.

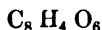
Euchronsäure wäre nach einigen Chemikern die Aminsäure des Mellithyls, und hätte demnach die Formel:



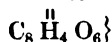
Sie stellt kleine, sauer reagirende, in kaltem Wasser wenig lösliche Prismen dar. Bringt man die Lösung der Euchronsäure mit metallischem Zink zusammen, so setzt sich darauf eine Substanz von schönblauer Farbe ab, die bei der geringsten Erwärmung weiss wird, indem sie sich wieder in Euchronsäure verwandelt. Diese blaue Substanz bildet mit Kali und Ammoniak purpurfarbene, an der Luft sich entfärbende Lösungen.

M a l y l.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

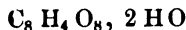


Die Verbindungen dieses Radicals sind folgende:

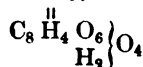
M a l y l s ä u r e.

Syn. Aepfelsäure.

Nach der Radicaltheorie:



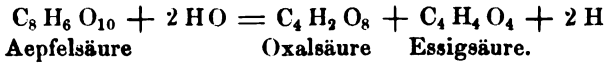
Nach der Typentheorie:



Aepfel-
säure.

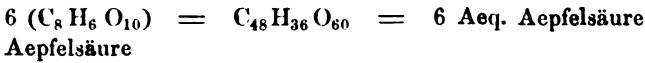
Die Aepfelsäure krystallisirt nur schwierig in blumenkohllartig gruppirten Nadeln, die an der Luft alsbald wieder zerfliessen. Daher erscheint sie gewöhnlich als eine syrupartige, halbdurchsichtige sehr sauer schmeckende Masse, die in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, und aus der Luft begierig Wasser anzieht. Die krystallisirte Säure schmilzt bei 83° C., und zersetzt sich in höherer Temperatur; die Aepfelsäure ist demnach nicht flüchtig. Die wässrige Lösung lenkt die Polarisations-

ebene nach links ab. Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure, Kalihydrat in Oxalsäure und Essigsäure, unter Freiwerden von Wasserstoffgas:

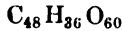
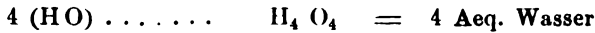
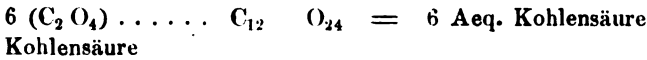
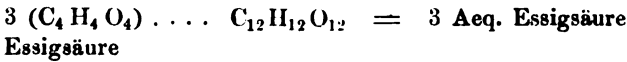
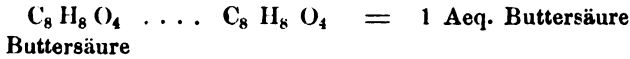
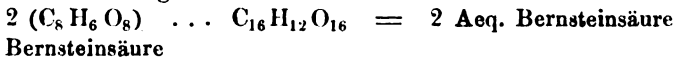


Fermente verwandeln sie in Bernsteinsäure, Buttersäure und Essigsäure, unter Entwickelung von Kohlensäuregas. Gährung der Aepfelsäure.

Die Zersetzung könnte möglicher Weise in folgender Weise vor sich gehen:



geben:

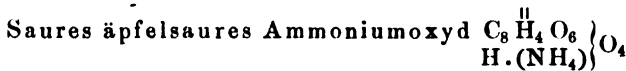


Dieses Verhalten der Aepfelsäure (des äpfelsauren Kalks) benutzt man zu einer vortheilhaften Darstellungsweise der Bernsteinsäure.

Durch Erhitzen der Aepfelsäure über 150° C. geht sie unter Verlust von Wasser in Fumarsäure über.

Saures chromsaures Kali erzeugt daraus neben anderen Producten Malonsäure (s. S. 388).

Mit Basen bildet die Aepfelsäure zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure, von welchen namentlich die ersteren leicht darstellbar sind. Beim Erhitzen über 200° C. verlieren die äpfelsauren Salze Wasser und gehen in fumarsaure Salze über. Aepfelsaure Salze.



Saures Äpfelsaures Ammoniak

Grosse, schwere, wasserhelle, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche monoklinometrische Prismen. Ihre Lösung dreht die Polarisationsebene nach links.



Saurer Äpfelsaurer Kalk.

Rhombische, glänzende, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen, unlöslich in Alkohol. Man erhält dieses Salz durch Auflösen des neu-

tralen Kalksalzes in Salpetersäure. Die aus Wasser sich ausscheidenden Krystalle zeigen niemals hemiëdrische Flächen, wohl aber die aus der Salpetersäure beim Erkalten sich ausscheidenden.

Neutraler
Äpfelsäure-
Kalk.

Neutraler äpfelsaurer Kalk $C_8 \overset{H}{\underset{Ca_2}{H_4 O_6}} \left. \vphantom{C_8 H_4 O_6} \right\} O_4$

Krystallisirt mit 4 Aeq. Krystallwasser in glänzenden grossen Schuppen, mit 2 Aeq. Krystallwasser in weissen körnig-warzigen Massen. Mit Bierhefe und Wasser versetzt, geht dieses Salz bei mittlerer Temperatur in bernsteinsäuren, essigsäuren und buttersäuren Kalk über. Es ist in Wasser löslich.

Äpfel-
säures
Bleioxyd

Äpfelsaures Bleioxyd $C_8 \overset{H}{\underset{Pb_2}{H_4 O_6}} \left. \vphantom{C_8 H_4 O_6} \right\} O_4 + 6 \text{ aq.}$
(neutrales)

Durch Fällung eines äpfelsäuren Salzes mit Bleioxydsalzen erhalten. ein weisser käsiger Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit in concentrisch gruppirte Nadeln verwandelt. In kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leichter löslich. Unter Wasser schmilzt er zu einer pflasterartigen Masse, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Äpfel-
säures
Eisen-
oxyd.

Äpfelsaures Eisenoxyd. Dieses Salz ist im *Extractum Ferri pomatum* der Pharmakopöen enthalten, welches durch Auflösen von reiner Eisenfeile in unreifem Äpfelsafte, Abdampfen der Lösung, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser, und abermaliges Verdunsten bis zur Extractconsistenz dargestellt wird.

Auch einige Methyl- und Aethyläther und Aethersäuren der Äpfelsäure sind dargestellt.

Vorkom-
men.

Vorkommen. Die Äpfelsäure gehört zu den verbreitetsten Säuren des Pflanzenreiches. Von anderen Pflanzensäuren begleitet, findet sie sich in vielen fleischigen Früchten, den Äpfeln, den Vogelbeeren, dem Saft der Schlehen, des Sauerdorns, des Hollunders; sie ist im Hauslauch, in den Zwetschen, Kirschen, Johannis-, Stachel- und Himbeeren und noch in vielen anderen Pflanzen in grösserer oder geringerer Menge enthalten. Ueberall ist sie als meist saures Kali- oder Kalksalz enthalten, je mehr die Frucht ihrer Reife entgegengeht, desto mehr scheint die Säure durch Basen gesättigt zu werden.

Bildung
und Dar-
stellung.

Bildung und Darstellung. Die Äpfelsäure kann auch künstlich dargestellt werden, und zwar aus ihrem natürlich vorkommenden Amide: dem Asparagin (s. unten) durch Behandlung desselben mit salpetriger Säure. Die so künstlich erhaltene Äpfelsäure weicht aber in ihren Eigenschaften von der durch den Lebensprocess erzeugten in mehreren Punkten ab. Die natürlich vorkommende Äpfelsäure lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, ist laevogyr, wie man dies auch wohl auszudrücken pflegt, die künstlich dargestellte ist optisch unwirksam, d. h. sie lenkt nicht ab. Auch Krystallform und Schmelzpunkt

Die Äpfel-
säure ist
aus Aspa-
ragin
künstlich
darstell-
bar.

Die künst-
lich darge-
stellte
Säure und
ihre Salze
sind optisch
un-
wirksam,

der künstlich dargestellten sind verschieden, so wie auch einige Salze der beiden Säuren, namentlich das Ammoniak- und Kalksalz, ein etwas verschiedenes Verhalten zeigen. Die mit künstlicher Säure bereiteten Salze sind ebenfalls optisch unwirksam.

und zeigen auch sonst noch verschiedene Ver-
haltenen.

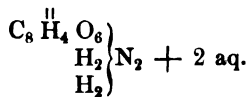
Am einfachsten erhält man die Aepfelsäure aus Vogelbeersaft (*Sorbus aucuparia*), jedoch nur aus dem Saft noch unreifer Beeren: man sättigt denselben nahezu mit Kalkmilch und kocht, wobei sich neutraler äpfelsaurer Kalk abscheidet. Das Kalksalz trägt man in warme verdünnte Salpetersäure ein, bis es gelöst ist, und erhält dann beim Erkalten sauren äpfelsauren Kalk, welchen man durch Füllen mit Bleioxyd in äpfelsaures Bleioxyd verwandelt. Dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt, liefert die Aepfelsäure.

Einfachste Darstellung der Aepfelsäure.

Von dem Radicale Malyl sind mehrere Ammoniak- und Ammoniumoxydderivate dargestellt. Die wichtigeren sind folgende:

Malylamid.

Syn. Malamid, Asparagin.



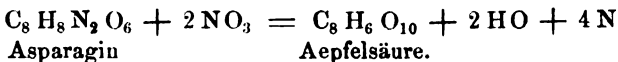
Glänzende, farblose, vierseitige Säulen des rhombischen Systems, löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, unlöslich in Alkohol und Aether. So wie die Amide überhaupt kann es sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen vereinigen.

Asparagin,

Mit Alkalien oder mit Säuren behandelt, verwandelt es sich in Malaminsäure (Asparaginsäure) und Ammoniak.

Durch salpetrige Säure wird es unter Entwicklung von Stickstoff in Aepfelsäure verwandelt:

geht durch salpetrige Säure in Aepfelsäure.



Fermente führen das Asparagin in Bernsteinsäure über. Es lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab.

durch Fermente in Bernsteinsäure über.

Das Asparagin ist in den Keimen der Spargel (*Asparagus officinalis*), in der Althäawurzel, in den Kartoffeln und in grosser Menge namentlich in den Blättern und Stengeln der Wicken fertig gebildet enthalten. Aus Letzteren wird es am leichtesten dargestellt, indem man den ausgepressten und durch Kochen von Albumin befreiten Saft zur Krystallisation eindampft.

Vorkommen und Darstellung.

Das durch Behandlung des Aepfelsäureäthyläthers mit Ammoniak künstlich dargestellte Malamid zeigt eine von dem Asparagin verschiedene Krystallform, und lenkt auch den polarisirten Lichtstrahl weiter nach links ab.

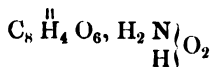
Das künstlich dargestellte zeigt einige Verschiedenheiten.

In den Wicken nimmt das Asparagin mit der Entwicklung der Pflanze stetig ab.

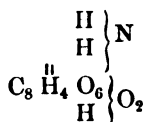
Malylaminsäure.

Syn. Malaminsäure, Asparaginsäure.

Nach der Radleatheorie:



Nach der Typentheorie:

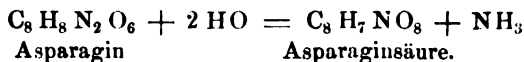


Asparaginsäure.

Seidenglänzende, dünne, in kaltem Wasser und Weingeist schwer lösliche, in siedendem Wasser leicht lösliche rhombische Tafeln. Zersetzt sich beim Erhitzen. In Alkalien gelöst, dreht sie die Polarisationssebene nach links, in Säuren gelöst, nach rechts.

Verbindet sich mit Basen zu den asparaginsäuren Salzen, die ein oder zwei Aequivalente Metall enthalten und krystallisirbar sind. Auch mit einigen Säuren geht sie Verbindungen ein. Durch salpetrige Säure wird sie so wie das Asparagin in Aepfelsäure verwandelt.

Die Asparaginsäure entsteht unter Aufnahme von Wasser und Austritt von Ammoniak bei Behandlung des Asparagins mit Säuren oder mit Alkalien:



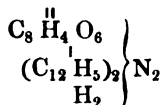
Die durch Erhitzen des äpfelsauren Ammoniaks dargestellte Asparaginsäure ist optisch unwirksam, und gibt mit salpetriger Säure optisch unwirksame Aepfelsäure.

Man erhält die Asparaginsäure auch durch Erhitzen des äpfelsauren Ammoniaks, allein diese Säure zeigt sich bei sonst gleichem Verhalten und gleicher Zusammensetzung optisch unwirksam. Durch salpetrige Säure wird sie in optisch unwirksame Aepfelsäure übergeführt.

Die Asparaginsäure unterscheidet sich von den meisten anderen Aminsäuren dadurch, dass sie nicht so leicht in Ammoniak und die stickstofffreie Säure, deren Radical sie enthält, zerfällt.

Malylphenylamid.

Syn. Malanilid.



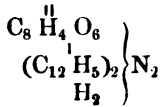
Malanilid

Farblose, bei 175° C. schmelzende Krystallmutter, in Wasser, Alkohol, Aether, Salzsäure, Ammoniak und verdünntem Kali schwer löslich, in Schwefel- und Salpetersäure löslich. In höherer Temperatur wird es zersetzt.

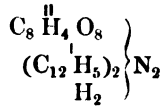
geht beim Kochen mit Kali in Tartranilid über.

Kocht man es mit Kalilauge, so bildet sich neben anderen Zersetzungsproducten Tartranilid, es geht daher das Radical Malyl $\text{C}_8 \text{H}_4 \text{O}_6$

durch Aufnahme von 2 Aeq. O in das Radical der Weinsäure: Tartryl $C_8 H_4 O_8$, über:



Malanilid

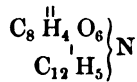


Tartranilid.

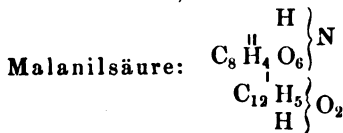
Man erhält das Malanilid durch Erhitzen der Aepfelsäure mit Phenylamin neben

Malylphenylimid.

Syn. Malanil.



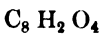
Bei 170° C. schmelzende, sublimirbare, in Wasser lösliche Krystall- Malanil. nadeln. Durch Kochen mit wässerigem Ammoniak verwandelt es sich in malanilsaures Ammoniak, das Ammoniaksalz der



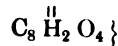
Malaminsäure oder Asparaginsäure, in der 1 Aeq. H durch Phenyl substituirt ist.

F u m a r y l.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

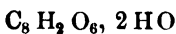


Dieses Radical steht zum Malyl in einer einfachen Beziehung: es enthält 2 Aeq. HO, d. h. H und O weniger, und in der That entsteht seine wichtigste Verbindung, die Fumarsäure, aus der Aepfelsäure durch Wasserverlust beim Erhitzen.

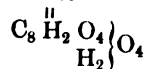
Fumarsäure.

Syn. Flechtensäure, Boletsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Breite gestreifte, sehr sauer schmeckende Prismen, in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, beim Erhitzen auf 200° C. Fumar- säure

verwandelt sich beim Erhitzen in die Isomere Maleinsäure, und diese kann wieder in Fumarsäure übergeführt werden.

verflüchtigt sich die Fumarsäure, ohne vorher zu schmelzen, und verwandelt sich dabei in eine Säure, die zwar gleiche Zusammensetzung, aber andere Eigenschaften zeigt, wie die Fumarsäure, und daher auch einen andern Namen, den Namen Maleinsäure erhalten hat. Diese geht bei 160° C. in Fumarsäureanhydrid über. Wird die Maleinsäure längere Zeit auf 130° C. erhitzt, so geht sie wieder in gewöhnliche Fumarsäure über. Diese beiden Säuren lassen sich also willkürlich ineinander überführen. Die Fumarsäure ist optisch unwirksam. Durch Fermente wird sie in Bernsteinsäure verwandelt.

Fumarsäure Salze.

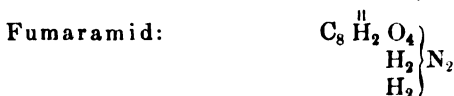
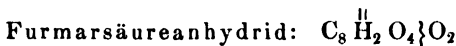
Die Fumarsäure bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Das in Wasser unlösliche neutrale Silbersalz explodirt beim Erhitzen wie Schiesspulver. Wegen der Unlöslichkeit dieses Salzes entsteht auch noch in sehr verdünnten Fumarsäurelösungen durch Silbersalze ein Niederschlag.

Vorkommen und Bildung. Die Fumarsäure ist eine im Pflanzenreiche ziemlich verbreitete Säure. Sie ist nachgewiesen in *Fumaria officinalis* und anderen Fumariaarten, in *Corydalis bulbosa*, in vielen Flechten (daher der Name Flechtensäure) und Pilzen, namentlich den Champignons.

Künstlich erhält man sie durch Erhitzen der Aepfelsäure auf 150° C.

Künstlich erhält man sie durch Erhitzen der Aepfelsäure auf 150° C.

Von sonstigen Verbindungen des Fumaryls sind dargestellt:



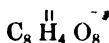
und



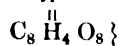
Sie bieten kein weiteres Interesse dar.

T a r t r y l.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

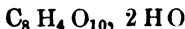


Diese Atomgruppe nimmt man als Radical in einer der praktisch-wichtigsten organischen Säuren: der Weinsäure, und in mehreren Derivaten derselben an.

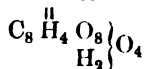
Tartrylsäure.

Syn. Weinsäure, Weinsteinsäure, *Acidum tartaricum* (off.).

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Grosse farblose, durchsichtige Krystalle des monoklinometrischen Systems, zuweilen mit hemiädrischen Flächen. Dieselben sind in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Beim Erwärmen werden die Krystalle der Weinsäure elektrisch, und zwar findet sich an den entgegengesetzten Flächen entgegengesetzte Electricität.

Wein-
säure.

Die wässerige Lösung der Weinsäure schmeckt angenehm sauer, und zersetzt sich an der Luft allmählich unter Schimmelbildung. Den polarisirten Lichtstrahl lenkt sie nach rechts ab.

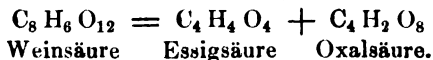
Ihre wässe-
rige Lö-
sung zer-
setzt sich
an der
Luft unter
Schimmel-
bildung.

Zwischen 170° und 180°C. schmilzt die Weinsäure, und erleidet bei weiterem Erhitzen eine Reihe von Veränderungen. An der Luft rasch erhitzt, verbrennt sie unter Verbreitung des Geruchs nach gebranntem Zucker.

Beim Erhitzen verwandelt sich die Weinsäure erst in die isomere Metaweinsäure, welche eine gummiähnliche zerfliessliche Masse darstellt, bei fortgesetztem Erhitzen bildet sich Iso-weinsäure, deren neutrale Salze den sauren weinsäuren Salzen isomer sind, aber nicht krystallisiren, und endlich Weinsäureanhydrid. Bei noch höherer Hitze zersetzt sich auch das Letztere und es entstehen Pyroweinsäure und Pyrotraubensäure. Mit Ausnahme dieser Endproducte werden alle vorhergehenden Säuren beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wieder in Weinsäure zurückverwandelt.

Verände-
rungen
der Wein-
säure in
der Hitze:
Meta-
weinsäure,
Iso-wein-
säure,
Wein-
säurean-
hydrid,
Pyrowein-
und Trau-
bensäure.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Weinsäure geradeauf in Essigsäure und Oxalsäure:



Die Weinsäure ist eine der stärksten organischen Säuren.

Vorkommen. Die Weinsäure gehört zu den im Pflanzenreiche verbreiteteren organischen Säuren, und zwar findet sie sich theils im freien Zustande, theils in der Form saurer weinsäurer Salze, namentlich des Kali- und Kalksalzes im Traubensaft, reichlicher im unreifen als im reifen, in den unreifen Vogelbeeren, den Tamarinden, den Ananas, Gurken, manchen Knollen und Wurzeln u. a. m.

Vorkom-
men in der
Natur.

Sie wird immer aus dem Wein, in dem sie natürlich auch enthalten ist, dargestellt, wenn es sich um eine vortheilhafte Gewinnung derselben handelt, und zwar aus dem Weinstein, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Darstellung. Der Weinstein, saures weinsäures Kali wird mit kohlen-saurem Kalk gekocht, wobei sich unlöslicher weinsäurer Kalk und neutrales weinsäures Kali bilden. Die Lösung des letzteren versetzt man

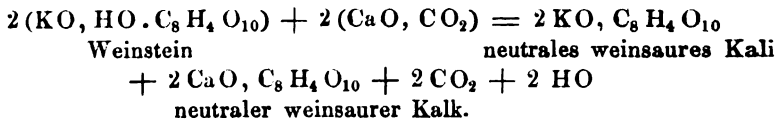
Darstel-
lung.

mit Chlorcalcium, wobei sich ebenfalls weinsaurer Kalk abscheidet. Die vereinigten Niederschläge von weinsaurem Kalk werden durch Digestion mit der zur vollständigen Zersetzung hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt, der sich abscheidende Gyps wird abfiltrirt, und das freie Weinsäure enthaltende Filtrat durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht.

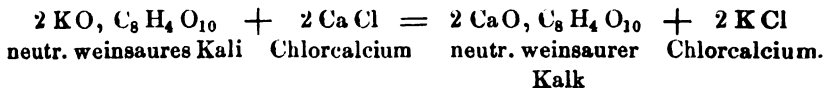
Theorie
der Dar-
stellung.

Die Theorie des Vorganges erläutern nachstehende Formelgleichungen:

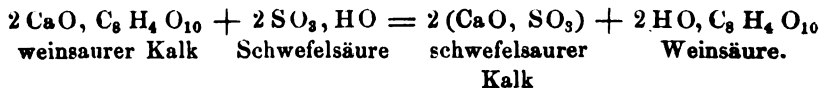
I.



II.



III.



Weinsäure bildet sich auch bei der Behandlung von Milchzucker mit Salpetersäure behufs der Darstellung der Schleimsäure (s. d.). Wenn man die Mutterlauge von der Darstellung von Schleimsäure aus Milchzucker mit Salpetersäure zur Hälfte mit Kali neutralisirt und sich selbst überlässt, so gerinnt sie zu einer weissen krystallinischen Masse, welche saures weinsaures Kali ist.

Anwen-
dung der
Wein-
säure.

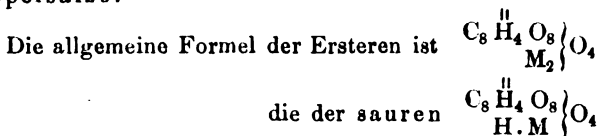
Die Weinsäure wird in der Technik und in der Pharmacie mehrfach angewendet. Sie dient in letzterer Beziehung namentlich zur Bereitung säuerlicher Getränke, der Brauselimonade, der Sationen und der Brausepulver.

Wein-
saure
Salze

Weinsaure Salze.

Die weinsauren Salze sind vom theoretischen wie vom praktischen Gesichtspunkte aus mehrfach interessant.

Die Salze, welche die Weinsäure bildet, sind neutrale, saure und Doppelsalze:

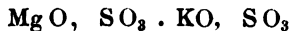


Theoretische
Er-
örterun-
gen.

Die der Doppelsalze dagegen ist keine solche, wie sie den anorganischen Doppelsalzen gewöhnlich gegeben wird, sondern nach der Ausdrucksweise der organischen Chemie und der Radicaltheorie sind die weinsauren Doppelsalze neutrale weinsaure Salze, in welchen die zwei basi-

schen Wasseräquivalente durch zwei verschiedene Metalloxyde vertreten sind. Nach der Typentheorie sind in dem Molekül der Weinsäure in den Doppelsalzen die beiden typischen Wasserstoffäquivalente durch zwei verschiedene Metalle vertreten. Beispiele werden den Unterschied zwischen anorganischen Doppelsalzen wie sie gewöhnlich geschrieben werden, und zwischen den Doppelsalzen der Weinsäure nach der Radical- oder Typentheorie geschrieben, klar machen.

Die schwefelsaure Kali-Magnesia wird als eine Verbindung von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurer Bittererde betrachtet, und demgemäss geschrieben:

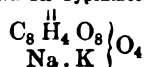


Das weinsaure Natron-Kali dagegen ist:

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

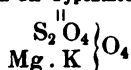


Verdoppelt man freilich die Formel der Schwefelsäure und schreibt sie $S_2 O_8$, dann fällt der Unterschied weg, denn dann ist das schwefelsaure Bittererde-Kali:

Nach der Radicaltheorie:



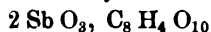
Nach der Typentheorie:



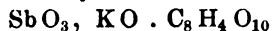
Eine eigenthümliche Schwierigkeit macht die Deutung der Salze der Weinsäure und organischer Säuren überhaupt mit Basen, welche mehr wie ein Aequivalent Sauerstoff enthalten, nach typischer Anschauung.

Nach der typischen Anschauung im Allgemeinen sind Salze Säuren, in welchen der typische Wasserstoff durch Metalle vertreten ist. Die typische Schreibweise der Formeln von Salzen mit Sesquioxyden und ähnlichen verlangt aber anzunehmen, dass der Wasserstoff unter Umständen nicht nur durch Metalle, sondern auch durch Oxyde vertreten werden kann. Beispiele werden dies anschaulich machen:

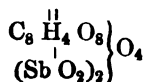
Das weinsaure Antimonoxyd schreibt die Radicaltheorie:



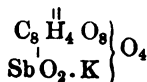
Das weinsaure Antimonoxyd-Kali oder den Brechweinstein:



Die Typentheorie muss aber die Existenz eines Radicals: des Antimonyls SbO_2 annehmen, um diese Verbindungen in typischen Formeln auszudrücken:



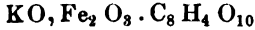
Weinsaures Antimonoxyd



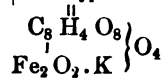
Weinsaures Antimonoxyd-Kali.

Das weinsaure Eisenoxyd- Kali schreiben Radical- und Typentheorie:

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



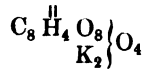
Diese Erörterungen haben einerseits den Zweck, den Weg zum Verständniss der unten gebrauchten Formeln zu ebnen, die unvermittelt gegeben, den Anfänger verwirrend erscheinen müssten, und anderseits sollen sie zeigen, dass bei allen ihren sonstigen Vorzügen die Typentheorie gegenwärtig, mehr um die Consequenz im Ganzen einigermaassen zu retten, in gewissen Fällen von der Consequenz im Einzelnen abzugehen genöthigt ist.

Die weinsauren Salze sind zum grossen Theil krystallisirbar. Leicht löslich in Wasser sind nur die neutralen Salze der Alkalien; in Natron- oder Kalilauge lösen sich meistens auch die in Wasser unlöslichen auf. Ihre verdünnten wässerigen Lösungen sind zum Schimmeln geneigt. Wie die freie Weinsäure, so lenken auch die wässerigen Lösungen der weinsauren Salze die Polarisationssebene des Lichtes nach rechts ab. Bei der trockenen Destillation geben die weinsauren Salze ähnliche Producte wie die freie Weinsäure.

Von den weinsauren Salzen heben wir nachstehende hervor, die mehr oder weniger ausgedehnte ärztliche Anwendung finden:

Neutrales
weinsaures
Kali.

Neutrales weinsaures Kali.

Kali tartaricum. Tartarus tartarisatus.

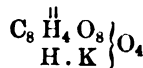
Krystallisirt in wasserhellen Säulen des monoklinometrischen Systems, die hemiëdrisch ausgebildet sind; dieselben schmecken bitterlich-salzig, lösen sich in Wasser leicht, in Weingeist schwieriger auf. Alle Säuren, und namentlich Weinsäure, scheiden aus der Lösung des Salzes saures weinsaures Kali ab, daher man das Salz zweckmässig zur Entsäuerung der Weine anwendet.

Auch als Arzneimittel wird es gebraucht.

Man erhält dieses Salz durch Neutralisation des sauren weinsauren Kali's mit kohlenurem Kali.

Saures
weinsaures
Kali
(Weinstein).

Saures weinsaures Kali. Weinstein.

*Kali bitartaricum. Tartarus depuratus.**Cremor Tartari.*

Harte, weisse, halbdurchsichtige, angenehm säuerlich schmeckende, monoklinometrische Krystalle; nur schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Auf der Schwerlöslichkeit dieses Salzes beruht es, dass wenn man zur Auflösung eines Kalisalzes, wenn dieselbe nicht zu verdünnt ist, Weinsäure setzt, sich sogleich, oder nach einiger Zeit, rascher beim Schütteln, ein weisser krystallinischer Niederschlag von saurem weinsaurem Kali bildet, dessen Entstehung für Kalisalze charakteristisch ist, und in der analytischen Chemie

zur Erkennung der Kalisalze dient. Beim Erhitzen verbrennt der Weinstein mit dem Geruche nach verbranntem Zucker und Hinterlassung einer Kohle, aus der Wasser reines kohlen-saures Kali auszieht. Hierauf beruht eine Darstellung reinen kohlen-sauren Kali's (*Kali carbonicum e Tartaro*). Der schwarze Fluss, ein Reductionsmittel der Metallurgen, ist verkohlter Weinstein: ein Gemenge von Kohle und kohlen-saurem Kali. Der weisse Fluss, ebenfalls ein Reductionsmittel, wird durch Verbrennung des Weinstein's unter Zusatz von Salpeter erhalten, und ist im Wesentlichen kohlen-saures Kali. Der Weinstein findet auch als Arzneimittel Anwendung.

Schwarzer und weisser Fluss.

Vorkommen und Darstellung. Das saure weinsäure Kali ist ein Bestandtheil vieler säuerlichen Früchte und Pflanzensäfte, insbesondere aber des Traubensaftes, aus welchem es in den Wein übergeht, und hier sich in dem Maasse, als beim Lagern desselben der Alkoholgehalt zunimmt, in Gestalt brauner Krusten an der Innenseite der Weinfässer absetzt. Dies ist der rohe Weinstein, der als solcher in den Handel gebracht, und in den Gewerben vielfach verwendet wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wird daraus der reine Weinstein gewonnen.

Vorkommen und Darstellung des Weinstein's.

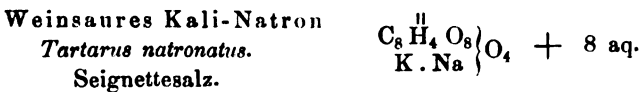


Neutraler weinsaurer Kalk.

Weinsäure gibt mit Chlorcalcium und Kalkwasser einen krystallinischen Niederschlag von neutralem weinsäurem Kalk, der in Wasser kaum, in Säuren aber leicht löslich ist. Auch in Salmiak ist er löslich, nach einigem Stehen der Lösung scheidet er sich wieder zum Theil aus. In kalter Kalilauge ist der weinsäure Kalk ebenfalls leicht löslich, kocht man aber die Lösung, so scheidet sich der weinsäure Kalk als eine gallertige Masse aus. Dieses Verhalten des Kalksalzes ist charakteristisch für die Weinsäure, und dient zur Unterscheidung derselben von anderen organischen Säuren.

Weinsäure Doppelsalze.

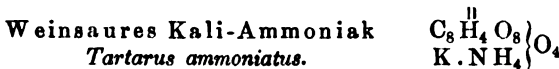
Weinsäure Doppelsalze.



Grosse, schöne, wasserhelle, wohlausgebildete, rhombische hemiëdrisch ausgebildete Säulen von bitterlich-salzigem Geschmack und sehr leicht in Wasser löslich.

Weinsäures Kali-Natron (Seignettesalz).

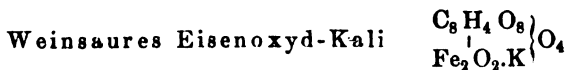
Wird durch Neutralisation des Weinstein's mit kohlen-saurem Natron erhalten, und findet in der Medicin Anwendung.



Weinsäures Kali-Ammoniak.

Grosse monoklinometrische, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die an der Luft Ammoniak verlieren.

Weinsaures Eisenoxyd-Kali.



Glänzende schwarzbraune, bei durchfallendem Lichte rubinrothe Schuppen. Die Lösung des Salzes zersetzt sich beim Kochen. Wird durch Digestion von Eisenoxydhydrat mit Weinstein und Wasser dargestellt.

Das unter dem Namen: *Ferro-Kali tartaricum*, *Globuli martiales*, *Tartarus ferratus* oder *chalybeatus* bekannte pharmaceutische Präparat enthält als wesentlichen Bestandtheil diese Verbindung.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein).



Farblose, glänzende, zuweilen (fabrikmässig dargestellt) sehr grosse rhombische Octaëder, die an der Luft allmählich ihr Krystallwasser verlieren, undurchsichtig werden und zu einem weissen Pulver zerfallen. Die Krystalle lösen sich in 15 Thln. kaltem und in 2 Thln. kochendem Wasser. Die Lösung besitzt einen metallisch-ekelhaften Geschmack und wirkt brechenregend. Baryt-, Strontian-, Kalk-, Blei- und Silbersalze fallen Doppelsalze, in welchen das Kalium durch Baryum, Strontium u. s. w. ersetzt ist.

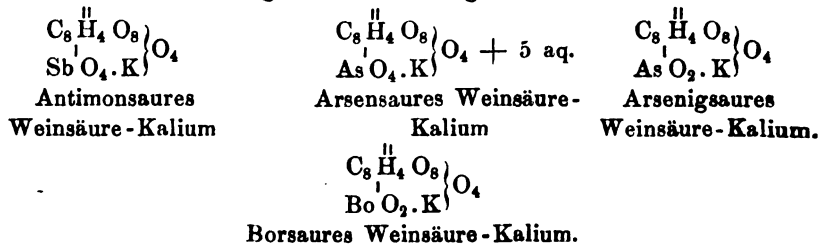
Bei 100°C. verlieren die Krystalle des Brechweinsteins 1 Aeq. Wasser, bei 200°C. aber noch weitere 2 Aequivalente, wobei demnach eine Zersetzung des Salzes selbst stattfindet. Bei dem Auflösen in Wasser erhält man aber wieder unveränderten Brechweinstein.

In grösseren Gaben ist der Brechweinstein ein heftiges Gift; in kleineren stellt er ein sehr häufig angewandtes Arzneimittel (je nach der Dosis *Emeticum* oder *Diaphoreticum*) dar.

Der Brechweinstein wird durch Kochen des gereinigten Weinstein mit Antimonoxyd dargestellt.

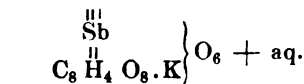
Verbindungen des Weinstein mit Antimon-, Arsen-, Arseniger Säure und Borsäure.

Wenn man Antimonsäure, Arsensäure, Arsenige Säure und Borsäure auf Weinstein einwirken lässt, so erhält man unter geeigneten Bedingungen krystallisirbare Verbindungen, in welchen man Radicale annehmen muss, die Oxyde des Antimons, Arsens und Bors darstellen, welche aber weniger Sauerstoff enthalten, wie die entsprechenden Säuren. Diese Verbindungen würden dann geschrieben:

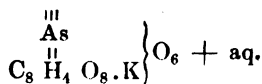


Nach einer anderen Ansicht wären diese merkwürdigen Verbindun-

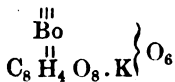
gen vom Typus Wasser tertiäre Form abzuleiten und würden dann inclusive des Brechweinsteins geschrieben:



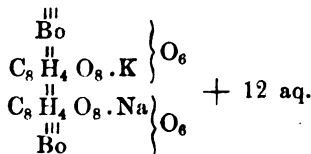
Weinsaures Antimonoxyd-Kali
(Brechweinstein)



Arsenignsaurer Weinsäure-Kalium.



Borsaures Weinsäure-Kalium

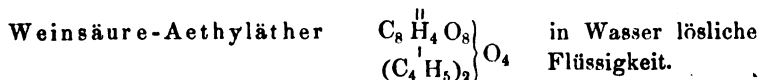
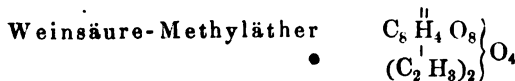


Die beiden letzteren Verbindungen sind je nach seiner Bereitung im Boraxweinstein, *Tartarus boraxatus*, *Cremor Tartari solubilis*, enthalten, einem pharmaceutischen Präparat, welches man durch Eindampfen der gemischten Lösungen von Borax und Weinstein erhält.

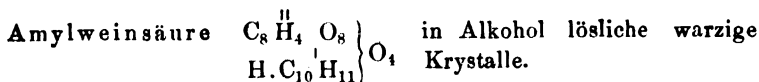
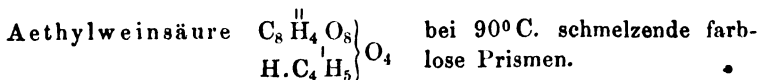
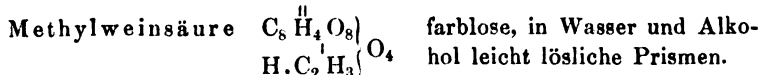
Aether und Aethersäuren des Tartryls.

Aether
und
Aether-
säuren
der Wein-
säure.

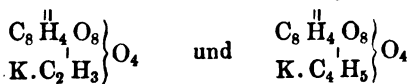
Es sind dargestellt:



Ferner von Aethersäuren:



Man kennt endlich noch die Verbindungen:

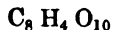


Weinsäure-Methylkalium Weinsäure-Aethylkalium.

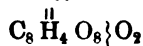
Alle diese Körper sind im Allgemeinen wenig studirt, und haben kein besonderes praktisches Interesse.

Weinsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

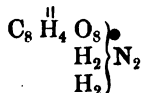
Wein-
säure-
anhydrid.

Ist in einer löslichen und einer unlöslichen Modification bekannt. In Ersterer stellt es zerfließliche, gelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle dar, beim Kochen mit Wasser gehen sie zuerst in Metaweinsäure, dann in gewöhnliche Weinsäure über.

Die unlösliche Modification ist ein in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher Körper, welcher keine saure Reaction zeigt, und bei längerem Kochen mit Wasser wieder in Weinsäure übergeführt wird. Nur die letztere Modification, die sich beim raschen Erhitzen der Weinsäure zuerst über freiem Feuer, und dann bis zu 150° C. im Oelbade bildet, kann als wirkliches Anhydrid gelten; denn die lösliche Modification hat den Charakter einer Säure und bildet mit Basen Salze. Sie bildet sich bei der trockenen Destillation der Weinsäure bei starker Hitze und wurde auch wohl Tartrylsäure genannt.

Andere Verbindungen des Tartryls sind:

Tartramid.



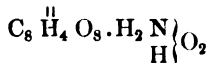
Tartramid.

Prachtvolle glänzende rhombische Krystalle, in Wasser löslich, und aus einer mit etwas Ammoniak versetzten Lösung in Krystallen anschliessend, die hemiëdrische Flächen zeigen. Das Tartramid geht mit dem Malamid eine Doppelverbindung ein.

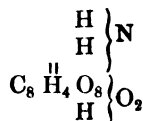
Das Tartramid bildet sich bei längerer Einwirkung von Ammoniak auf Weinsäure-Aethyläther.

Tartraminsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

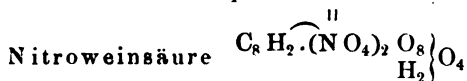
Tartra-
minsäure.

Aus dem Kalksalz abgeschieden erscheint die Tartraminsäure in sehr schönen rhombischen Krystallen mit hemiëdrischen Flächen.

Man erhält das Ammoniaksalz der Säure, indem man Ammoniakgas über Weinsäureanhydrid leitet, das mit Alkohol befeuchtet ist. Aus

dem Ammoniaksalz werden durch Doppelzersetzung die übrigen Salze dargestellt.

Auch ein Tartranil (Tartrylphenylimid) $C_8 H_4 O_8$
 $C_{12} H_5$ } N ist dargestellt. Von Substitutionsproducten ist zu erwähnen die Tartranil



die durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Weinsäure dargestellt wird, lange Nadeln darstellt, aber sehr unbeständig ist, und schon in wässriger Lösung, sich selbst überlassen, unter Freiwerden von Stickoxyd und Kohlensäure in eine neue Säure die Tartronsäure $C_8 H_4 O_{10}$ übergeht, die grosse Krystalle bildet, und mit Basen Salze bildet. Beim Erhitzen auf $180^\circ C$. verwandelt sie sich in Glycolsäureanhydrid oder Glycolid. Nitroweinsäure. Tartronsäure.

Traubensäure.

Syn. Paraweinsäure, *Acidum paratartricum*, *Acidum uvicum*, Vogesensäure.

Diese mit der Weinsäure isomere und auch sonst zu ihr in sehr naher Beziehung stehende Säure wurde einigemal bei der fabrikmässigen Darstellung der Weinsäure aus gewissen Sorten rohen namentlich italienischen Weinstein gewonnen, ist aber in geringer Menge in den meisten rohen Weinsteinarten enthalten. Traubensäure.

Die Traubensäure bildet rhombische Krystalle des triklinometrischen Systems, und hält dann 2 Aeq. Krystallwasser, die sie beim Erhitzen auf $100^\circ C$. verliert. Von der Weinsäure unterscheidet sie sich vorzugsweise durch eine geringere Löslichkeit in kaltem Wasser, dadurch, dass ihre wässrige Lösung optisch unwirksam ist, sonach kein Drehungsvermögen für den polarisirten Lichtstrahl besitzt, und dass sie durch Kalksalze gefällt wird, während freie Weinsäure Kalksalze nicht fällt. Der traubensaure Kalk ist in Salmiak unlöslich. In höherer Temperatur verhält sich die Traubensäure ganz ähnlich der Weinsäure, und auch ihre Salze zeigen mit den weinsäuren Salzen die vollkommenste Uebereinstimmung. Sie lassen sich von den weinsäuren Salzen nur dadurch unterscheiden, dass ihre Lösungen optisch unwirksam sind, und ihre Krystalle nie hemiëdrisch ausgebildete Flächen zeigen. Die Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsäure dadurch, dass sie in Wasser schwieriger löslich, optisch unwirksam ist, und dass sie Kalksalze fällt.

Das Studium der optischen Eigenschaften organischer Körper und der krystallonomischen Verhältnisse hat bei der Traubensäure zu sehr merkwürdigen Entdeckungen geführt, die nicht nur auf die Natur der Traubensäure selbst helles Licht werfen, sondern denen ein allgemeines Gesetz des polaren Zustandes, oder besser der polaren Ausgleichung der Körper zu Grunde zu liegen scheint, welches zwar noch verschleiert ist, aber vielleicht auch in den allotropischen Zuständen der Elemente seinen Ausdruck findet.

Zerlegung
 der Traubensäure
 in Weinsäure und
 Antiweinsäure.

Die Traubensäure lässt sich nämlich in gewöhnliche Weinsäure und in eine Säure zerlegen, welche nicht nur allein dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die Weinsäure und Traubensäure, sondern sich von der Weinsäure auch durch die chemischen Eigenschaften und die Zusammensetzung ihrer Salze, durch ihre Löslichkeit, ihr specifisches Gewicht, ihr Verhalten in der Hitze und gegen andere Reagentien nicht im geringsten unterscheidet.

Merkwürdige
 Gegensätze
 der Weinsäure
 und Antiweinsäure.

Die Weinsäure und diese andere Säure, ihre Zwillingschwester, die wir Antiweinsäure nennen, zeigen nachstehende Differenzen: Beide Säuren und ihre Salze krystallisiren in denselben Krystallformen mit hemiëdrisch ausgebildeten Endflächen, und zwar in der Art, dass bei der Weinsäure gerade diejenigen Flächen fehlen, welche bei der Antiweinsäure ausgebildet sind, und umgekehrt, so dass die einen Krystalle genau das Spiegelbild der anderen sind. Die wässrige Lösung der Weinsäure dreht die Polarisationsebene des Lichtes, wie oben erwähnt wurde, nach rechts, die Lösung der Antiweinsäure dreht sie nach links, und zwar genau ebenso stark nach links, wie die Weinsäure nach rechts.

Bringen wir endlich Weinsäure und Antiweinsäure, oder ihre Salze in wässriger Lösung zusammen, so verwandeln sie sich wieder zu Traubensäure oder traubensauren Salzen.

Man kann demnach dieses Verhältniss so auffassen, dass man die Traubensäure als eine Verbindung bezeichnet, in der die polaren Eigenschaften der Weinsäure und Antiweinsäure ausgeglichen sind. Man kann sagen, die Weinsäure sei positive, die Antiweinsäure negative, und die Traubensäure inactive Weinsäure, entstanden aus der Vereinigung der beiden entgegengesetzt activen Modalitäten.

Diese merkwürdigen Beziehungen der Traubensäure hat man zunächst bei der Untersuchung des traubensauren Ammoniak-Natrons erkannt. Dieses Salz zerfällt nämlich beim Abdampfen in die Salze der Weinsäure und Antiweinsäure, und demnach in zwei Arten von Krystallen, von denen die einen genau das Spiegelbild der anderen sind, von denen die einen gewöhnliche Weinsäure, die anderen dagegen Antiweinsäure enthalten, und von denen endlich die einen die Polarisationsebene nach rechts, und die anderen nach links ablenken.

Die Traubensäure kann auch künstlich dargestellt werden, und zwar aus dem weinsauren Cinchonin. Wird dieses Salz nämlich bis zu einem gewissen Grade erhitzt, so verwandelt sich ein Theil der Weinsäure in Antiweinsäure, so dass man aus dem erhitzten Salz Traubensäure gewinnen kann. Auch beim Erwärmen des Weinsäureäthers geht eine ähnliche Veränderung vor sich.

Pyrotraubensäure.

Bei der trockenen Destillation der Traubensäure oder der Weinsäure bildet sich unter anderen Producten Pyrotraubensäure $C_6H_4O_6$, eine der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die sich aber bei weiterem Erhitzen theilweise weiter zersetzt. Sie zerfällt nämlich dabei in Pyro-

weinsäure und Kohlensäure. Die Säure ist einbasisch und bildet Salze, die ohne Anwendung von Wärme dargestellt, krystallisirt erhalten werden, beim Abdampfen in der Wärme dagegen als amorphe gummiartige Massen zurückbleiben.

K r o k o n y l.

Nach der Radicaltheorie:



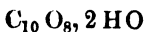
Nach der Typentheorie:



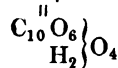
Ist das hypothetische Radical der

Krokonsäure

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



einer bei der Bereitung des Kaliums aus kohlenurem Kali und Kohle sich bildenden Säure, die aus dem schwarzen Rückstande von der Kaliumbereitung, der die Kalisalze noch zweier anderer organischer Säuren, der Rhodizonsäure und Oxalsäure, enthält, dargestellt wird, und rothgelbe in Wasser und Alkohol lösliche Prismen darstellt. Krokonsäure.

Die Krokonsäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure. Dieselben sind krystallisirbar und von ausgezeichneter gelber oder hyacinthrother Farbe.

Das neutrale krokonsaure Kupfer stellt im reflectirten Lichte blaue, im durchfallenden braungelbe rhombische Prismen dar.

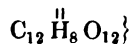
Sonstige Verbindungen des Radicals sind nicht bekannt.

M u c y l.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

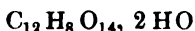


Das Radical der

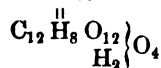
Schleimsäure.

Syn. Mucinsäure.

Nach der Radicaltheorie:

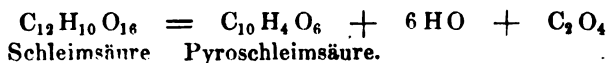


Nach der Typentheorie:



Weisse, sich sandig anfühlende mikroskopische Krystalle, schwer Schleimsäure.

löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, unlöslich in Alkohol. Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in Kohlensäure und Oxalsäure, schmelzendes Kalihydrat in Essigsäure und Oxalsäure, der trockenen Destillation unterworfen, geht sie in Pyroschleimsäure $C_{10}H_4O_6$ und Kohlensäure über.



Die bis nun dargestellten schleimsauren Salze sind meist neutrale, sie lösen sich nicht oder nur schwierig in Wasser.

Auch eirige Aether und Aethersäuren der Schleimsäure hat man dargestellt. Sie bieten kein besonderes Interesse dar.

Die Schleimsäure ist in der Natur fertig gebildet nicht nachgewiesen, sie bildet sich beim Kochen des Milchzuckers, Gummi's und Pflanzenschleims (daher der Name) mit Salpetersäure, wobei nebenbei Weinsäure gebildet wird. Vergl. S. 434.

Von sonstigen Verbindungen des Mucyls ist nur das Amid dargestellt.

Zucker
säure.

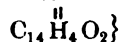
Mit der Schleimsäure isomer ist die durch Oxydation des Zuckers und Mannits mit verdünnter Salpetersäure sich bildende Zuckersäure, eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche zerfliessliche Masse, die mit Basen zwei Reihen von Salzen bildet, neutrale und saure, und daher zweibasisch ist. Gegen schmelzendes Kalihydrat und andere Oxydationsmittel verhält sie sich wie die Schleimsäure.

S a l i c y l .

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

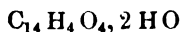


Dieses zweibasische Radical nimmt man gegenwärtig so ziemlich allgemein in der früher für einbasisch gehaltenen Salicylsäure und ihren Derivaten an. Wir werden weiter unten die Gründe erörtern, die für die zweibasische Natur der Salicylsäure und für das Radical $C_{14}H_4O_2$ sprechen, gegenüber der älteren Annahme des Radicals $C_{14}H_6O_4$, in der einbasisch gehaltenen Säure.

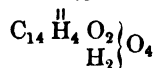
Salicylsäure.

Syn. Spirsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

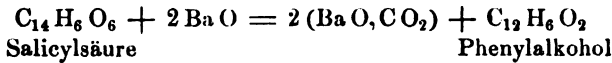


Salicyl-
säure

Die Salicylsäure krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen, die bei 158° C. schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leicht in heissem Wasser, Alkohol und

Aether. Die Lösungen reagiren sauer, und treiben die Kohlensäure aus den kohlensauern Salzen aus.

Bei der trockenen Destillation mit überschüssigem Kalk oder Baryt wird sie in Kohlensäure und Phenylalkohol zerlegt:



Mit Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäureanhydrid liefert sie mehrere Derivate.

Im Organismus verwandelt sie sich unter Aufnahme der Elemente des Glycocolls in Salicylursäure, verhält sich demnach hierin der Benzoësäure analog.

geht im Organismus in Salicylursäure über.
Vorkommen und Bildung.

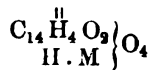
Vorkommen. Die Salicylsäure ist in den Blüten der *Spiraea ulmaria* enthalten; als natürlich vorkommende Aethersäure, nämlich als Methylsalicylsäure, ein Hauptbestandtheil eines ätherischen Oeles: des Wintergrünöls (*winter-green-oil*) oder Gaultheriaöls, von dem weiter unten die Rede sein wird. Die Salicylsäure lässt sich aber ausserdem auf mehrfache Weise künstlich erzeugen, durch Oxydation des Salicins und der salicyligen Säure, durch Schmelzen von Cumarin und Indigo mit Kalihydrat, durch Erhitzen des benzoësauren Kupferoxyds u. dgl. m.

Darstellung. Die bequemste Art der Darstellung der Salicylsäure besteht darin, Gaultheriaöl mit starker Kalilauge zu destilliren. Es geht Methylalkohol über, und salicylsaures Kali bleibt im Rückstaude, woraus durch Salzsäure die Salicylsäure ausgeschieden und dann durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

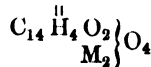
Salicylsaure Salze.

Salicylsaure Salze.

Die Salicylsäure bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure. Die sauren Salze, welche man früher allein kannte und für neutrale hielt, betrachtet man nun nach der allgemeinen Formel:



zusammengesetzt, während die Formel der wirklich neutralen nun dargestellten:



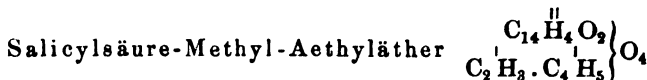
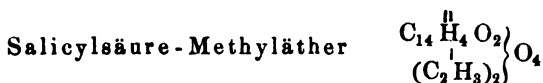
ist.

Die sauren salicylsauren Salze erhält man, indem man Salicylsäure mit den betreffenden kohlensauren Metalloxyden kocht. Sie sind krystallisirbar und meist leicht löslich. Die neutralen Salze der alkalischen Erden erhält man, indem man die Lösungen der sauren Salze mit den freien Basen sättigt. Sie reagiren alkalisch, sind meist schwer löslich, und werden durch Kohlensäure in saure Salze verwandelt.

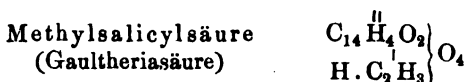
Die Lösungen der salicylsauren Salze und die Salicylsäure selbst geben mit Eisenoxydsalzen eine tief violette Färbung.

Auch von Aether und Aethersäuren des Salicyls sind mehrere dargestellt, so der

Aether
und
Aether-
säuren
des Sal-
icyls.



und andere Aether und Aethersäuren mehr. Besonderes Interesse gewährt aber die natürlich vorkommende



Methylsalicylsäure.

Gaultheriaöl.

Dieselbe ist nämlich der Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles einer auf New-Jersey vorkommenden Pflanze aus der Familie der Ericaceen, der *Gaultheria procumbens*, deren sämtliche Organe, namentlich aber die Blüten, dieses Oel enthalten, welches neben einer geringen Menge eines sauerstofffreien Körpers: des Gaultherilens $C_{20}H_{16}$, aus Methylsalicylsäure besteht. Auch durch Destillation des Krautes und der Blüten von *Monotropa hypopitys* mit Wasser kann dieses Oel gewonnen werden, ebenso aus der Rinde von *Betula lenta*, worin es aber nicht fertig gebildet zu sein, sondern erst durch eine Art Gährung erzeugt zu werden scheint. Das von dem sauerstofffreien Oele befreite Gaultheriaöl (Wintergrünöl, *winter-green-oil*), oder die Methylsalicylsäure hat folgende Eigenschaften: Oeliges, ausserordentlich lieblich riechendes Liquidum, von 1,18 specif. Gew. und 232° C. Siedepunkt, wenig löslich in Wasser, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenoxydsalzen die den salicylsauren Salzen eigenthümlich tief violette Färbung. Mit kaustischem Kali erhitzt, wird es in überdestillirenden Methylalkohol und in salicylsaures Kali zerlegt, welches im Rückstande bleibt. Es beruht hierauf eine Methode der Darstellung reinen Methylalkohols einerseits, und andererseits der Salicylsäure.

Das Gaultheriaöl kann auch künstlich dargestellt werden

Die Methylsalicylsäure kann auch künstlich dargestellt werden, und zwar durch Destillation eines Gemenges von Salicylsäure, Methylalkohol und Schwefelsäure. Die so dargestellte Methylsalicylsäure ist mit dem gereinigten Gaultheriaöl vollkommen identisch.

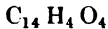
Der freie typische Wasserstoff in der Methylsalicylsäure kann durch Metalle und Alkoholradiale substituirt werden. Die Salze sind kristallisirbar.

und findet in der Parfümerie Anwendung.

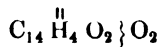
Das Gaultheriaöl findet in der Parfümerie Anwendung, und kommt unter diesem Namen, oder als *winter-green-oil* in den Handel.

Salicylsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

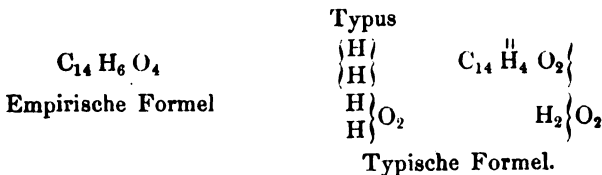


Weisses, in Wasser und Aether unlösliches, in kochendem Alkohol wenig lösliches Pulver. Von kochendem Ammoniak und von Kalilauge wird es rasch in Salicylsäure verwandelt, die sich mit der angewandten Base verbindet. Salicylsäureanhydrid.

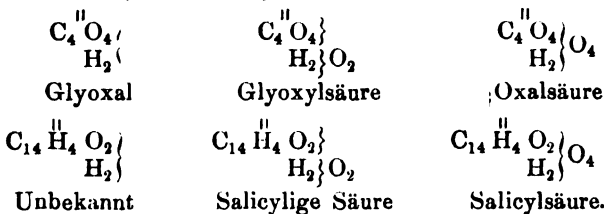
Man erhält das Salicylsäureanhydrid durch Behandlung von salicylsaurem Natron mit Phosphoroxychlorid, und Kochen des erhaltenen Productes mit Alkohol, wobei das Anhydrid zurückbleibt.

Salicylige Säure.

Syn. Salicylaldehyd, Spirige Säure, Halbaldehyd der Salicylsäure, Spiraeaöl.



Nach dieser Formel steht die salicylige Säure zur Salicylsäure in einem ähnlichen Verhältniss, wie die Glyoxylsäure zur Oxalsäure; wie Erstere als das Halbaldehyd der Oxalsäure zu betrachten ist, und zwischen dem eigenthümlichen Aldehyd, dem Glyoxal und der Oxalsäure steht, so steht die salicylige Säure zwischen dem noch unbekanntem eigentlichen Aldehyd des Salicyls und der Salicylsäure: Salicylige Säure.

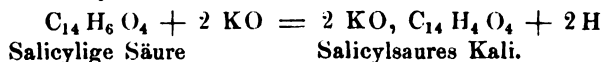


Mit den Charakteren eines Halbaldehyds, d. h. einer Verbindung, die halb Aldehyd und halb Säure ist, stimmen auch die Eigenschaften der salicyligen Säure überein. Eigenschaften.

Die salicylige Säure ist ein farbloses, an der Luft sehr bald sich röthlich färbendes, öliges Liquidum von angenehm aromatischem Geruch, der einigermassen an den des Bittermandelöls erinnert. Ihr Geschmack ist brennend, bei -20° C. wird sie fest, und bei 196,5° C. siedet sie. Bei 13,5° C. wurde ihr specifisches Gewicht = 1,173 gefunden. In Wasser ist die salicylige Säure ziemlich schwer löslich, in Alkohol und

Aether dagegen löst sie sich in allen Verhältnissen. Ihre Lösungen röthen Lackmus anfänglich, bleichen aber alsbald den Farbstoff.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat geht sie unter Entwicklung von Wasserstoff in Salicylsäure über:



Mit Aetzbaryt erhitzt liefert sie Anisol-Phenylmethyläther.

Mit Chlor, Brom und Salpetersäure gibt sie mehrere Substitutionsproducte.

Verbindet sich gleich den Aldehyden mit zweifach schwefeligen Alkalien

Gleich den Aldehyden vereinigt sich die salicylige Säure mit zweifach schwefeligen Alkalien zu krystallisirten Verbindungen, von denen besonders die mit saurem schwefeligen Kali durch Einleiten von schwefeligen Gas in eine Auflösung von salicylsaurem Kali leicht zu erhalten ist.

und mit Basen zu den salicylignsauren Salzen.

Gleich den Säuren aber verbindet sich die salicylige Säure auch mit den Basen zu den salicylignsauren Salzen, deren allgemeine Formel nach der Radicaltheorie $\text{MO}, \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_3$ wäre, die aber nach der von uns angenommenen Formel als saure Salze betrachtet, und demnach



Sehr charakteristisch ist das Kupfersalz: $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_2 \left. \begin{array}{l} \text{H. Cu} \\ \end{array} \right\} \text{O}_2$, welches sich beim Vermischen verdünnter Lösungen von salicyliger Säure und essigsaurem Kupferoxyd in Alkohol in glänzenden grünen Krystallen ausscheidet.

Die salicylignsauren Salze sind an der Luft leicht veränderlich und färben Eisenoxydsalze violettroth.

Vorkommen.

Vorkommen. Die salicylige Säure ist im sogenannten Spiräaöl enthalten, einem ätherischen Oele, welches durch Destillation der Blüten von *Spiraea ulmaria* mit Wasser gewonnen wird. Auch in den Blüten und dem Kraute von *Spiraea digitata*, *lobata*, *filipendula*, von *Crepis foetida*, so wie in den Larven von *Chrysomela populi* findet sie sich, und kann daraus durch Destillation gewonnen werden.

Bildung und Darstellung.

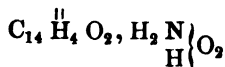
Bildung und Darstellung. Die salicylige Säure, wie aus Obigem hervorgeht, ein Product des Lebensprocesses, kann auf mehrfache Weise künstlich dargestellt werden, und zwar durch Oxydation des Salicins, Saligenins und Populins, durch Gährung des Salicins und Helicins, und bei der Zersetzung dieser letzteren Stoffe mit Säuren und Alkalien.

Die einfachste Methode sie darzustellen, besteht darin, Salicin mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure der Destillation zu unterwerfen; die im Destillate sich abscheidende salicylige Säure wird durch Schütteln mit Aether in Letzterem gelöst und durch Abdampfen daraus rein erhalten.

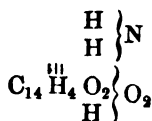
Ammoniak- und Ammoniumderivate des Salicyls.

Salicylaminsäure.

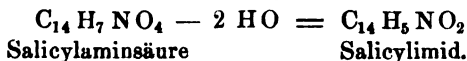
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie



Farblose glänzende Blättchen, bei 102° C. schmelzend, bei etwas höherer Temperatur sublimirend, bei 270° C. siedend, sich aber dabei unter partieller Zersetzung und Entweichen von Wasser, Phenylalkohol und kohlen saurem Ammoniak in Salicylimid verwandelnd: Salicylamin-säure.

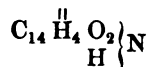


In kochendem Wasser und Weingeist ist die Salicylaminsäure löslich, die Lösungen reagieren sauer. Auch in kohlen sauren Alkalien und Ammoniak ist sie ohne Zersetzung löslich.

Mit Basen bildet sie wohl charakterisirte Salze.

Die Salicylaminsäure wird durch Einwirkung von concentrirtem wässrigem Ammoniak auf Gaultheriaöl dargestellt.

Salicylimid.



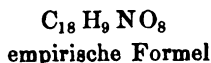
Gelbes krystallinisches Pulver, in kochendem Weingeist und Aether kaum, in Wasser nicht löslich. Von weingeistigem Ammoniak wird es mit gelber Farbe gelöst, und bleibt beim Verdunsten der Lösung scheinbar unverändert zurück. Von Eisenchlorid wird das Salicylimid purpurn gefärbt. Das Salicylimid schmilzt noch nicht bei 200° C. Wird durch vorsichtiges Erhitzen von Salicylaminsäure auf 270° C. erhalten. Der Rückstand: Salicylimid, wird mit kaltem Alkohol gewaschen, um noch unzersetzte Salicylaminsäure zu entfernen. Salicylimid.

Auch eine Aethylsalicylaminsäure C₄ H₅ $\left. \vphantom{C_{14} \overset{||}{H}_4 O_2} \right\} N$ ist dargestellt. Aethylsalicylamin-säure.

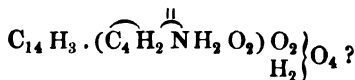
$$C_{14} \overset{||}{H}_4 O_2 \left. \vphantom{C_{14} \overset{||}{H}_4 O_2} \right\} O_2$$

Salicylursäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Salicylur-
säure.

Diese Säure ist ein Product der Einwirkung des thierischen Organismus auf Salicylsäure.

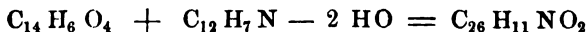
Wird nämlich Salicylsäure eingenommen, so findet sich im Harn ein Theil der Salicylsäure unzersetzt wieder, ein anderer Theil aber ist in diese Säure verwandelt, die nicht ein Homologon, aber ein Analogon der Hippursäure, Cuminursäure und Tolursäure ist. So wie sich die Benzoösäure im Organismus unter Aufnahme der Elemente der Acetamidosaure in Hippursäure verwandelt, so die Cuminsäure in Cuminur-, die Toluylsäure in Tolursäure, und so die Salicylsäure in Salicylursäure.

Nach der obigen, übrigens rein hypothetischen Formel erschiene die Salicylursäure als eine zweibasische Amidosäure, als Salicylsäure, in welcher 1 Aeq. H des Radicals durch das Radical Amidoacetyl substituirt wäre.

Die Salicylursäure krystallisirt in concentrisch gruppirten, dünnen glänzenden Nadeln von bitterem Geschmack und stark saurer Reaction. In siedendem Wasser und in Alkohol ist sie leicht löslich, ziemlich in Aether, schwierig in kaltem Wasser. Ihre Lösungen färben Eisenoxydsalze violett. Bei 160° C. schmilzt sie, und bei höherer Temperatur zersetzt sie sich.

Sie bildet mit Basen gut krystallisirbare, aber noch nicht näher studirte Salze, und scheint zweibasisch zu sein, wie auch die von uns gegebene Formel voraussetzt.

Wenn man gleiche Volumina Phenylamin und salicylige Säure erhitzt, so erhält man eine Verbindung von der Formel: $\text{C}_{26}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, die demnach durch Austritt von zwei Aequivalenten Wasser entsteht:



Salicylige Säure Phenylamin.

Anilid der
salicyligen
Säure.

Man hat sie Anilid der salicyligen Säure genannt.

Sie stellt schön hellgelbe, in Alkohol leicht lösliche Krystalle dar. Bei der Behandlung mit Säuren oder mit Alkalien liefert sie Phenylamin und salicylige Säure.

Substitu-
tionsderi-
vate der
Salicyl-
verbin-
dungen.

Substitutionsderivate der Salicylverbindungen.

Durch die Einwirkung von Salpetersäure, Chlor, Brom und wasserfreier Schwefelsäure auf die verschiedenen Salicylverbindungen hat man zahlreiche Substitutionsderivate derselben dargestellt. Wir werden sie des theoretischen Interesses wegen aufzählen, aber nicht näher beschreiben.

Substitutionsderivate der Salicylsäure.

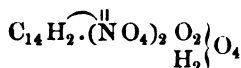


Nitrosalicylsäure.

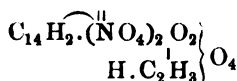
Diese Säure wird leicht durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Salicylsäure erhalten. Zuerst aber erhielt man sie bei der Behandlung von Indigo mit Salpetersäure, und nannte sie Indigosäure oder Anilsäure.

Farblose, sublimirbare, in Alkohol, Aether und Wasser lösliche Nadeln. Färbt Eisenoxydsalze blutroth, und wird durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure in Trinitrophenylsäure verwandelt.

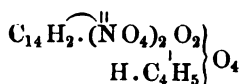
Es sind ferner dargestellt:



Binitrosalicylsäure

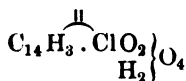


Methylbinitrosalicylsäure

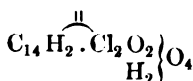


Aethylbinitrosalicylsäure.

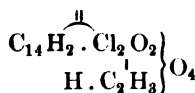
Ferner die gechlorten und gebromten Säuren:



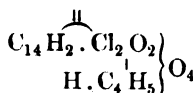
Chlorsalicylsäure



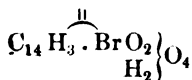
Bichlorsalicylsäure



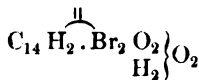
Methylbichlorsalicylsäure



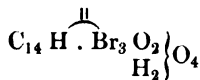
Aethylbichlorsalicylsäure



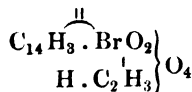
Bromsalicylsäure



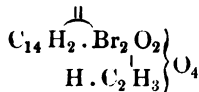
Bibromsalicylsäure



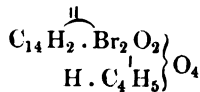
Tribromsalicylsäure



Methylbromsalicylsäure



Methylbibromsalicylsäure

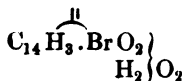


Aethylbibromsalicylsäure.

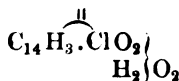
Nitrite, gechlorte und gebromte Salicylsäuren.

Substitutionsderivate der salicyligen Säure.

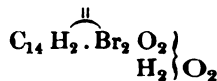
Substitutionsderivate der salicyligen Säure.



Bromsalicylige Säure

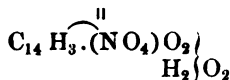


Chlorsalicylige Säure



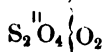
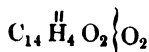
Bibromsalicylige Säure

endlich:



Nitrosalicylige Säure

und:



Sulfosalicylsäure



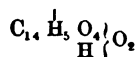
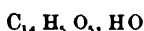
Typus.

Sulfosalicylsäure.

Letztere Säure wird durch Einwirkung der Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid auf Salicylsäure gewonnen.

Theoretische Betrachtungen.

Theoretische Betrachtungen. Wie bereits S. 321 und 444 erwähnt ist, wurde die Salicylsäure früher für einbasisch gehalten. Da ihre empirische Formel $C_{14} H_6 O_6$ ist, so musste demnach die Säure



geschrieben werden, und es war dann das Radical $C_{14} \overset{\text{H}}{\text{H}_5} \overset{\text{H}}{\text{O}_4}$ anzunehmen.

Diese Ansicht hatte mehrere gewichtige Stützen. Man kannte nämlich früher nur eine Reihe von salicylsauren Salzen, solche, in welchen auf 1 Aequivalent Säure 1 Aequivalent Metall kam; es war ferner bei der Annahme eines Radicals $C_{14} H_5 O_4$, das Verhältniss der salicyligen Säure zur Salicylsäure ein sehr einfaches, indem

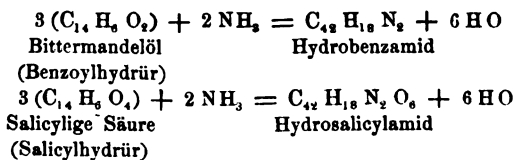
nämlich die salicylige Säure $C_{14} H_6 O_6$ als Hydrür des Salicyls $C_{14} \overset{\text{H}}{\text{H}_5} \overset{\text{H}}{\text{O}_4} \left. \vphantom{C_{14} \overset{\text{H}}{\text{H}_5} \overset{\text{H}}{\text{O}_4}} \right\} \text{O}_2$ als

Salicylaldehyd erschien, wofür auch ihr Verhalten, welches sich dem der Aldehyde so sehr nähert, und zwar um so mehr zu sprechen schien, als Aldehyde mehrbasischer Säuren nicht bekannt waren. Man führte endlich zur weiteren Begründung

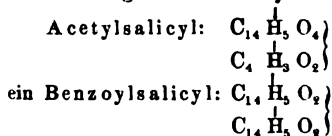
dieser Ansicht an, dass ein Anhydrid der Salicylsäure von der Formel $C_{14} \overset{\text{H}}{\text{H}_5} \overset{\text{H}}{\text{O}_4} \left. \vphantom{C_{14} \overset{\text{H}}{\text{H}_5} \overset{\text{H}}{\text{O}_4}} \right\} \text{O}_2$

ein Chlorür des Salicyls $C_{14} \overset{\text{H}}{\text{H}_5} \overset{\text{H}}{\text{O}_4} \left. \vphantom{C_{14} \overset{\text{H}}{\text{H}_5} \overset{\text{H}}{\text{O}_4}} \right\} \text{Cl}$ und ein Salicylamid $C_{14} \overset{\text{H}}{\text{H}_5} \overset{\text{H}}{\text{O}_4} \left. \vphantom{C_{14} \overset{\text{H}}{\text{H}_5} \overset{\text{H}}{\text{O}_4}} \right\} \text{N}$ darstellbar

seien, dass auch in ihrem Verhalten im Organismus (Salicylsäure) und durch die Existenz eines dem Hydrobenzamid analogen Hydrosalicylamids: $C_{14} H_{18} N_2 O_4$, die Salicylsäure die grösste Uebereinstimmung mit der Benzoesäure, einer einbasischen Säure, zeige, wie dies in der That aus den Bildungsweisen des Hydrobenzamids und Hydrosalicylamids hervorgeht:



und man glaubte endlich auch gemischte Salicyle dargestellt zu haben, so ein

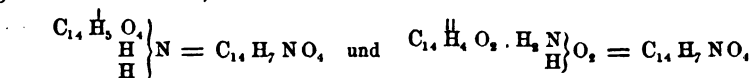


und andere mehr.

Trotzdem aber können bei dem gegenwärtigen Standpunkte unserer Kenntnisse über die Salicylverbindungen diese Gründe nicht mehr volle Beweiskraft beanspruchen, da ihnen gewichtigere entgegengestellt werden können, die entschieden für eine zweibasische Salicylsäure und das Radical C₁₄H₄O₂ sprechen. Diese Gründe, die uns auch bestimmten, die Salicylsäure als zweibasische Säure abzuhandeln, sind folgende:

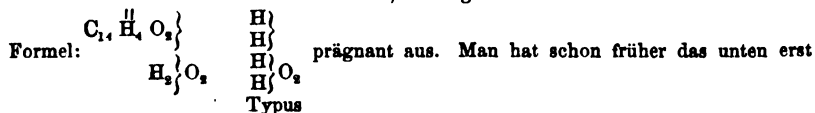
1. Die Salicylsäure bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure; sie bildet ferner neutrale Aether und Aethersäuren, eine Eigenschaft, die nur mehrbasischen Säuren zukommt.

2. Das Salicyl bildet mehrere Amide, während einbasische Säuren nur ein Amid geben können. Von den Amidern der Salicylsäure ist die Salicylaminsäure und das Salicylimid dargestellt. Was man früher für Salicylamid hielt, ist Salicylaminsäure, wie aus dem Verhalten dieser Verbindung gegen Basen hervorgeht, während allerdings nach der Zusammensetzung die Verbindung ebenso wohl als Amid des Salicyls C₁₄H₅O₄, wie als Aminsäure des Salicyls C₁₄H₄O₂ gedeutet werden kann, denn

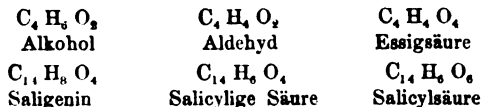


3. Das Anhydrid der Salicylsäure von der Formel $C_{14}H_5O_4 \left. \begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array} \right\} O_2$ ist nicht rein dargestellt; wenigstens gehen diesem Körper alle Garantien einer reinen chemischen Verbindung ab, und ebenso dem Salicylchlorür, welches man dargestellt hat, während andererseits bei der Darstellung des Anhydrids ein Körper erhalten wird: C₁₄H₄O₄, der die Zusammensetzung des Anhydrids des Salicyls C₁₄H₄O₂ besitzt, sich in Salicylsäure zurückverwandeln lässt, und durch sein Verhalten gegen Lösungsmittel besser charakterisirt ist, und der daher mindestens mit ebenso grossem Rechte als das eigentliche Anhydrid betrachtet werden kann.

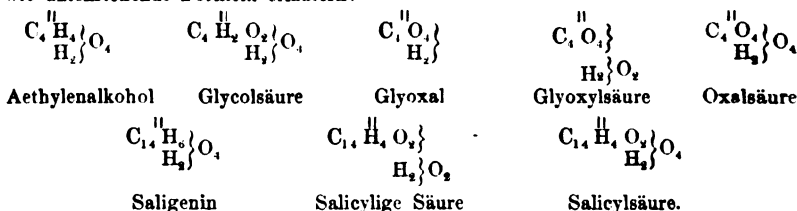
4. Das Verhältniss der salicyligen Säure zur Salicylsäure lässt sich als das eines Halbaldehyds vollständig befriedigend und in einer Weise deuten, wofür wir in dem Verhältniss der Glyoxylsäure zur Oxalsäure ein schlagendes Analogon besitzen. Sind die Eigenschaften der salicyligen Säure vielfach die eines Aldehyds, so sind sie auch wieder die einer Säure, und gerade dieses Verhältniss drückt die



zu beschreibende Saligenin als den Alkohol der Salicylsäure betrachtet, deren Aldehyd die salicylige Säure wäre. In der That stehen die Formeln dieser drei Körper in demselben Verhältniss, wie die des Alkohols, Aldehyds und der Essigsäure:



allein wollte man diese Analogie festhalten, so müsste das Saligenin als Alkohol ein sauerstoffhaltiges Radical $C_{14} H_7 O_2$ enthalten, denn $C_{14} H_6 O_4 = C_{14} H_7 O_2 \left. \begin{matrix} O_2 \\ H \end{matrix} \right\} O_2$ oder $C_{14} H_7 O_2, O, HO$, während kein einziges Beispiel eines sauerstoffhaltigen Alkoholradicals vorliegt. Das Verhältniss des Saligenins zur salicyligen Säure und zur Salicylsäure lässt sich aber mit grösserer Wahrscheinlichkeit und unterstützt durch die Theorie der mehratomigen Alkohole als das eines mehratomigen Alkohols auffassen, und wird dadurch in Analogie mit dem Aethylenalkohol und seinen Derivaten gebracht, wie untenstehende Formeln erläutern:



Die Salicylsäure entspräche demgemäss der Glycolsäure, stände aber zur salicyligen Säure in dem Verhältniss wie die Oxalsäure zur Glyoxylsäure.

Die Verhältnisse des Saligenins sind aber nicht derart, um es als Alkohol mit Sicherheit anzusprechen.

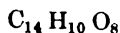
5. Die Existenz gemischter Salicyle ist durch neuere Untersuchungen wieder zweifelhaft geworden, und die Bildung des Hydrosalicylamids kann in der Streitfrage auch nicht entscheiden, da die Constitution der Hydramide überhaupt noch nicht aufgeklärt ist. Die Salicylursäure endlich lässt sich auch als zweibasische Säure deuten, und ist diese Säure noch wenig studirt.

6. Es spricht endlich für die zweiatomige Natur des Salicyls, dass es zum Benzoyl in dem Verhältniss steht, wie das Aethyl zum Aethylen, nämlich 1 H weniger enthält, und dass einatomige Radiale unter Verlust von 1 H häufig in zweiatomige übergehen.

Trotz alledem aber darf nicht verschwiegen werden, dass die Salicylverbindungen noch manches Räthselhafte darbieten, und dass die Frage über ihre Constitution als eine vollkommen abgeschlossene nicht zu betrachten ist, wie das unter Anderem auch aus ihrer nahen, aber nicht genügend aufgeklärten Beziehung zu den Phenylverbindungen hervorgeht.

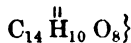
C h i n y l.

Nach der Radicaltheorie:



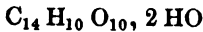
Das Radical der

Nach der Typeutheorie:

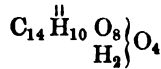


Chinasäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, glänzende, schiefe rhombische Prismen, bei $155^{\circ}C$. schmelzend, und beim Erkalten amorph erstarrend. In höherer Temperatur wird die Chinasäure zersetzt. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether.

Chinasäure.

Mit Brom bildet sie zwei Reihen von Salzen, von denen namentlich die sauren leicht darstellbar sind. Sie sind in Wasser meist löslich.

Vorkommen und Darstellung. Die Chinasäure kommt an Kalk und organische Basen gebunden, in verschiedenen Chinarinden vor, und wird daraus gewonnen, indem man die Rinde mit Wasser auszieht, die organischen Basen durch Kalk ausfällt, und das Filtrat, welches chinasäuren Kalk gelöst enthält, zur Krystallisation abdampft. Den chinasäuren Kalk verwandelt man durch basisch-eisigsäures Bleioxyd in chinasäures Bleioxyd, und zerlegt dieses durch Schwefelwasserstoff.

Vorkommen und Darstellung.

Zersetzungsproducte der Chinasäure.

Die Chinasäure ist besonders durch ihre Zersetzungsproducte interessant, die sie bei Behandlung mit verschiedenen chemischen Agentien liefert. Wir werden die wichtigeren davon kurz beschreiben:

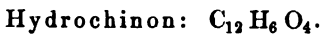


Chinon.

Behandelt man Chinasäure und ihre Salze mit Schwefelsäure und Braunstein, so gehen Dämpfe über, die sich in der Vorlage zu gelben Krystallnadeln verdichten. Diese Krystallnadeln sind das Chinon.

Das Chinon bildet goldgelbe glänzende Nadeln, die bei $100^{\circ}C$. schmelzen, bei höherer Temperatur sublimiren und in Wasser kaum, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die ätherische Lösung des Chinons zersetzt sich aber sehr rasch. Es ist indifferent.

Behandelt man Chinon bei Gegenwart von Wasser mit Reductionsmitteln, z. B. mit schwefliger Säure, so nimmt es 2 Aeq. Wasserstoff auf und verwandelt sich in:



Hydrochinon.

Die Bildung dieses Körpers veranschaulicht nachstehende Formelgleichung:



Das Hydrochinon stellt farblose, glänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen dar. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es unzersetzt.

Grünes
Hydrochi-
non.

Behandelt man das Hydrochinon mit verdünnter Salpetersäure oder mit Eisenchlorid, so geht es in eine Verbindung über; die man grünes Hydrochinon genannt hat, und die die empirische Formel $C_{24}H_{10}O_8$ hat.

Dieser Körper stellt grüne glänzende Krystalle dar, die einen den Flügeldecken der Goldkäfer ähnlichen Schimmer zeigen, und durch Kochen mit Wasser in Chinon und Hydrochinon zerfallen.

Sulfohy-
drochi-
none.

Chinon und Hydrochinon geben bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine braune und eine gelbe schwefelhaltige Verbindung: braunes Sulfohydrochinon: $C_{12}H_6S_2O_4$, und gelbes Sulfohydrochinon: $C_{24}H_{12}S_2O_8$.

Durch Behandlung des Chinons mit Chlor erhält man aus dem Chinon chlorhaltige Substitutionsproducte:

Chlorchi-
none.

Chlorchinon: $C_{12}H_3ClO_4$, lange gelbe Nadeln, bei $100^{\circ}C$. schmelzend.

Bichlorchinon: $C_{12}H_2Cl_2O_4$, ähnliche Krystalle.

Trichlorchinon: $C_{12}HCl_3O_4$, ebenso.

Perchlorchinon: $C_{12}Cl_4O_4$, blassgelbe, metallisch glänzende Blättchen, ohne

Schmelzung sublimirbar, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dieser Körper kann auch aus Salicylverbindungen und aus Indigo durch Behandlung derselben mit chloresurem Kali und Salzsäure erhalten werden.

So wie das Chinon nehmen auch die Chlorchinone bei der Einwirkung reducirender Agentien, namentlich der schwefligen Säure, Wasserstoff auf und verwandeln sich in Chlorhydrochinone.

Die eigentliche Constitution dieser Körper ist noch unbekannt.

Mehratomige Säureradiale ohne nachgewiesene correspondirende Alkoholradiale.

B. Dreiatomige Radiale.

Wir zählen hierher nachstehende Radiale:

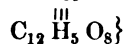
		Säuren:	
Citryl	$C_{12}H_5O_8$	Citronensäure	$C_{12}H_8O_{14}$
Aconityl	$C_{12}H_3O_8$	Aconitsäure	$C_{12}H_6O_{12}$
Meconyl	$C_{14}H_4O_8$	Meconsäure	$C_{14}H_4O_{14}$
Chelidonyl	$C_{14}H_4O_6$	Chelidonsäure	$C_{14}H_4O_{12}$

C i t r y l.

Nach der Radicaltheorie:



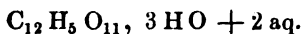
Nach der Typentheorie:



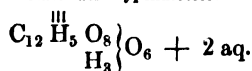
Von diesem Radical sind mehrere Derivate bekannt. Die wichtigeren sind folgende:

Citronensäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

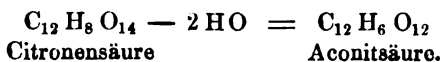


Grosse rhombische Krystalle, die an der Luft verwittern, und beim Erhitzen auf 100° C. ihr Krystallwasser verlieren. Die Citronensäure schmeckt und reagirt stark sauer, löst sich in Wasser, Alkohol, nicht in Aether, und treibt die Kohlensäure aus den kohlen-sauren Salzen aus. Die wässrige Lösung der Citronensäure schimmelt leicht, und enthält dann Essigsäure.

Citronensäure.

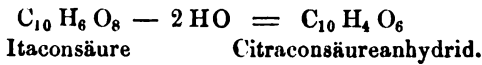
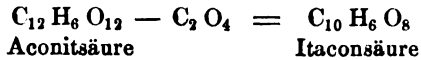
Beim Erhitzen erleidet sie eine Reihe von Veränderungen, in Folge deren mehrere Säuren entstehen, beim Erhitzen bis auf 175° C. entwickelt sich Aceton und Kohlenoxyd, und der Rückstand besteht aus Aconitsäure:

Zer-setzungen der Citronensäure in Aconitsäure

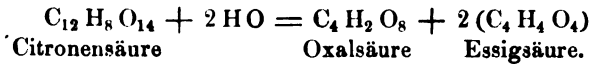


und
Itacon-
säure.

Bei stärkerem Erhitzen entweicht auch Kohlensäure, und es gehen tiefer greifende Zersetzungen vor sich, in Folge deren Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid gebildet werden:

in Oxal-
säure und
Essig-
säure.

Mit Kalkhydrat geschmolzen wird die Citronensäure in Oxalsäure und Essigsäure zerlegt:

Vorkom-
men.

Vorkommen. Die Citronensäure ist eine im Pflanzenreiche ziemlich verbreitete Säure. Frei findet sie sich in den Citronen und einigen anderen sauren Früchten, wie den Stachelbeeren, Johannisbeeren, Vogelbeeren; an Basen gebunden in den Knollen von *Helianthus tuberosus*, der Krappwurzel und anderen Wurzeln. Gewöhnlich wird sie im Pflanzenreiche von Aepfelsäure und Weinsäure begleitet.

Darstel-
lung.

Darstellung. Wegen ihrer mannigfachen Anwendung wird die Citronensäure im Grossen dargestellt, und zwar aus den Citronen. Man neutralisirt den ausgepressten Saft derselben mit kohlenurem Kalk, und zerlegt den sich dabei ausscheidenden citronensauren Kalk durch verdünnte Schwefelsäure. Man filtrirt den gebildeten Gyps ab, und dampft die Lösung zur Krystallisation ab, wobei die Citronensäure in grossen Krystallen anschiesst.

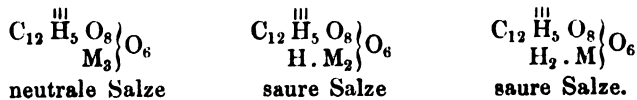
Anwen-
dung.

Die Citronensäure findet in der Färberei, namentlich der Kattundruckerei als Aetzmittel (enlevage), und ausserdem zur Bereitung der gewöhnlichen und Brauselimonade, ferner in der Medicin zur Bereitung der Brausepulver und Saturetionen Anwendung.

Citronen-
saure
Salze.

Citronensaure Salze.

Die Citronensäure ist eine dreibasische Säure, und bildet daher drei Reihen von Salzen, von den allgemeinen Formeln:



Von den neutralen Salzen sind hauptsächlich die citronensauren Alkalien in Wasser löslich, von den sauren sind die meisten Salze in Wasser löslich. Die wässerigen Lösungen der citronensauren Salze zersetzen sich von selbst unter Schimmelbildung. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sie Kohlenoxydgas und Essigsäure.

Die Auflösungen der freien Citronensäure oder der citronensauren

Alkalien werden in der Kälte durch Kalksalze nicht gefällt; beim Kochen aber entsteht ein Niederschlag von citronensaurem Kalk, der unlöslich in Kali, und schwer löslich in Ammoniaksalzen ist.

Das neutrale citronensaure Kali $C_{12}H_5O_8 \left\{ \begin{matrix} III \\ K_3 \end{matrix} \right\} O_6 + 2 \text{ aq.}$

Neutrales citronensaures Kali.

bildet wasserhelle, an der Luft zerfliessliche Nadeln, die in Alkohol unlöslich sind; es wird durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Kali erhalten.

Das neutrale citronensaure Natron $C_{12}H_5O_8 \left\{ \begin{matrix} III \\ Na_3 \end{matrix} \right\} O_6 + 11 \text{ aq.}$

Neutrales citronensaures Natron.

Grosse rhombische an der Luft verwitternde Prismen. Wird wie das Kalisalz dargestellt.

Neutraler citronensaurer Kalk $C_{12}H_5O_8 \left\{ \begin{matrix} III \\ Ca_3 \end{matrix} \right\} O_6 + 4 \text{ aq.}$

Neutraler und saurer citronensaurer Kalk.

scheidet sich beim Vermischen der Lösungen citronensaurer Alkalien mit Chlorcalciumlösung und Kochen als feines weisses Krystallpulver aus, welches in kaltem Wasser löslicher wie in heissem ist, in Salzsäure und Essigsäure ist es löslich. Die Lösung des neutralen Salzes in Citronensäure gibt beim Abdampfen Blättchen

des sauren Salzes $C_{12}H_5O_8 \left\{ \begin{matrix} III \\ H.Ca_2 \end{matrix} \right\} O_6 + 2 \text{ aq.}$

Von Aethern und Aethersäuren der Citronensäure sind folgende zu erwähnen:

Citronensäure-Methyläther $C_{12}H_5O_8 \left\{ \begin{matrix} III \\ (C_2H_3)_3 \end{matrix} \right\} O_6$

Citronensäure-Aether und Aethersäure.

wird als allmählich Krystalle bildendes Liquidum durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Citronensäure in Methylalkohol erhalten. Gleichzeitig bilden sich Methylcitronensäure und Bimethylcitronensäure.

Citronensäure-Aethyläther $C_{12}H_5O_8 \left\{ \begin{matrix} III \\ (C_4H_5)_3 \end{matrix} \right\} O_6$

Gelbliche, ölige, nach Olivenöl riechende Flüssigkeit, bei 280°C. unter Zersetzung siedend, und leicht löslich in Alkohol und Aether. Gibt mit Ammoniak allmählich Citramid.

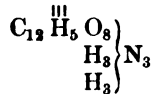
Amylcitronensäure $C_{12}H_5O_8 \left\{ \begin{matrix} III \\ H_2.C_{10}H_{11} \end{matrix} \right\} O_6$

Bildet sich durch unmittelbare Einwirkung von Citronensäure auf Amylalkohol. Weiche, bei gelinder Wärme schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystallwarzen. Bildet mit Basen krystallisirbare Salze.

Auch eine Aethyl-Amylcitronensäure $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{12} \overset{\text{III}}{\text{H}_5} \text{O}_8 \\ \text{H} \cdot \text{C}_4 \overset{\text{I}}{\text{H}_5} \cdot \text{C}_{10} \overset{\text{I}}{\text{H}_{11}} \end{array} \right\} \text{O}_6$
wurde dargestellt.

Ammoniakderivate des Citryls.

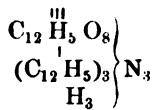
Citramid.



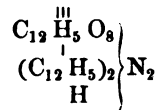
Citramid.

Diese Verbindung bildet sich bei der Zersetzung des Citronensäure-Aethyläthers durch Ammoniak, und stellt in Wasser wenig lösliche Krystalle dar.

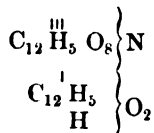
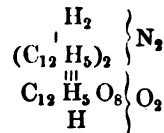
Es sind ferner dargestellt:



Citranilid



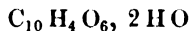
Citrobianil

Citranilide,
Anile und
Anilsäuren.Phenylcitraminsäure
(Citranilsäure)Diphenylcitraminsäure
(Citrobianilsäure)

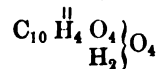
Säuren, welche aus der Citronensäure bei der trockenen Destillation derselben gebildet werden.

Citraconsäure.

Nach der Radicaltheorie:

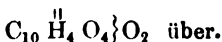


Nach der Typentheorie:

Citracon-
säure.

Man erhält diese Säure durch Rectification des durch trockene Destillation der Citronensäure erhaltenen öligen Destillates.

Farblose, vierseitige, bei 80° C. schmelzende, in Wasser leicht lösliche Säulen. Beim Erhitzen geht sie in Citraconsäureanhydrid



Die Säure ist zweibasisch und bildet daher zwei Reihen von Salzen. Auch mehrere Ammoniakderivate dieser Säure sind dargestellt.

Itaconsäure. Diese Säure ist der Citraconsäure isomer, wird neben dieser bei der trockenen Destillation der Citronensäure erhalten, und bildet sich auch aus der Citraconsäure, wenn dieselbe längere Zeit bis auf $100^{\circ}C$. erwärmt wird. Sie unterscheidet sich von der Citraconsäure durch ihre Krystallform (Rhombenoc-taëder), und dadurch, dass sie in Wasser schwer löslich ist, wodurch sie von der Citraconsäure getrennt werden kann. In höherer Temperatur schmilzt sie zuerst, und geht dann in Citraconsäureanhydrid über.

Itacon-säure

Auch diese Säure ist zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen.

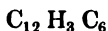
Mesaconsäure. Auch diese Säure ist der Itacon- und Citraconsäure isomer, und entsteht bei der Behandlung der Citraconsäure mit verdünnter Salpetersäure. Die Mesaconsäure krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Bei $208^{\circ}C$. schmelzen sie, und sublimiren in höherer Temperatur unzersetzt. Sie ist zweibasisch.

Mesacon-säure.

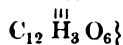
Die Constitution dieser Säuren und ihrer gegenseitigen Beziehungen ist gänzlich unaufgeklärt.

A c o n i t y l

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



nennen wir das Radical der mit der Citronensäure in genetischem Zusammenhang stehenden

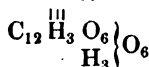
A c o n i t s ä u r e .

Syn. Equisetsäure.

Nach der Radicaltheorie :



Nach der Typentheorie :



Die Aconitsäure krystallisirt in weissen warzenförmigen Krystallen, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei $140^{\circ}C$., und wird bei $160^{\circ}C$. in Kohlensäure und Itaconsäure zerlegt (vergl. S. 458).

Aconit-säure.

Die Aconitsäure ist dreibasisch und bildet mit Basen wie die Citronensäure drei Reihen von Salzen. Die sauren Salze sind leichter krystallisirbar wie die neutralen.

Der aconitsaure Kalk geht in wässriger Lösung und mit Fermenten versetzt durch Gährung in bernsteinsauren Kalk über.

Vorkommen. Die Aconitsäure findet sich in verschiedenen Aco-

Vorkom-men.

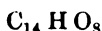
nitumarten, so namentlich in *Aconitum napellus*, ferner in *Equisetum fluviatile*.

Bildung
und Dar-
stellung.

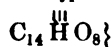
Bildung und Darstellung. Die Aconitsäure bildet sich beim Erhitzen der Citronensäure auf 175°C., wobei Kohlenoxyd und Aceton sich verflüchtigen und die Aconitsäure im Rückstande bleibt. Man löst letzteren in Wasser, dampft die Lösung ein, und zieht die Aconitsäure mit Aether aus. Aus dem Aconitsafte wird sie beim Concentriren desselben als aconitsaurer Kalk freiwillig ausgeschieden. Man löst das Kalksalz in verdünnter Salpetersäure, und fällt durch Bleizucker aconitsaures Bleioxyd, welches man durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei wird eingedampft, und aus dem Rückstande die Aconitsäure durch Aether ausgezogen.

M e c o n y l.

Nach der Radicaltheorie:



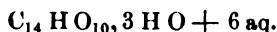
Nach der Typentheorie



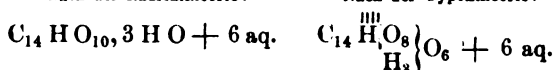
Das hypothetische Radical der

Meconsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

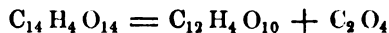


Mecon-
säure.

Die Meconsäure krystallisirt in weissen glimmerartigen Schuppen, die bei 100°C. ihr sämtliches Krystallwasser verlieren, und sich in eine weisse undurchsichtige Masse verwandeln. Die Meconsäure reagirt und schmeckt stark sauer, löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, und ist auch in Alkohol und Aether löslich.

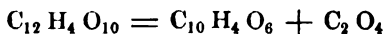
Wird die Meconsäure längere Zeit mit Wasser gekocht, oder mit kochender Salzsäure behandelt, so geht sie unter Entwicklung von Kohlensäure in eine zweibasische krystallisirbare Säure: die Komensäure über:

Komen-
säure und
Pyroko-
mensäure.



Meconsäure Komensäure.

Auch beim Erhitzen der Meconsäure auf 200°C. wird Komensäure gebildet; erhitzt man aber stärker, so geht unter weiterem Austritt abermals eine Zersetzung vor sich, und es sublimirt die einbasische Pyrokomensäure: $C_{10} H_4 O_6$.



Komensäure Pyrokomensäure.

Durch Salpetersäure wird die Meconsäure in Oxalsäure und Cyan-

wasserstoffsäure zersetzt, durch concentrirte Kalilauge in Kohlensäure und Oxalsäure.

Die Meconsäure ist dreibasisch und bildet daher drei Reihen von Salzen, von denen die mit 1 und 2 Aeq. Metall, sonach die sauren genauer gekannt sind. Sie sind in Wasser zum Theil schwierig löslich, unlöslich in Alkohol. Ihre Auflösungen, so wie die der freien Meconsäure werden durch Eisenoxydsalze ganz charakteristisch blutroth gefärbt, und zwar ist diese Reaction so sehr empfindlich, dass sie auch bei der geringsten vorhandenen Spur von Meconsäure noch eintritt. Schwächere Säuren heben die Färbung nicht auf, wohl aber unterchlorigsaure Salze.

Mecon-
saure
Salze.

Goldchlorid, welches eine ähnliche durch Schwefelcyanmetalle in Eisenoxydsalzen hervorgebrachte Färbung zerstört, bleibt auf die durch Meconsäure hervorgebrachte Färbung ohne Wirkung.

Man benutzt dieses Verhalten der Meconsäure zum Nachweise des Opiums, namentlich in gerichtlich-chemischen Fällen (bei Opiumvergiftungen).

Sauren meconsauren Kalk $C_{14}H^{\text{III}}O_8\left\{O_6 + 2 \text{aq.} \right.$

Mecon-
saurer
Kalk.

erhält man, indem man einen wässrigen Auszug des Opiums mit Ammoniak und Chlorcalcium fällt und mit Salzsäure genau neutralisirt.

Mit Silber gibt die Meconsäure ein neutrales $C_{14}H^{\text{III}}O_8\left\{O_6\right.$ und ein einfaches saures Salz $C_{14}H^{\text{III}}O_8\left\{O_6\right.$

Mecon-
saurer
Silber-
oxyd.

Ersteres ist ein gelbes, sich in der Hitze mit schwacher Explosion zersetzendes Pulver; Letzteres, welches man beim Vermischen einer Meconsäurelösung mit salpetersaurem Silberoxyd erhält, ein weisser pulveriger Niederschlag, geht beim Kochen mit Wasser in neutrales gelbes Salz über, und verwandelt sich durch Erwärmen mit Salpetersäure unter Aufbrausen in Cyansilber, beim Erkalten scheidet sich oxalsaures Silberoxyd aus. Dieses Verhalten ist für das meconsaure Silberoxyd charakteristisch, und dient neben der Reaction mit Eisenoxydsalzen zur Erkennung der Meconsäure.

Vorkommen. Die Meconsäure ist ein Bestandtheil des Opiums, des eingedickten Milchsaftes der unreifen Samenkapseln von *Papaver somniferum*, eines sehr wichtigen Arzneimittels und heftigen Giftes.

Vorkom-
men.

Darstellung. Man stellt die Meconsäure dar, indem man den wässrigen Auszug des Opiums mit kohlen-saurem Kalk neutralisirt, und hierauf durch Zusatz von Chlorcalcium den meconsauren Kalk ausfällt; man zersetzt diesen durch Salzsäure und erhält so die freie Meconsäure.

Darstel-
lung.

Von den Derivaten des Meconyls sind ferner noch Aethyl- und Diäthylmeconsäure dargestellt. Von der Komensäure auch eine Aminsäure. Sie bieten kein weiteres Interesse dar. Auch Chlor- und Bromsubstitutionsderivate sind bekannt.

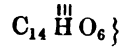
Derivate
der Me-
con-
und
Komen-
säure.

Chelidonyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



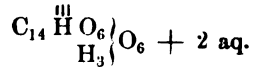
Das hypothetische Radical der

Chelidonsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Chelidon-
säure

Farblose Nadeln, in Wasser und Weingeist löslich, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verwitternd, und bei 100° C. ihr Krystallwasser vollständig verlierend. Zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Kohlensäure in noch nicht studirte Producte. Die Chelidonsäure schmeckt und reagirt sauer, und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung auf.

Chelidon-
saure
Salze.

Die Chelidonsäure ist dreibasisch, und bildet daher drei Reihen von Salzen. Die sauren Salze sind farblos, wenn die Base ungefärbt ist, meist krystallisirbar und in Wasser löslich, die neutralen gelb, amorph oder krystallisirt, die löslichen färben das Wasser sehr intensiv.

Vorkom-
men und
Darstel-
lung.

Vorkommen und Darstellung. Die Chelidonsäure kommt in Verbindung mit Kalk und organischen Basen und neben Aepfelsäure in allen Organen von *Chelidonium majus* vor. Sie wird aus dem Saft der blühenden Pflanze gewonnen, indem man selben nach Abscheidung des Albumins mit einem Bleisalze ausfällt, das gefällte chelidonsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das saure Filtrat mit Kreide sättigt, die Lösung des chelidonsauren Kalks zur Krystallisation verdunstet und das Kalksalz durch Salpetersäure zerlegt.

Sonstige Derivate der Chelidonsäure sind nicht bekannt.

Vierter Abschnitt.

H a l o i d r a d i c a l e .

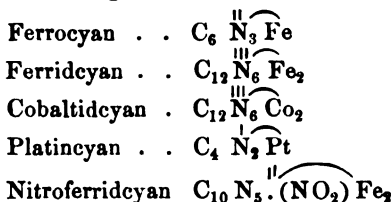
Der Hauptrepräsentant dieser Radicale ist das Cyan C_2N , welches in seinem ganzen Verhalten die Salzbildner: Chlor, Brom und Jod so vollständig nachahmt, dass es von vielen Chemikern in der anorganischen Chemie bei diesen abgehandelt wird. Die Eigenschaften, die wir im ersten Theile dieses Werkes S. 234 als den Salzbildnern zukommend hervorgehoben haben, kommen in der That alle auch dem Cyan zu. Es verbindet sich mit Metallen direct zu Cyanmetallen, die sich ganz wie Haloidsalze verhalten, und von denen einige sogar mit den Chlor-, Brom- und Jodmetallen isomorph sind, es vereinigt sich mit Wasserstoff zu einer Wasserstoffsäure, die vollkommen den Charakter der Wasserstoffsäuren zeigt, und es sind in dieser Säure: der Blausäure, ähnlich wie in der Salzsäure gleiche Volumina Cyan und Wasserstoff ohne Verdichtung vereinigt.

Worin sich das Cyan, abgesehen von seiner Zusammengesetztheit, von den Salzbildnern unterscheidet, ist seine Neigung, unter gewissen Bedingungen mit Metallen metallhaltige eigenthümliche Radicale zu bilden, deren Verbindungsverhältnisse bis zu einem gewissen Punkte zwar denen des Cyans gleichen, in anderen Beziehungen aber wesentlich davon abweichen, — und die ausserordentlich leichte Zersetzbarkeit vieler seiner Verbindungen.

Wir handeln hier die folgenden Radicale und ihre Verbindungen ab:

Cyan	$C_2^I N$
Bicyan	$C_4^{II} N_2$
Tricyan	$C_6^{III} N_3$
Mellan	$C_{18}^{III} N_{13}$

Ferner die metallhaltigen Radicale:



Alle diese Radicale unterscheiden sich von den bis nun abgehandelten dadurch, dass sie keinen Wasserstoff und keinen Sauerstoff, wohl aber Stickstoff enthalten, sie sind Kohlenstickstoffradicale; in dieser Zusammensetzung ist es begründet, dass ihre Verbindungen bei gewissen Veranlassungen mehr oder weniger leicht in Carbonylverbindungen und Ammoniak sich umsetzen, ja dass man, wie dies weiter unten näher erläutert wird, einige ihrer Verbindungen, wenn man gewisse Reactionen vorzugsweise im Auge hat, als Ammoniakderivate des Carbonyls auffassen kann, während andere als sogenannte Nitrile erscheinen.

C y a n.

Symb. Cy.

Nach der Radicaltheorie:

$\text{C}_2 \text{N} = 1$ Atom
in Verbindungen

Nach der Typentheorie:

$\left. \begin{array}{l} \text{C}_2 \text{N} \\ \text{C}_2 \text{N} \end{array} \right\} 2$ Atome zu einem
Molekül vereinigt.

Freies Cyan.

Cyan.

Das Cyan, ein einatomiges Radical, ist im isolirten Zustande bekannt. Seine Eigenschaften sind folgende:

Eigen-
schaften.

Farbloses coërcibeles Gas von 1,806 specif. Gew. und eigenthümlichem, stechendem, an Blausäure erinnerndem Geruch. Bei einem Drucke von nahezu 3 Atmosphären wird es zu einer wasserhellen dünnen Flüssigkeit verdichtet, welche bei -35° C. eisähnlich erstarrt. Das Gas ist brennbar, und verbrennt angezündet mit schöner purpurfarbener Flamme unter Freiwerden des Stickstoffs zu Kohlensäure. In Wasser und Alkohol ist es löslich, in besonders reichlicher Menge in Letzterem, der sein 22faches Volumen Cyangas absorbirt. In Lösung zersetzt sich dasselbe aber allmählich unter Bildung mehrerer Producte, worunter Harnstoff. Diese Zersetzung erfolgt unter Betheiligung der Elemente des Wassers, welche sich mit dem Cyan vereinigen.

Syntheti-
sche Bil-
dungswel-
sen des
Cyans.

Bildung. Das Cyan kann nicht auf directem Wege aus Kohlenstoff und Stickstoff erzeugt werden, und der Ausgangspunkt für seine Darstellung sind stets gewisse Cyanmetalle. Diese aber bilden sich auf mehrfache Weise:

- 1) Wenn stickstoffhaltige organische Stoffe bei Gegenwart von Alkalien geglüht werden; in diesem Falle vereinigt sich der Kohlenstoff der organischen Substanz mit dem Stickstoff derselben zu Cyan, welches an das Alkalimetall tritt und damit ein Cyanmetall bildet.
- 2) Wenn man Stickstoffgas über ein zum Glühen erhitztes Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali leitet. Auch hier steigert die Gegenwart eines Alkali's die Affinität des Stickstoffs zum Kohlenstoff, und es wird Cyankalium gebildet.
- 3) Man erhält Cyankalium, wenn man Stickstoffgas und Kohlensäuregas gleichzeitig über erhitztes Kalium leitet.
- 4) Ebenso, wenn ein Gemenge von Ammoniak- und Kohlensäuregas über erhitztes Kalium geleitet wird, oder stickstoffhaltige organische Substanzen mit Kalium geglüht werden.

Bei allen diesen Bildungsweisen kommt es darauf an, Kohlenstoff und Stickstoff *in statu nascenti* zu vereinigen, und zwar bei Gegenwart eines Metalles, welches sich mit dem Cyan zu einem nichtflüchtigen Cyanmetall vereinigen kann.

Diese Bildungsweisen des Cyans sind synthetische, als Product der Zersetzung organischer Verbindungen treten aber Cyan und Cyanverbindungen vielfach auf, so bei der Oxydation vieler organischer Verbindungen, auch stickstofffreier durch Salpetersäure, bei der trockenen Destillation des oxalsauren Ammoniaks und anderer Basen, bei der Gährung des Amygdalins u. s. w.

Darstellung. Die bequemste Weise, das Cyangas darzustellen, ist eine der Darstellung des Sauerstoffgases aus Quecksilberoxyd (vgl. Bd. I, S. 82) vollkommen analoge. Man erhitzt nämlich Quecksilbercyanid, welches dabei in metallisches Quecksilber und Cyangas zerfällt. Letzteres muss über Quecksilber aufgefangen werden. Zur Darstellung des Cyans kann auch derselbe Apparat dienen, den man zur Darstellung des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd anzuwenden pflegt. Bei der Darstellung des Cyans bleibt in der Retorte ein brauner pulverförmiger Körper zurück, der dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das Cyan selbst. Erhitzt man ihn, so geht er wirklich in Cyangas über. Man hat ihn Paracyan genannt.

Darstellung.

Paracyan.

Verbindungen des Cyans.

Das Cyan ist ein einatomiges Radical, dessen Verbindungen sich denen der übrigen Salzbildner: Chlor, Brom und Jod, vielfach analog verhalten.

Verbindungen des Cyans.

Wir werden daher die Cyanverbindungen auch in ähnlicher Ordnung abhandeln, wie wir die der Salzbildner abgehandelt haben.

Cyan und Wasserstoff.

So wie das Chlor verbindet sich auch das Cyan nur in einem einzigen Verhältniss mit Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten zu einer Wasserstoffsäure, zur Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure.

Cyanwasserstoff-
säure.

Cyanwasserstoff. Cyanwasserstoffsäure.

Syn. Blausäure, *Acidum hydrocyanicum* (off.).

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie.



Eigen-
schaften
der wasser-
freien
Blausäure.

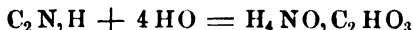
Die reine wasserfreie Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure ist eine wasserhelle bewegliche Flüssigkeit von 0,697 specif. Gew. bei 18° C. Sie siedet schon bei 26,5° C. und erstarrt bei — 15° C. krystallinisch. Sie besitzt einen durchdringenden betäubenden bittermandelölähnlichen Geruch, und ist ein so furchtbares Gift, dass wenige Tropfen davon genügen, den Tod eines Menschen in einigen Minuten hervorzurufen, ja dass schon seine Dämpfe eingeathmet tödtlich wirken können. Die Cyanwasserstoffsäure brennt angezündet mit weisser Flamme, röthet Lackmus, und ist in Wasser und Weingeist in jedem Verhältniss löslich.

Sie ist
eines der
furchtbar-
sten Gifte.

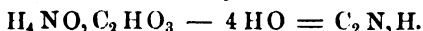
Die wasserfreie Blausäure ist wenig haltbar. Unter Abscheidung eines braunen Körpers wird sie auch in luftdicht verwahrten Gefässen allmählig zersetzt. Hieraus erklärt es sich, dass dieses Gift, wenn es nicht frisch bereitet ist, nicht selten in der Hand von Selbstmördern unwirksam bleibt.

Die Blausäure geht unter Aufnahme von 4 HO in ameisen-saures Ammoniak über, und dieses kann durch Erhitzen wieder in Blausäure zurückverwandelt werden.

Durch Behandlung mit starken Säuren und Alkalien geht die Blausäure unter Aufnahme von 4 Aeq. HO in ameisen-saures Ammoniumoxyd über:



und umgekehrt geht das ameisen-saure Ammoniumoxyd beim Erhitzen unter Verlust von 4 Aeq. HO in Cyanwasserstoffsäure über:



Man kann also Blausäure in ameisen-saures Ammoniumoxyd verwandeln und umgekehrt. Da man Nitrile (vgl. S. 65) solche Verbindungen nennt, die beim Erhitzen der Ammoniumoxydsalze einbasischer Säuren unter Austritt von 4 Aeq. Wasser entstehen, so kann man vom Standpunkte dieser Reaction aus die Blausäure als das Nitril der Ameisensäure betrachten, und demgemäss ihre Formel auch wohl $C_2 \left. \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} N$ schreiben. Das heisst, bei gewissen Reactionen erscheint sie als die Stickstoffverbindung des dreiatomigen Formicyls $C_2 \left. \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} N$, bei anderen aber als die H-Verbindung des Radicals Cyan $C_2 N$.

Die Lösungen der Blausäure in Wasser und Weingeist führen den Namen verdünnte Blausäure. Diese zeigt natürlich ähnliche Eigenschaften wie die wasserfreie, nur sind sie durch die Verdünnung mit Wasser abgeschwächt. Sie ist ebenfalls giftig, und zwar in hohem Grade giftig, doch sind davon, um den Tod zu bewirken, grössere Dosen nöthig als von der wasserfreien Blausäure. Eine 1—2 Proc. wasserfreie Blausäure enthaltende Blausäure ist officinell und wird als Heilmittel gebraucht.

Verdünnte, officinelle Blausäure.

Auch die verdünnte Blausäure zersetzt sich allmählig von selbst unter Bildung von ameisensaurem Ammoniak. Durch Zusatz von einer höchst geringen Menge von Mineralsäuren wird sie haltbarer.

Mit den Metalloxyden setzt sich die Cyanwasserstoffsäure der Chlorwasserstoffsäure vollkommen analog in Cyanmetalle und Wasser um.

Vorkommen. Ob freie Blausäure als solche im Pflanzen- oder Thierorganismus vorkommt, erscheint sehr zweifelhaft, dagegen geben die Kerne der bitteren Mandeln, der Pfirsiche, Kirschen, Apricosen, Pflaumen und Quitten, — die Blüten von Pfirsich, Schlehdorn und Vogelbeerbaum, die Blätter von Pfirsich, Kirschlorbeer und Traubenkirschen, endlich der Wurzelsaft von *Jatropha Manihot* bei der Destillation mit Wasser blausäurehaltige Destillate, indem durch eine Gährung aus dem Amygdalin (s. d.) Blausäure erst erzeugt wird. Die *Aqua Amygdalarum amararum*, *Laurocerasi* und *Cerasorum* sind solche durch Destillation erhaltene blausäurehaltige officinelle und als Heilmittel angewandte Präparate.

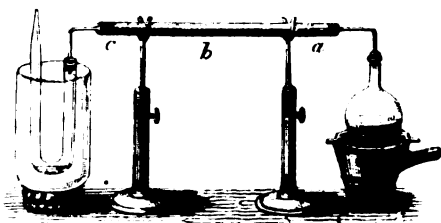
Vorkommen.

Blausäurehaltige officinelle Präparate (*Aquae destillatae* der Pharmacie).

Darstellung. Man erhält die wasserfreie Blausäure, indem man Quecksilbercyanid durch concentrirte Salzsäure zersetzt, und die frei

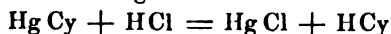
Darstellung der wasserfreien Blausäure.

Fig. 12.

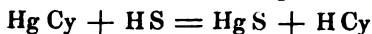


werdende Cyanwasserstoffsäure, um sie von überflüssiger Salzsäure und Wasser zu befreien, zuerst durch eine zur Hälfte mit Marmorstücken, zur Hälfte mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, — dann aber in eine U-förmige Röhre leitet, die von einer Kältemischung umgeben ist. Fig. 12 versinnlicht den ganzen Apparat.

Der Vorgang findet in folgender Weise statt:



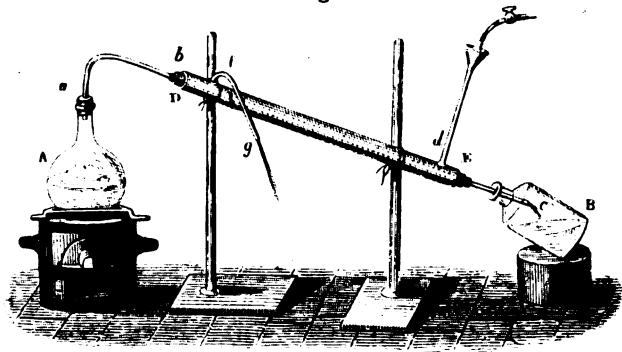
Auch erhält man zweckmässig wasserfreie Blausäure, wenn man Quecksilbercyanid durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt:



Die wasserhaltige Blausäure erhält man am zweckmässigsten durch Destillation eines Gemenges von 10 Thln. Ferrocyankalium (Blutlaugensalz) mit einem Gemisch von 6 Thln. Schwefelsäure und 40 Thln. Wasser. Man erhitzt das Gemisch über Kohlen in einem Kolben, der mit einem Liebig'schen

Darstellung der verdünnten Blausäure.

Kühler in Verbindung steht, Fig. 13, und fängt das Destillat in der Flasche B auf. Das Destillat ist von wechselnder Stärke, man verdünnt es, nachdem man seine Stärke ermittelt, wenn die Säure als officinelle Säure Anwen-
Fig. 13.



dung finden soll, mit Wasser, bis es auf eine Stärke von 2 Proc. wasserfreier Blausäure gebracht ist.

Die Theorie des Vorganges werden wir erst später (Ferrocyankalium) erläutern.

Erken-
nung der
Blausäure.

Erkennung der Blausäure. Die Blausäure ist für den Geübten schon durch ihren charakteristischen Geruch erkennbar, zur Erkennung derselben auf chemischem Wege, auch wenn nur Spuren davon vorhanden sein sollten, sind folgende Reactionen besonders geeignet.

Man setzt zu der auf Blausäure zu prüfenden Flüssigkeit Eisenoxyduloxylösung, hierauf caustisches Kali und dann Salzsäure in Ueberschuss; es entsteht ein blauer Niederschlag von Berlinerblau, oder bei Spuren eine grüne Färbung der Flüssigkeit, aus der sich bei längerem Stehem Flocken von Berlinerblau absetzen.

Man fügt zu der auf Blausäure zu prüfenden Flüssigkeit etwas Schwefelammonium und erwärmt so lange, bis der Geruch nach Schwefelammonium vollkommen verschwunden und die Flüssigkeit farblos ist. Setzt man nun einen Tropfen Eisenchlorid zu, so färbt sich die Flüssigkeit blutroth.

Haloidsalze des Cyans.

Cyanmetalle.

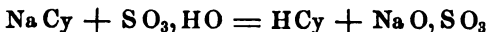
Cyanme-
talle.

Die Verbindungen des Cyans mit den Metallen haben ganz den Charakter der Haloidsalze, und zeigen auch gleiche Bildungsweisen und Zersetzungen.

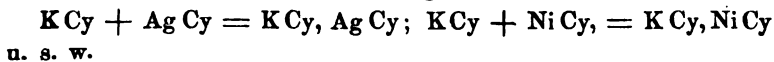
Sie bilden sich nämlich theils direct durch Einwirkung des Cyangases auf das Metall, so verbrennt Kalium im Cyangase mit rothem Lichte, — theils indirect durch Umsetzung bei der Einwirkung der Cyanwasserstoff-

säure auf Metalloxyde: $MO + HCy = MCy + HO$, — und durch doppelte Zersetzung; $AgO, NO_5 + KCy = AgCy + KO, NO_5$.

Die Cyanmetalle sind theils farblos, theils gefärbt, theils krystallisirbar und theils amorph. Die Cyanalkalimetalle sind in Wasser löslich, riechen nach Blausäure, sind bei Luftabschluss und Abwesenheit von Wasser geglüht feuerbeständig, verwandeln sich aber an der Luft geglüht, oder bei gewöhnlicher Temperatur mit Ozon behandelt in cyansaure Salze. Auch mit Metalloxyden geglüht, entziehen sie diesen den Sauerstoff und gehen in cyansaure Salze über. Auch Schwefelmetalle endlich reduciren sie unter Bildung von Schwefelcyanverbindungen; durch dieses Verhalten werden die Cyanalkalien zu einem in der analytischen Chemie vielfach gebrauchten Reductionsmittel (vgl. Bd. I. S. 550). Die Cyanalkalimetalle bräunen Curcuma und ihre Lösungen zersetzen sich allmählig ähnlich der Blausäure unter Bildung ameisensaurer Salze. Rascher erfolgt diese Zersetzung beim Kochen oder bei der Behandlung mit Alkalien, wobei der Stickstoff in der Form von Ammoniak austritt. Die Cyanverbindungen der schweren Metalle werden meist beim Glühen zersetzt, wobei Metall oder Kohlenstoffmetall zurückbleibt, und nur wenige sind in Wasser löslich. Säuren entwickeln aus den Cyanmetallen Blausäure, z. B.:



Eine Eigenthümlichkeit der Haloidsalze des Cyans ist ihre Neigung unter einander Doppelsalze zu bilden. So vereinigen sich die Cyanüre der Alkalimetalle mit einigen unlöslichen Cyanüren der schweren Metalle zu solchen löslichen Doppelverbindungen:



Einige dieser Doppelcyanüre werden durch Säuren in der Kälte unter Entwicklung von Blausäure und Abscheidung der unlöslichen Cyanmetalle zerlegt, und dieselbe Zerlegung erfolgt durch Metallsalze.

Alle Cyanmetalle, die einfachen wie die Doppelcyanüre sind giftig, und zwar sehr heftig wirkende Gifte.

Die Cyanalkalimetalle mit den Cyanverbindungen des Eisens, Kobalts und Platins zusammengebracht, erleiden merkwürdige Umsetzungen, in Folge deren gepaarte metallhaltige Radicale entstehen, die nicht mehr Cyan sind, wenn sie gleich in nahen Beziehungen zu ihm stehen, und deren Verbindungen nicht giftig sind.

Die wichtigeren Cyanmetalle sind:

Cyankalium. Kalium cyanatum: KCy . In feuchter Luft zerfiesslich, in Wasser sehr leicht, auch in Weingeist, aber nicht in absolutem Alkohol lösliche farblose Würfel oder Octaëder. Schmilzt in der Rothglühhitze, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, riecht stark nach Blausäure, ist höchst giftig, und reagirt in wässriger Lösung stark alkalisch. Die Lösungen desselben zersetzen sich sehr leicht unter Entwicklung

von Ammoniak und Bildung von ameisensaurem Kali. Es ist ein vielfach gebrauchtes Reductionsmittel, indem es unter Aufnahme von Sauerstoff leicht in cyansaures Kali übergeht.

Das Cyankalium bildet sich durch Verbrennen des Kaliums in Cyangas, beim Glühen von Kalium oder kohlen-saurem Kali mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen, und auf andere Weise mehr. Es wird durch Glühen von Blutlaugensalz, Ferrocyankalium (s. unten) in schmiedeeisernen Gefässen, und Auskochen der geschmolzenen Masse mit Weingeist, welcher das gebildete Cyankalium auflöst, dargestellt. Eine reichlicher Ausbeute erhält man durch Schmelzen eines Gemenges von entwässertem Blutlaugensalz und trockenem kohlen-saurem Kali in einem eisernen Tiegel. Die Theorie des Vorgangs werden wir weiter unten erörtern.

Cyannatrium.

Cyannatrium: Na Cy , verhält sich in allen Stücken dem Cyankalium so ähnlich, wie das Chlornatrium dem Chlorkalium.

Cyanammonium.

Cyanammonium: $\text{NH}_4 \cdot \text{Cy}$. Farblose Würfel, bei 36°C . sich verflüchtigend, brennbar, in Wasser und Weingeist löslich. Riecht nach Blausäure und Ammoniak zugleich, und ist höchst giftig. Wird durch Erhitzen eines Gemenges von Salmiak und Cyankalium dargestellt.

Cyannickel.

Cyannickel: Ni Cy . Apfelgrüner Niederschlag, durch Fällung von schwefelsaurem Nickeloxydul mit Cyankalium erhalten, unlöslich in Wasser, löslich in überschüssigem Cyankalium zu einem Doppelsalz.

Cyanzink.

Cyanzink. *Zincum cyanatum*: Zn Cy . Weisses Niederschlag durch Fällung eines Zinkoxydsalzes mit Cyankalium dargestellt. Gibt ebenfalls mit Cyankalium ein Doppelsalz.

Eisencyanür und Cyanid.

Eisencyanür: Fe Cy , und Eisencyanid: $\text{Fe}_2 \text{Cy}_3$, sind im isolirten Zustande nicht bekannt. Man kann sie aber in Verbindungen annehmen, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Cyanquecksilber.

Cyanquecksilber. Quecksilbercyanid. *Hydrargyrum cyanatum*: Hg Cy . Das Cyanquecksilber stellt grosse farblose, quadratische Säulen dar, die an der Luft unveränderlich sind, sich in Wasser, aber auch wengleich schwieriger in Weingeist lösen, und beim Erhitzen in metallisches Quecksilber und Cyangas zerfallen, weshalb diese Verbindung auch zur Bereitung des Cyangases dient.

Salpetersäure löst das Quecksilbercyanid ohne Zersetzung auf, Schwefelwasserstoff dagegen setzt es in Blausäure und Schwefelquecksilber um, worauf eine Methode der Darstellung wasserfreier Blausäure beruht. Auch von Salzsäure wird es leicht zerlegt.

Das Quecksilbercyanid ist höchst giftig, wird aber auch als Arzneimittel angewendet.

Das Cyanquecksilber verbindet sich mit Chlor-, Brom- und Jodmetallen zu Doppelsalzen, die krystallisirbar sind, und auf 2 Aeq. Cyanquecksilber 1 Aeq. Chlor-, Brom- oder Jodmetall enthalten. Auch mit

mehreren Sauerstoffsalzen, wie salpetersaurem Silberoxyd, chromsaurem Kali, unterschwefligsaurem Natron, verbindet es sich zu krystallisirbaren Doppelverbindungen.

Man erhält das Cyanquecksilber durch Auflösen von gelbem Quecksilberoxyd in wässriger Blausäure und Abdampfen zur Krystallisation, oder durch Kochen von Berlinerblau mit Wasser und Quecksilber.

Cyansilber: AgCy. Diese dem Chlorsilber vollkommen analoge Verbindung fällt auf Zusatz von Blausäure zu einer Silberlösung in Gestalt eines weissen flockigen Niederschlags, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, aber leicht löslich in Ammoniak ist. Von Cyankalium wird er dagegen leicht aufgelöst, indem sich eine Doppelverbindung, von der weiter unten näher die Rede sein wird, bildet. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung, und lässt metallisches Silber und Paracyansilber zurück.

Kupfercyanür: Cu₂Cy, und Kupfercyanid: CuCy. Cyankalium fällt aus einer Kupferoxydlösung einen braunen Niederschlag von Kupfercyanid, der im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Erwärmt man den Niederschlag in der Flüssigkeit, so wird er unter Entwicklung von Cyan weiss, und geht in Kupfercyanür über. Beide Verbindungen vereinigen sich mit Cyanalkalien zu löslichen Doppelverbindungen.

Goldcyanür: AuCy, und Goldcyanid: AuCy₃. Eine möglichst neutrale Chlorgoldlösung mit einer heissen concentrirten Cyankaliumlösung vermischt, setzt farblose Krystalle einer Doppelverbindung ab, aus der durch stärkere Säuren sich das Goldcyanid in farblosen Krystallblättern abscheiden lässt. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Wird Gold in Königswasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt, und der Niederschlag in heisser Cyankaliumlösung gelöst, so scheidet sich beim Erkalten Kaliumgoldcyanür aus, aus welchem durch Salzsäure oder Salpetersäure das Goldcyanür als ein gelbliches Pulver gefällt wird, das in Alkohol, Aether und Wasser löslich ist.

Sämmtliche einfache Cyanmetalle sind heftige Gifte.

Doppelcyanmetalle.

Dieselben bilden sich beim Vermischen von Cyankaliumlösung oder der Lösungen der Cyanalkalien überhaupt, mit den Cyanüren einiger schweren Metalle, wie bereits oben S. 471 auseinandergesetzt wurde. Einige davon bieten ein besonderes praktisches Interesse dar, weshalb wir sie besonders erwähnen:

Cyankalium-Cyannickel, Cyannickelkalium: NiCy, KCy, bildet sich durch Auflösen des durch Cyankalium aus Nickeloxydulsalzen gefällten Cyannickels im überschüssigem Cyankalium. Beim Verdampfen scheiden sich orangegelbe Krystalle der Doppelverbindung aus. Durch

Säuren wird sie unter Abscheidung von Cyannickel zersetzt, welches beim Sieden mit überschüssigen Säuren in Nickeloxydulsalz übergeht. Dieses Verhalten ist in analytischer Beziehung wichtig.

Cyankalium-silberkalium dient als galvanische Versilberungsflüssigkeit.

Cyankalium-Cyansilber, Cyansilberkalium: Ag Cy, K Cy .
Man erhält dieses Doppelsalz durch Auflösen von Cyansilber in Cyankaliumlösung und Eindampfen in regelmässigen Octaëdern. Dieses Salz wendet man bei der galvanischen Versilberung als Elektrolyten an, indem es durch den galvanischen Strom in der Weise zersetzt wird, dass das Silber sich am negativen Pole compact abscheidet.

Liebig's Methode, den Gehalt der officinellen Blausäure zu bestimmen.

Die Existenz dieser Doppelverbindung liegt ferner einer von Liebig ersonnenen, sehr einfachen und sicheren Methode zu Grunde, den Gehalt der officinellen Blausäure an wasserfreier Blausäure zu ermitteln.

Versetzt man nämlich eine genau gemessene Menge der officinellen Blausäure mit Kali bis zur vollkommenen Sättigung, und fügt hierauf eine Auflösung von sal-

Fig. 14.

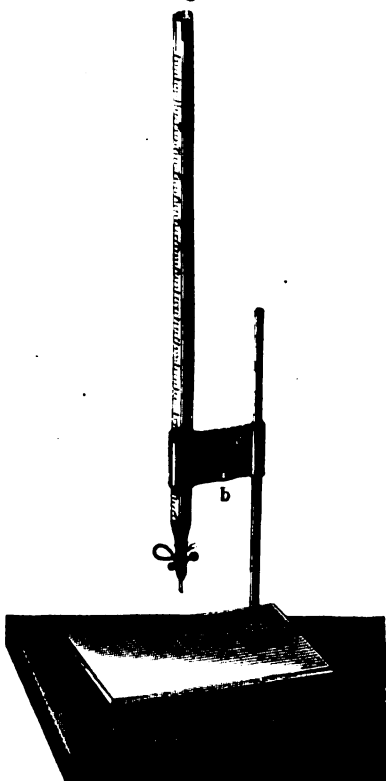


Fig. 15.



petersaurem Silberoxyd zu, so entsteht anfänglich eine Trübung, die beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, indem sich das anfangs gebildete Cyansilber mit dem Cyankalium zur Doppelverbindung Cyansilberkalium: $\text{Ag Cy, K}_2\text{Cy}$, vereinigt, die löslich ist. Von dem Augenblicke an aber, wo sich sämtliches Cyan in dieser Doppelverbindung befindet, bringt jeder weiter zugesetzte Tropfen von Silberlösung einen bleibenden Niederschlag von Cyansilber hervor. Um sämtliches Cyan aber in dieses Doppelcyanür überzuführen, muss auf zwei Aequivalente vorhandenen Cyans ein Aequivalent Silber der Lösung zugesetzt werden, oder was dasselbe ist: ein Aequivalent Silber in der bis zur Erzeugung eines bleibenden Niederschlags verbrauchten Silberlösung entspricht 2 Aequivalenten Blausäure in der geprüften officinellen Blausäure, denn die Verbindung Ag Cy, K Cy enthält 1 Aeq.

Ag auf 2 Aeq. Cyan. Kennt man daher den Gehalt der Silberlösung, die man anwendet, ist dieselbe titriert, und setzt man dieselbe aus einer Bürette, Fig. 14, der

genau gewogenen oder gemessenen, mit Kali übersättigten Blausäure zu, so kann man aus dem Volumen der verbrauchten Silberlösung den Gehalt der officinellen Blausäure an wasserfreier leicht berechnen. Für je 108 Gewichtstheile Silber (1 Aeq.) in der verbrauchten Lösung werden nämlich in der geprüften Blausäure 54 Gewthe. (2 Aeq.) wasserfreie Säure enthalten sein. Wäre z. B., wie es zweckmässig ist, die Silberlösung so titirt, dass 1000 C. C. derselben 10,8 Grm. Silber enthielten, so entspräche 1 C. C. 0,0108 Grm. Silber, und für je 1 C. C. dieser Lösung, die bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags verbraucht wären, wären in der officinellen Blausäure 0,0054 Cyanwasserstoffsäure enthalten.

Um sich bei dem Abmessen der Blausäure mittelst einer Pipette dagegen zu schützen, dass man nicht durch unvorsichtiges Saugen Blausäure in den Mund bekommt, benutzt man zweckmässig die Pipette Fig. 15. Diese graduirte Pipette trägt am oberen Ende ein mit Glaubersalz und Kalkhydrat gefülltes Röhrchen, welches mittelst eines Kautschukrohrs mit der Pipette verbunden ist, und durch einen Quetschhahn davon abgeschlossen werden kann. Indem man den Quetschhahn öffnet, saugt man bis über die Marke an, lässt durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns bis an den Nullpunkt der Theilung auslaufen, und bringt hierauf das genau gemessene Volumen in das dafür bestimmte Gefäss.

Auch zur Prüfung blausäurehaltiger Wasser: *Aqua Amygdalar. amar.* — *Laurocerasi* u. s. w. kann dieses Verfahren Anwendung finden, da diese Wasser aber meist trübe sind, wodurch die Beurtheilung des Endes der Operation erschwert wird, so setzt man so viel starken Weingeist zu, bis das Wasser klar geworden ist.

Kupfercyanür-Cyanammonium: $Cu_2 Cy, N H_4 Cy$, Diese Doppelverbindung bildet sich, wenn man zu einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten blausäurehaltigen Flüssigkeit eine Lösung eines Kupferoxydsalzes zufügt. Hierbei verschwindet die blaue Farbe des Kupferoxyd-Ammoniak so lange, bis die aus gleichen Aeq. bestehende Doppelverbindung gebildet ist. Jeder weiter zugesetzte Tropfen der Kupferlösung bringt eine bleibende Bläuung hervor. Dieses Verhältniss hat man ebenfalls zu einer Methode der Gehaltsbestimmung der officinellen Blausäure, und namentlich der trüben blausäurehaltigen Wasser benutzt, die aber weniger genau ist, wie die Silberprobe.

Kupfercyanür-Cyanammonium.

Goldcyanür-Cyankalium, Kaliumgoldcyanür: $Au Cy, K Cy$, und Goldeyanid-Cyankalium: $Au Cy_3, K Cy$, deren Bereitung bereits weiter oben angegeben wurde, werden bei der galvanischen Vergoldung in Lösung angewendet. Alle diese Doppelcyanüre sind ebenfalls heftige Gifte.

Kaliumgoldcyanür und Cyanid sind in der galvanischen Vergoldungsflüssigkeit enthalten.

Haloidäther des Cyans.

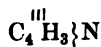
Methylcyanür: $C_2 H_3, Cy$. Farblose, bei 77°C. siedende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit.

Methylcyanür

Wird erhalten, indem man Cyankalium mit methylschwefelsaurem Kali, oder essigsäures Ammoniak mit Phosphorsäureanhydrid destillirt. Durch kochende Kalilauge wird es in der That in Essigsäure und Ammoniak verwandelt.

Durch seine Darstellung aus essigsäurem Ammoniumoxyd: $N H_4 O, C_4 H_3 O_3 - 4 H O = C_2 H_3, C_2 N$, und sein Verhalten zu Kalilauge er-

scheint das Methylcyanür als das Nitril der Essigsäure als Acetonitril und erhält, betrachtet man es von diesem Standpunkte, die Formel



Ist Acetonitril.

d. h., es ist die Stickstoffverbindung des dreiatomigen Radicals Acetyl.

Aethylcyanür

Aethylcyanür: C_4H_5 , Cy. Oelige, angenehm riechende, ätherische Flüssigkeit, bei $82^\circ C$. siedend, schwer löslich in Wasser. Wird durch Kalium unter Bildung von Cyankalium und einer eigenthümlichen polymeren organischen Base, des Cyanäthins: $C_{18}H_{15}N_3$, zersetzt.

Durch Säuren und durch Alkalien wird es unter Aufnahme von Wasser in Propionsäure und Ammoniak verwandelt.

Man erhält das Aethylcyanür durch Destillation von Cyankalium mit ätherschwefelsaurem Kali, oder von propionsaurem Ammoniak mit Phosphorsäureanhydrid.

Ist Propionitril.

Das Aethylcyanür ist demnach Propionitril: $C_6H_5\}N$, d. h. propionsaures Ammoniumoxyd 4 Aeq. Wasser, oder die Stickstoffverbindung des dreiatomigen Radicals C_6H_5 .

Propylcyanür

Propylcyanür: C_6H_7 , Cy. Nach Bittermandelöl riechende, bei $118^\circ C$. siedende Flüssigkeit, die durch Destillation von buttersaurem Ammoniak mit Phosphorsäureanhydrid erhalten, und durch Kalilauge in Buttersäure und Ammoniak übergeführt wird. Das Propylcyanür ist demnach das Nitril der Buttersäure, Butyronitril $C_8H_7\}N$

Ist Butyronitril.

oder die Stickstoffverbindung des dreiatomigen Radicals C_8H_7 .

Butylcyanür

Butylcyanür: C_8H_9 , Cy. Farbloses dünnflüssiges, leichtes, aromatisch riechendes Oel, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei $125^\circ C$. siedend. Durch Kalilauge wird es in Baldriansäure und Ammoniak verwandelt.

findet sich unter den Oxydationsproducten der Albuminate und des Leucins.

Man erhält es bei der Destillation des Valeramids mit Phosphorsäureanhydrid, es bildet sich aber auch bei der Oxydation des Leims und Käsestoffs mit Chromsäure und bei der Behandlung des Leucins mit Braunstein und Schwefelsäure.

Es ist Valeronitril.

Das Butylcyanür ist Valeronitril $C_{10}H_9\}N$, d. h. valeriansaures Ammoniumoxyd — 4 Aeq. HO, oder die Stickstoffverbindung des dreiatomigen Radicals $C_{10}H_9$.

Amylcyanür

Amylcyanür: $C_{10}H_{11}$, Cy. Leicht bewegliches, bei $146^\circ C$. siedendes, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliches Liquidum, welches durch Kalilauge in Ammoniak und Capronsäure übergeführt wird. Wird durch Destillation von Cyankalium mit amylschwefelsaurem Kali dargestellt.

Ist Capronitril.

Es erscheint als Capronitril $C_{12}H_{11}\}N$.

Phenylcyanür: C₁₂H₅, Cy. Farbloses, ähnlich wie Bittermandelöl riechendes, bei 191° C. siedendes Liquidum, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Durch Kalilauge wird es in Benzoesäure und Ammoniak verwandelt, und erscheint auch durch seine Darstellung: trockene Destillation des benzoësauren Ammoniaks als Benzotrinitril: Phenylcyanür
ist Benzotrinitril.



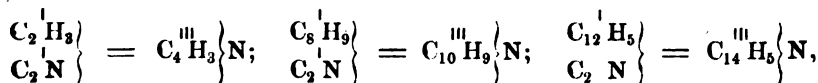
Mit Schwefelwasserstoff gibt es Sulfobenzamid: C₁₄H₇NS₂, und mit Salpetersäure Nitrobenzotrinitril: C₁₄H₄(NO₃)₃N.

Cumylcyanür: C₁₈H₁₁, Cy. Bei 239° C. siedende, aromatisch riechende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit. Bildet sich bei der trockenen Destillation des cuminsauren Ammoniaks, und kann demnach als Cumonitril: C₂₀H₁₁^{III}N betrachtet werden. Cumylcyanür
ist Cumonitril.

Auch ein Benzylcyanür: C₁₄H₇, Cy, ist dargestellt, welches durch Alkalien sich in Toluylsäure und Ammoniak spaltet, und daher als Nitril der Toluylsäure betrachtet werden kann. Benzylcyanür
ist Tolunitril.

Die Haloidäther des Cyans zeigen demnach ein Doppelgesicht. Von einem Standpunkte aus erscheinen sie als die Cyanverbindungen der Alkoholradicale, von einem anderen als Nitrile, d. h. als die Stickstoffverbindungen dreiatomiger Radicale oder als Ammoniumoxydsalze — 4 Aeq. HO.

Sie haben also gewissermaassen zwei rationelle Formeln:



je nachdem man dabei das eine oder das andere Verhalten vorzugsweise ins Auge fasst.

Von den Cyanüren der Säureradicalen erwähnen wir das



Destillation von Quecksilbercyanid mit Benzoylchlorür als eine in der Vorlage krystallinisch erstarrende Masse von zu Thränen reizendem Geruch, welche bei 31° C. schmilzt, und bei 206° C. siedet.

Nitromethylcyanür. Knallsäure: C₂H₂(NO₃), Cy. — Diese Verbindung, welche von einigen Chemikern als Bicyansäure: $C_4^II N_2 \overset{II}{O}_4$ aufgefasst wird, und wegen des explosiven Charakters ihrer Verbindungen den Namen Knallsäure erhalten hat, ist im freien Zustande nicht bekannt. Die allgemeine Formel ihrer Verbindungen ist: $C_4^II N_2 \overset{II}{M}_2 \overset{II}{O}_4$

oder $C_2M_2 \cdot (NO_4), Cy$. Das Verhalten der Verbindungen zeigt nämlich, dass nur die Hälfte des Kohlenstoffs darin als Cyan enthalten ist, während die andere Hälfte bei den geeigneten Zersetzungen Kohlensäure liefert, und dass ferner die eine Hälfte des Stickstoffs als der Atomgruppe NO_4 zugehörig, die Verbindung daher als ein Nitrokörper betrachtet werden muss. Man kann daher die hypothetische Knallsäure als Nitromethylecyanür oder was dasselbe ist, als Nitracetonitril: $C_4H_2 \cdot (NO_4) \cdot N$ betrachten, und die knallsauren Verbindungen als Nitromethylecyanür, in welchem der Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist, wofür auch die Bildung dieser Verbindungen spricht. Die für uns wichtigen Verbindungen sind:

Knall-
queck-
silber.

Knallquecksilber: $C_2Hg_2 \cdot NO_4, Cy$. Weisse, seideglänzende Nadeln, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich. Verpufft durch Stoss und Schlag mit röthlichem Licht und grosser Gewalt, ebenso durch Erwärmen, den elektrischen Funken, oder Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure.

Wird erhalten, indem man Quecksilber mit concentrirter Salpetersäure und Alkohol behandelt, wobei sehr heftige Einwirkung stattfindet, und sich das Knallquecksilber ausscheidet, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

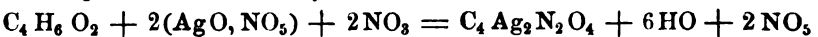
dient zur
Füllung
der Zünd-
hütchen.

Das Knallquecksilber mit $\frac{1}{3}$ Salpeter gemengt, dient zur Füllung der Zündhütchen für Percussionsgewehre.

Knall-
silber.

Knallsilber: $C_2Ag_2 \cdot NO_4, Cy$. Weisse Nadeln, der obigen Verbindung auch in den Löslichkeitsverhältnissen gleichend. Das Knallsilber kann bis $100^\circ C$. erhitzt werden, in höherer Temperatur aber, und selbst durch den schwächsten Stoss verpufft es mit grosser Gewalt, sogar unter Wasser. Es ist giftig.

Es wird in analoger Weise dargestellt wie das Knallquecksilber. Auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird Knallsilber erhalten:



Auch ein Knallsilber-Kalium $C_2Ag \cdot Ka \cdot NO_4, Cy$

und eine saure Verbindung $C_2Ag \cdot H \cdot NO_4, Cy$
(saurer knallsaures Silber)

sind dargestellt.

Cyan und Sauerstoff.

Cyansäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



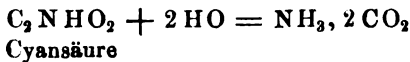
Cyan-
säure.

Die Cyansäure stellt eine farblose, sehr bewegliche und flüchtige Flüssigkeit dar, von stark saurer Reaction und schwachem, an den der

concentrirten Essigsäure erinnernden Geruch. Ein Tropfen davon auf die Haut gebracht, erzeugt unter heftigem Schmerz sogleich eine Blase.

Die Cyansäure ist im freien Zustande eine sehr wenig beständige Verbindung. Bei 0° C. erhält sie sich einige Zeit lang, allein schon wenige Grade über 0° verwandelt sie sich, indem sie sich stark dabei erhitzt, in eine weisse, porzellanartige, undurchsichtige Masse, welche man Cyamelid oder auch wohl unlösliche Cyanursäure genannt hat, und welche dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die Cyansäure. Durch Erhitzen geht dieser Körper wieder in Cyansäure über, so dass man sonach diese wahrscheinlich polymeren Verbindungen willkürlich ineinander verwandeln kann.

In Berührung mit Wasser zersetzt sich die Cyansäure alsbald, indem sie sich in doppeltkohlensaures Ammoniak verwandelt:



geht bei Berührung mit Wasser in doppeltkohlensaures Ammoniak über.

In ätherischer Lösung hält sie sich einige Zeit.

Die Cyansäure ist eine einbasische Säure und bildet mit Basen die cyansauren Salze.

Bildung und Darstellung. Die Cyansäure bildet sich auf mehrfache Weise, so bei der Behandlung des Cyans mit Bleisuperoxyd, oder wenn man Cyangas in Kalilauge leitet: $2\text{C}_2\text{N} + 2\text{KO} = \text{K}, \text{C}_2\text{N} + \text{KO}, \text{C}_2\text{NO}$. Cyansaure Salze bilden sich bei der Oxydation des Cyankaliums durch Schmelzen an der Luft, Behandlung mit Ozon, oder andere Oxydationsmittel. Das einfachste Verfahren, Cyansäure darzustellen, besteht darin, Cyanursäure in einer kleinen Retorte bis zum schwachen Glühen zu erhitzen, und den übergehenden Cyansäuredampf in einer stark erkälteten Vorlage zu verdichten.

Bildung und Darstellung.

Cyansaure Salze.

Cyansaure Salze.

Die cyansauren Alkalien sind in Wasser löslich, und sind, vollkommen trocken, feuerbeständig. Ihre Auflösungen werden durch Bleioxyd-, Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalze weiss, durch Kupferoxydsalze aber grünbraun gefällt. Es gelingt nicht, durch stärkere Säuren die Cyansäure daraus unzersetzt abzuscheiden; versetzt man ihre Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht unter Aufbrausen Kohlensäure, und schwefelsaures Ammoniak bleibt in Lösung.



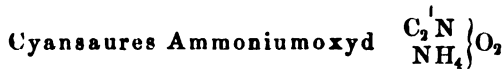
Glänzende, denen des chlorsauren Kali's ähnliche Krystallblättchen, die sich in Wasser leicht lösen, aber sich in wässriger Lösung, besonders rasch in der Wärme in Ammoniak und kohlensaures Kali zersetzen.

Cyansaures Kali.

Dieselbe Zersetzung erleidet das Salz, wenn es in feuchter Luft liegt. Beim Erhitzen schmilzt es, und geht, mit leicht reducirbaren Oxyden in Berührung dabei in kohlensaures Kali über.

Die einfachste Methode seiner Darstellung besteht darin, dass man gut entwässertes Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) mit seinem halben Gewicht trockenen Braunstein gemengt auf einer Eisenplatte erhitzt, bis das Gemenge teigig geworden ist. Man behandelt den Rückstand mit kochendem Alkohol, der das gebildete cyansaure Kali auflöst, und beim Erkalten herausfallen lässt.

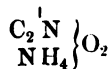
Das cyansaure Kali ist der Ausgangspunkt für die künstliche Darstellung des Harnstoffs.



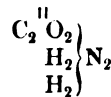
Cyan-
saurer
Ammo-
niumoxyd.

Dieses
Salz geht
beim Ab-
dampfen
seiner Lö-
sungen in
Carbimid
(Harnstoff)
über.

Diese Verbindung, die durch unmittelbare Einwirkung des Ammoniakgases auf Cyangas gebildet wird, aber auch durch Umsetzung des cyansauren Kalis mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd erhalten werden kann, stellt eine weisse, in Wasser und Weingeist lösliche krystallinische Masse dar. Dampft man die Lösungen ab, so krystallisirt aus der eingedampften Lauge Harnstoff, auch beim längeren Stehen der wässerigen Lösung geht diese Umwandlung vor sich, die bei der gleichen Zusammensetzung beider Stoffe sich nur aus einer Umlagerung der Atome erklären lässt. Dies machen die einander gegenüber gestellten Formeln des cyansauren Ammoniumoxydes und Carbimides anschaulich:



Cyansaures Ammoniumoxyd



Harnstoff.

Auch bei dieser Umlagerung macht sich wieder das Doppelgesicht der Cyanverbindungen, und ihre nahe Beziehung zum Carbonyl und dem Ammoniaktypus geltend.

Die Cyan-
säure kann
auch als
Carbimid
aufgefasst
werden.

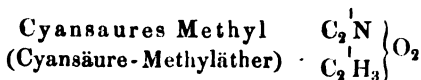
In der That, wenn man vorzugsweise ins Auge fasst, dass bei verschiedenen Reactionen ebensowohl die freie Cyansäure, wie auch die cyansauren Salze durch Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen, so kann man die Cyansäure

als das Imid der Kohlensäure oder als Carbimid $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{O}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$

betrachten, wodurch die oben erwähnten Uebergänge auf das Schlagendste erläutert werden.

Aether der Cyansäure.

Wir erwähnen hier besonders:



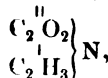
Durch Destillation von cyansaurem und methylschwefelsaurem Kali gewonnen. Sehr flüchtiges Liquidum, das sich mit Wasser sogleich in Kohlensäure und Bimethylcarbamid umsetzt.

Kali verwandelt es in Kohlensäure und Methylamin.

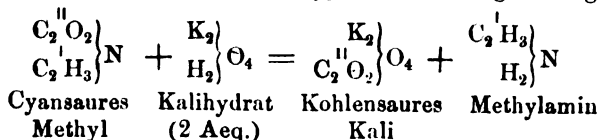
Cyansaures Methyl

wird durch Kali in Kohlensäure und Methylamin verwandelt.

Auch diese Umsetzung wird klar, wenn man die Cyansäure als Carbimid auffasst, dann ist der Cyansäure-Methyläther:



und die Umsetzung erfolgt nach der typischen Formelgleichung:



Wird durch Destillation von cyansaurem Kali und äthylschwefelsaurem Kali dargestellt. Leicht bewegliche, bei 60° C. siedende Flüssigkeit, von heftigem zu Thränen reizendem Geruch. Wasser zerlegt ihn in Kohlensäure und Diäthylcarbamid, Kali in Kohlensäure und Aethylamin.

Cyansaures Aethyl.

Kali führt es in Kohlensäure und Aethylamin über.

Mit Alkohol vereinigt er sich zu Aethylcarbaminsäure-Aethyläther.



Wird in analoger Weise dargestellt, und erleidet analoge Zersetzungen wie die beiden vorhergehenden.

Cyansaures Amyl.

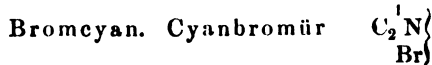
Cyan und Salzbildner.



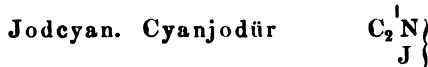
Farbloses, coërcibeles, sehr giftiges Gas von stechendem Geruch. Bei — 15° C. verwandelt es sich in eine wasserhelle Flüssigkeit, bei — 180° C. in lange durchsichtige Nadeln. Das Gas ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich. Längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren, geht es in Chlorbicyan über (s. unten).

Chloreyan.

Man erhält das Chloreyan, indem man Chlorgas über feuchtes Cyanquecksilber leitet.



Bromcyan. Wird auf analoge Weise wie die vorige Verbindung dargestellt. Lange Nadeln, über 16° C. schmelzend, bei + 15° C. aber schon verdampfend, von durchdringendem Geruch, in Wasser und Alkohol löslich und sehr giftig.



Jodcyan. Wird durch Sublimation eines Gemenges von Cyanquecksilber und Jod dargestellt.

Lange, glänzende, durchdringend riechende Nadeln, bei 45° C. sich verflüchtigend. In Alkohol, Wasser und Aether leicht löslich, und äusserst giftig.

Cyan und Schwefel.

Thiocyansäure.

Syn. Schwefelcyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Thiocyan-
säure.
Schwefel-
cyanwas-
serstoff-
säure.

Einige Chemiker nehmen in dieser Verbindung und ihren Derivaten ein gepaartes Radical: Schwefelcyan oder Rhodan an, und dieser Anschauung zu Folge wäre die Formel der Thiocyansäure:



Wir geben der Formel: $C_2 \overset{|}{N} \left. \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} S_2$ den Vorzug, wodurch die Thiocyansäure als ein Analogon der Thiacetsäure u. s. w. erscheint.

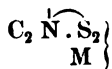
Farblose, ölige Flüssigkeit von stark saurer Reaction, saurem Geschmack und stechendem an den der Essigsäure erinnerndem Geruch. Die Thiocyansäure löst sich in Wasser, und geht bei der Destillation mit Wasser mit diesem unzersetzt über.

Man erhält diese Verbindung indem man thiocyansaures Quecksilberoxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Thiocyansäure Salze. Schwefelcyanmetalle.

Thiocyan-
säure
Salze.

Ihre allgemeine Formel ist nach den beiden Theorien :



Die thiocyanösen Salze oder Schwefelcyanmetalle bilden sich bei der Einwirkung von Schwefel auf Cyankalium, oder von Schwefelmetallen auf Cyangas oder Blausäure. Sie sind zum Theil krystallisirbar und in Wasser löslich. In ihren Auflösungen erzeugen Eisenoxydsalze eine blutrothe Färbung, welche auf Zusatz von Chloralkalien nicht verschwindet (Unterscheidung der Färbung, die Eisenoxydsalze in essigsäuren und meconsäuren Salzen hervorrufen). Durch diese sehr empfindliche Reaction lässt sich die geringste Menge von Schwefelcyanmetallen einerseits und von Eisenoxyd andererseits mit grosser Schärfe erkennen. Die Schwefelcyanmetalle sind nicht giftig.

Schwefelcyankalium. $C_2 \overset{1}{N} \left\{ \begin{array}{l} \\ K \end{array} \right\} S_2$
Thiocyansäures Kali.

Wasserhelle, lange gestreifte Säulen, bei gelindem Erhitzen zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzend. Das Salz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, und zerfliesst an der Luft. Schwefel-
cyan-
kalium.

Man erhält es durch Erhitzen eines Gemenges von Blutlaugensalz (Ferrocyankalium), kohlen-säurem Kali und Schwefel, und Auskochen der geschmolzenen Masse mit Weingeist.

Es wird als Reagens auf Eisenoxydsalze gebraucht.

Schwefelcyannatrium. $C_2 \overset{1}{N} \left\{ \begin{array}{l} \\ Na \end{array} \right\} S_2$
Thiocyansäures Natron.

Sehr zerfliessliche, rhombische, farblose Tafeln, in Wasser und Weingeist leicht löslich. Schwefel-
cyan-
natrium

Die Darstellung dieses Salzes ist der des Kalisalzes analog. Es kommt im Speichel vor, und es rührt davon die blutrothe Färbung her, die der Speichel auf Zusatz neutraler Eisenoxydlösungen annimmt. ist im
Speichel
enthalten.

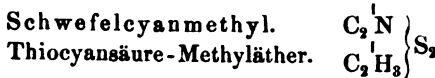
Schwefelcyanammonium. $C_2 \overset{1}{N} \left\{ \begin{array}{l} \\ NH_4 \end{array} \right\} S_2$
Thiocyansäures Ammoniumoxyd.

Farblose, zerfliessliche Krystallblätter. Man erhält die Verbindung durch Vermischen von Blausäure mit gelbem (mit Schwefel gesättigtem) Schwefelammonium und vorsichtiges Verdunsten. Auf dieser Bildung des Schwefelcyanammoniums beruht eine der empfindlichsten Reactionen auf Blausäure (vgl. S. 470). Schwefel-
cyan-
am-
monium.

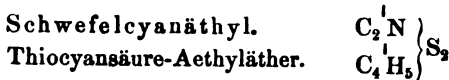
Auch durch Zersetzung von Schwefelcyankupfer mit Schwefelammonium kann man Schwefelcyanammonium erhalten.

Die Schwefelcyanmetalle der schweren Metalle sind wenig lösliche oder unlösliche Niederschläge.

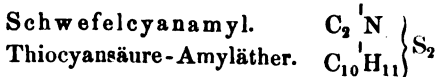
Aether der Thiocyanssäure.

Schwefel-
cyanme-
thyl.

Farbloses, bei 132° C. siedendes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Oel, welches durch Destillation der concentrirten Lösungen von Schwefelcyankalium und methylschwefelsaurem Kali erhalten wird.

Schwefel-
cyanäthyl.

Wasserhelle, bei 146° C. siedende, nach Knoblauch riechende Flüssigkeit. Man erhält es durch Destillation von Schwefelcyankalium mit äthylschwefelsaurem Baryt.

Schwefel-
cyanamyl.

Farbloses, bei 197° C. siedendes Liquidum von penetrantem lauchartigem Geruch, mit weisser leuchtender Flamme brennbar. Wird durch Destillation von Schwefelcyankalium mit amylschwefelsaurem Kali dargestellt.

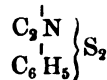
Schwefelcyanallyl.

Syn. Thiocyanssäure-Allyläther, Rhodanallyl, Allylsulfocyanür, Aetherisches Senföl, *Oleum Sinapis aethereum* (off.).

Nach der Radicaltheorie:

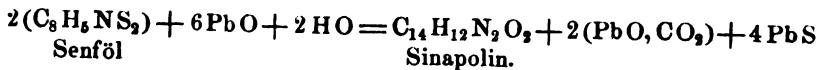


Nach der Typentheorie:

Schwefel-
cyanallyl.
Aetheri-
sches
Senföl.

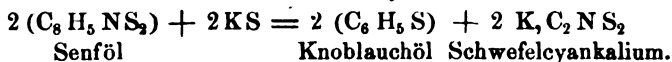
Farblose, allmählich aber gelblich werdende Flüssigkeit von äusserst heftigem, die Schleimhäute angreifendem Geruch und brennendem Geschmack. Es zieht auf der Haut Blasen, ist schwerer als Wasser, siedet bei 148° C. und ist in Wasser kaum, wohl aber in Alkohol und Aether löslich. In der Wärme löst es Schwefel und Phosphor auf.

Das Senföl liefert mehrere interessante Derivate. So verbindet es sich mit Ammoniak zu einer schwefelhaltigen organischen Base: dem Thiosinnamin: $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$ (s. unten). Mit Aethylamin und ähnlichen Basen vereinigt es sich ebenfalls, durch Alkalien und Bleioxyd aber wird es in Diallylcarbamid (Sinapolin) Schwefelmetall und kohlen-saures Salz verwandelt:



Durch weingeistige Kalilösung geht das Senföl in Cyanallylsulfhydrat: C₈ H₇ NS₂, über.

Interessant ist ferner seine künstliche Ueberführung in Knoblauchöl. Wird nämlich Senföl mit Schwefelkalium destillirt, so bildet sich Allylsulfür: Knoblauchöl, und Schwefelcyanalkalium: Ueberführung desselben in Knoblauchöl.

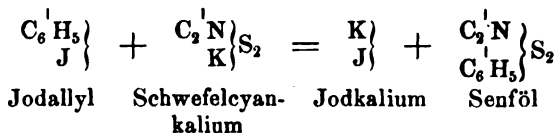


Quecksilber und Kupfer färben sich in Berührung mit Senföl schwarz, und mehrere Metallsalze werden dadurch gefällt.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das ätherische Senföl führt seinen Namen daher, weil es durch Destillation der zerstoßenen Samen des schwarzen Senfs mit Wasser gewonnen wird, und jene allgemeinen Eigenschaften zeigt, die den sogenannten ätherischen Oelen zukommen. Allein es ist in den Senfsamen nicht schon fertig gebildet enthalten, sondern entsteht erst bei der Digestion derselben mit Wasser durch Gährung eines in den Senfsamen enthaltenen stickstoff- und schwefelhaltigen Körpers, der bisher noch nicht isolirt werden konnte, unter der Einwirkung eines in den Senfsamen ebenfalls vorkommenden eiweissartigen Fermentes: des Myrosins. Daher rührt es, dass die Senfsamen vollkommen geruchlos sind, während der Geruch nach Senföl auftritt, wenn die Samen mit Wasser verrieben werden, und dass dieser Geruch mit der Dauer der Einwirkung des Wassers bis zu einem gewissen Grade zunimmt; daher rührt es ferner, dass man kein Senföl erhält, wenn man sogleich nach dem Uebergießen der Samen mit Wasser destillirt, wohl aber, wenn man das Wasser einige Zeit einwirken lässt. Auch einige andere Crucifere n geben bei der Destillation mit Wasser Senföl. Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Das Senföl kann aber auch künstlich dargestellt werden, und zwar in zweifacher Weise: Künstliche Darstellung des Senföls.

Man erhält Senföl, wenn man Allyljodür mit Schwefelcyanalkalium destillirt:



und es bildet sich, wenn man die Quecksilberverbindung des Allylsulfürs: Knoblauchöl, mit Schwefelcyanalkalium behandelt.

Das Senföl wird aber gewöhnlich aus den Senfsamen bereitet, indem man dieselben zuerst durch Pressen von fettem Oel befreit, dann den Presskuchen mit Wasser befeuchtet einige Zeit stehen lässt, und hierauf mit Wasser destillirt. Das mit dem Wasser übergehende Oel wird durch Chlorcalcium entwässert und für sich rectificirt. Bereitung aus den Senfsamen. Wird in der Medicin als blasenziehendes und hautröthendes Mittel angewendet.

Das ätherische Senföl wird in der Medicin als blasenziehendes und hautröthendes Mittel angewendet, zu letzterem Zwecke benutzt man aber

Senfteig.
Sinapis-
mus.

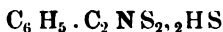
auch den sogenannten Senfteig: *Sinapismus*, mit warmem Wasser zu einem Brei angerührten gepulverten Senfsamen, der ebenfalls der Entwicklung von Senföl seine Wirkung verdankt.

Auch die als Gewürz zu culinarischen Zwecken bereiteten Tafel-senfe verdanken ihre Eigenschaften zum Theil dem ätherischen Senföle.

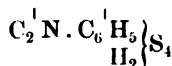
Thiocyanallylsäure.

Syn. Sulfosinapinsäure, Cyanallylsulphydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



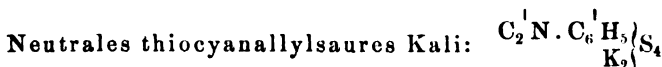
Thiocyan-
allylsäure.

Diese Säure ist im freien Zustande nicht bekannt; ihre Salze aber bilden sich durch Behandlung des Senföls mit den Sulphydraten der betreffenden Metalle.

Auf diese Weise erhält man das



durch Vermischen weingeistiger Lösungen von Kaliumsulphydrat und Senföl, in rhombischen, an der Luft gelb werdenden und allmählich sich zersetzenden Tafeln.



ist ein in weissen körnigen Krystallen anschliessendes Salz, welches man durch Vermischen einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium mit Senföl erhält.

Aus den Auflösungen dieser und anderer Salze lässt sich die freie Säure durch Abscheidung mittelst stärkerer Säuren nicht gewinnen, da sie sich sogleich zersetzt.

Auch die Schwefelcyanverbindungen erscheinen bei gewissen Reactionen als vom Typus Ammoniak abzuleitende Verbindungen; so wie die Cyansäure als das Imid der Kohlensäure betrachtet werden kann, so die Thiocyanensäure als das Imid der Sulfokohlensäure, des Schwefelkohlenstoffs:



Thiocyanensäure



Imid des Schwefelkohlenstoffs.

Bei gewissen Reactionen liefert die Cyansäure Ammoniak und Kohlensäure, die Thiocyanensäure Ammoniak und Sulfokohlensäure (Schwefelkohlenstoff). Wir werden weiter unten beim Thiosinamin sehen, wie diese Anschauung gerade in der Bildung dieser Verbindung Bedeutung gewinnt.

Auch eine Selenocycansäure: $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2 \text{N} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{Se}_2$ und ein

Selencyanallyl: $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2 \text{N} \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \end{array} \right\} \text{Se}_2$ sind dargestellt, aber noch nicht genügend untersucht.

Ammoniakderivate des Cyans.

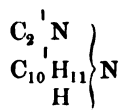
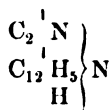
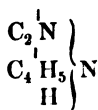
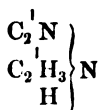
Cyanamid.



Man erhält diese Verbindung durch Einleiten von Chlorcyan in mit Cyanamid gesättigten wasserfreien Aether. Das Cyanamid stellt bei 40° C. schmelzende farblose Krystalle dar. Beim Erhitzen geht es in Melamin über.

Durch Einwirkung von Methylamin, Aethylamin, Anilin auf Chlorcyan erhält man die secundären Amide:

Secundäre
und ter-
tiäre
Cyan-
amide.



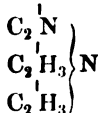
Methylcyanamid

Aethylcyanamid

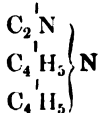
Phenylcyanamid
(Cyananilid)

Amylcyanamid.

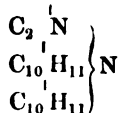
ferner:



Dimethylcyanamid



Diäthylcyanamid

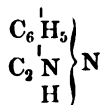


Diamylcyanamid

Alle diese Verbindungen haben nur theoretisches Interesse, daher ihre Erwähnung genügt. Wegen ihrer Beziehung zum Senföl verdienen aber nachstehende Amide eine wenigleich kurze Beschreibung.

Allylcyanamid.

Syn. Sinnamin.

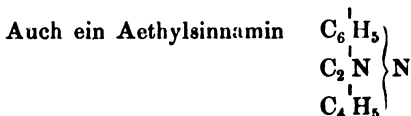
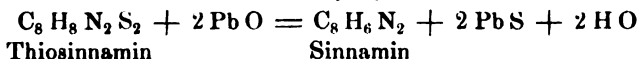


Mit einem Aeq. Krystallwasser krystallisirt das Sinnamin in harten glänzenden Krystallen, die bei 100° C. unter Verlust des Krystallwassers

Allylcyan-
amid. Sinn-
amin.

schmelzen, und in höherer Temperatur sich zersetzen. Das Sinnamin ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch, und treiben das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Mit einigen Säuren ist es verbindbar.

Man erhält das Allylcyanamid durch Behandlung des Thiosinnamins (S. 363 und weiter unten) mit Bleioxydhydrat:



ist dargestellt.

Allylsulfocarbamid.

Syn. Thiosinnamin, Rhodallin.

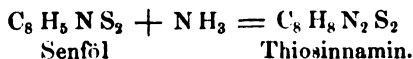


Thiosinamin.
Betrachtungen über seine Constitution.

Nach der von uns gegebenen typischen Formel wäre das Thiosinnamin keine Cyan-, sondern eine Sulfocarbonylallylverbindung. Weiter oben aber, S. 486 haben wir gezeigt, dass die Sulfocyan säure oder Thiocyan säure, ebenso die davon derivirenden Verbindungen als Imid der Sulfokohlensäure oder des Radicals Sulfocarbonyl aufgefasst werden können.

Wenn nun Thiocyan säure als $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2 \text{S}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ aufgefasst wird, so ist folgerichtig

das thiocyan saure Allyl oder das Senföl $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2 \text{S}_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N}$; das Thiosinnamin erhält man aber durch Behandlung des Senföls mit Ammoniak, wobei 1 Aeq. Senföl geradeauf 1 Aeq. Ammoniak aufnimmt, und sich in Thiosinnamin verwandelt:



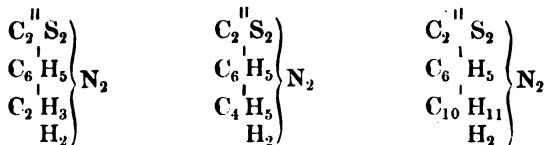
Die Reaction lässt sich typisch in nachstehender Weise versinnlichen:



Das Thiosinnamin krystallisirt in weissen glänzenden Säulen, die bei 70° C. schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen. Dieselben schmecken bitter, und lösen sich in heissem Wasser, so wie in Alkohol und Aether leicht auf. Die Lösungen reagiren nicht auf Pflanzenfarben. Mit einigen Säuren geht das Thiosinnamin krystallisirbare, aber wenig beständige Verbindungen ein. Bleioxyd verwandelt es unter Bildung von Schwefelblei in Sinnamin.

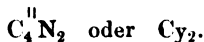
Eigenschaften.

Auch durch Einwirkung von Aethylamin, Methylamin und Amylamin erhält man dem Thiosinnamin correspondirende Verbindungen, nämlich:



B i c y a n .

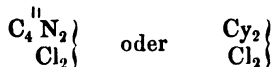
Syn. Zweiatomiges Cyan



Dieses dem Cyan polymere Radical nimmt man in einigen wenigen Verbindungen an, namentlich dem flüssigen Chlorcyan, der Persulfocyan-säure, und endlich in den übrigens bereits S. 478 beschriebenen knallsauren Salzen.

Bicyanchlorür.

Syn. Flüssiges Chlorcyan.



Man erhält diese Verbindung durch Einleiten von Chlorgas in verdünnte Blausäure, die bis auf 0° C. abgekühlt wird, und Behandlung der Flüssigkeit mit Quecksilberoxyd. Man setzt Chlorcalcium zu und destillirt, wobei das Bichlorcyan in die Vorlage übergeht.

Bicyanchlorür (flüssiges Chlorcyan).

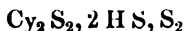
Das Bichlorcyan stellt eine farblose, leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit dar, die bei — 6° C. fest wird, und bei 15° C. siedet. In Wasser ist sie wenig löslich.

Wenn man Chlorgas in verdünnte kalte Blausäure einleitet, so entwickelt sich eine Verbindung von Bicyanchlorür mit Blausäure: $\text{Cy}_2 \text{Cl}_2, \text{HCy}$, eine leichte, bei etwa 20° C. siedende Flüssigkeit, die durch Quecksilberoxyd in Cyanquecksilber und Bicyanchlorür zerlegt wird. Hierauf beruht die Darstellung des Letzteren.

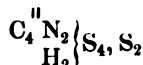
Persulfocycansäure.

Syn. Perthiobicyansäure.

Nach der Radicaltheorie:



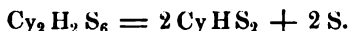
Nach der Typentheorie:



Persulfocycansäure.

Man erhält diese Verbindung durch Behandlung einer gesättigten Auflösung von Schwefelcyankalium mit überschüssiger concentrirter Salzsäure in Gestalt gelber geruch- und geschmackloser Nadeln. In kaltem Wasser ist diese Verbindung wenig, in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Mit den Alkalien bildet sie lösliche, mit den schweren Metalloxyden unlösliche Salze.

Beim Kochen mit Alkalien zerlegt sich die Perthiobicyansäure in Thiocycansäure und Schwefel:



Die Bildung dieser Säure erfolgt unter Austritt der Elemente der Cyanwasserstoffsäure:

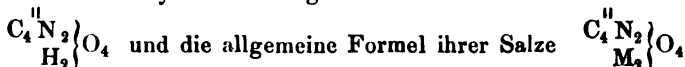


Knallsäure.

Syn. Bicyansäure.

Knallsäure.

Diese Säure, die im freien Zustande nicht bekannt ist, würde, wenn man sie als reine Cyanverbindung auffasst:



geschrieben werden müssen.

Wir haben aber weiter oben die Gründe angegeben, die dafür sprechen, dass in den Verbindungen dieser Säure die Hälfte des Stickstoffs in Form von NO_4 und die andere Hälfte nur als Cyan enthalten sei.

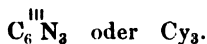
Wir haben demgemäss die Verbindungen der Knallsäure, die von dem Standpunkte gewisser Zersetzungen als Nitracetonitril:



erscheint, bei den Cyanüren der Alkoholradicale abgehandelt.

Tricyan.

Syn. Dreiatomiges Cyan.

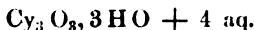


Dieses Radical nimmt man in nachstehenden Verbindungen an:

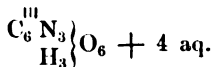
Cyanursäure.

Syn. Tricyansäure.

Nach der Radicaltheorie:

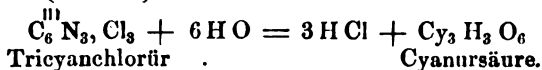


Nach der Typentheorie:



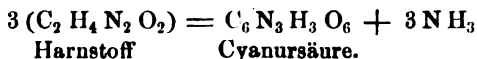
Die Cyanursäure bildet durchsichtige, an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers verwitternde Krystalle, die geruchlos sind, schwach sauer schmecken und Lackmustinktur röthen. Die Cyanursäure ist ziemlich schwierig in kaltem Wasser, leichter in heissem und in Alkohol und Aether löslich. Beim Erhitzen verwandelt sie sich in Cyansäure, mit starken Säuren anhaltend gekocht, in Kohlen-säure und Ammoniak.

Die Cyanursäure bildet sich auf mehrfache Weise; man erhält cyanursaures Kali, wenn man eine Auflösung von cyansaurem Kali mit Essigsäure versetzt; auch entsteht Cyanursäure beim Kochen von Tricyanchlorür (s. unten) mit Wasser:



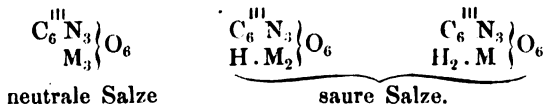
Am einfachsten aber stellt man sie aus dem Harnstoff (Carbamid) dar, indem man denselben vorsichtig so lange erhitzt, bis die anfänglich geschmolzene Masse wieder fest geworden ist. Man löst den Rückstand in Kalilauge, und scheidet aus der kalischen Lösung die Cyanursäure durch Salzsäure aus.

Die Bildung der Cyanursäure erfolgt hier nach der Formelgleichung:



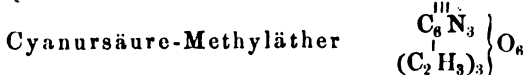
Cyanursaure Salze.

Die Cyanursäure ist eine dreibasische Säure und bildet daher drei Reihen von Salzen, von den allgemeinen Formeln:



Die Salze der Cyanursäure sind meist krystallisirbar, die der Alkalien in Wasser löslich, die übrigen schwer oder unlöslich. Die cyanursauren Alkalien entwickeln beim Schmelzen Cyansäure, cyansaures Ammoniak und Stickgas, und verwandeln sich in cyansaure Salze.

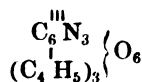
Die Aether der Cyanursäure, namentlich der



Aether der Cyanursäure.

prismatische, bei 140° C. schmelzende Krystalle, und

Cyanursäure-Aethyläther



ebenfalls grosse Krystalle, bei 85° C. schmelzend, werden neben den Cyansäureäthern bei der Destillation von äthyl- und methylschwefelsaurem Kali mit cyansauren Alkalien gewonnen, und verhalten sich überhaupt den Cyansäureäthern vollkommen analog.

Tricyanchlorür.

Syn. Festes Chlorcyan.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Tricyan
chlorür.

Glänzende Nadeln oder Blättchen, bei 140° C. schmelzend und bei 190° C. siedend. Das feste Chlorcyan riecht nach Mäuseexcrementen, löst sich schwierig in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Die Lösungen in wässrigem Alkohol zersetzen sich rasch unter Bildung von Salzsäure und Cyanursäure. Noch rascher erfolgt diese Umsetzung beim Kochen des Tricyanchlorürs mit Wasser oder mit Kalilauge. Von Ammoniak wird es in Salmiak und Chlorcyanamid: 2 N Cy H₂, HCl, verwandelt.

Das Tricyanchlorür entsteht aus dem Cyanchlorür, indem Letzteres in zugeschmolzenen Röhren eingeschlossen, allmählich fest und in Tricyanchlorür verwandelt wird. Am leichtesten erhält man es, wenn man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche wasserfreie Cyanwasserstoffsäure gießt und das Gemenge dem Sonnenlichte aussetzt.

Anhang zu den Cyanverbindungen.

Fulminursäure. Isocyanursäure: C₆H₃N₃O₆.Fulminur-
säure.

Diese Säure, welche mit der Cyanursäure isomer, deren rationelle Formel aber noch nicht ermittelt ist, bildet sich, wenn man knallsaures Quecksilberoxyd mit Chloralkalien kocht. Es scheidet sich dabei Quecksilberoxyd ab, und die filtrirte Lösung enthält nun Quecksilberchlorid und fulminursaures Alkali. Die Fulminursäure, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, stellt nach dem Abdampfen ihrer Lösung eine feste gelbliche Masse dar, die beim Erhitzen schwach verpufft. Sie ist in Wasser leicht löslich, und zeigt in wässriger Lösung deutlich sauren Geschmack.

Die Fulminursäure ist eine einbasische Säure, und bildet mit Metalloxyden Salze, die beim Erhitzen gleich der Säure schwach verpuffen.

Das fulminursaurer Kali: $C_6H_2KN_3O_6$, bildet lange Säulen von starkem Glanz und Lichtbrechungsvermögen, die in heissem Wasser leicht löslich sind, und beim Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung verflammen. Fulminursaurer Kali.

Das fulminursaurer Ammoniak: $C_6H_2(NH_4)N_3O_6$, stellt ebenfalls Krystalle von ausserordentlicher Schönheit dar, die dem klinorhombischen Systeme angehören. Sie haben ein hohes Lichtbrechungs- und Zerstreungsvermögen und doppelte Strahlenbrechung. Fulminursaurer Ammoniak.

M e l l a n.

Syn. Mellon.



Dieses dreiatomige Radical nimmt man in den sogenannten Mellonverbindungen an, die unter der Einwirkung verschiedener Agentien aus Schwefelcyanmetallen entstehen, wobei der Schwefel der Letzteren theils als Schwefelkohlenstoff, theils als Schwefelmetall austritt.

Mellanwasserstoff.

Syn. Mellonwasserstoffsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



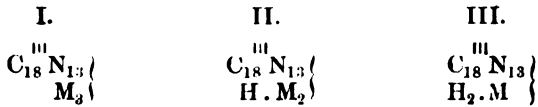
Stark saure, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, welche die Kohlensäure aus kohlen-sauren Salzen austreibt, und sich beim Abdampfen auch im Vacuo zum Theil zersetzt. Mellauwasserstoff.

Man erhält die Mellonwasserstoffsäure durch Behandlung des Mellanquecksilbers mit Schwefelwasserstoff.

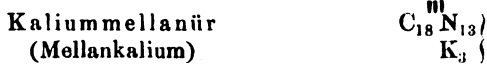
Die Mellonwasserstoffsäure verhält sich wie eine wirkliche, nur eben mehratomige Wasserstoffsäure. Mit Metalloxyden setzt sie sich in Mellanmetalle und Wasser um.

Mellanmetalle.

Dieselben werden, wie bereits oben angedeutet ist, auf mehrfache Weise aus Schwefelcyanmetallen gewonnen. Da die Mellonwasserstoffsäure 3 Aeq. typischen Wasserstoffs enthält, somit eine dreibasische Wasserstoffsäure ist, so ist die allgemeine Formel der Mellanmetalle nicht eine, sondern es sind drei Classen von Mellanmetallen möglich, nämlich: Mellanmetalle.



Das wichtigste Mellanmetall und der Ausgangspunkt für die übrigen ist das:



Mellan-
kalium.

Weiche verfilzte, sehr feine seidenglänzende Nadeln, die in ihrem Ansehen die grösste Aehnlichkeit mit schwefelsaurem Chinin zeigen, und 10 Aeq. Krystallwasser enthalten. Das Kaliummellanür ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in warmem. Die wässrige Lösung schmeckt intensiv bitter. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Beim Erhitzen verliert es sein Krystallwasser, schmilzt in der Rothgluth, und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur in Cyangas, Stickstoffgas und Cyankalium.

Das Mellankalium bildet sich auf mehrfache Weise, so durch Zusammenschmelzen von Schwefelcyankalium mit Antimon- oder Wismuthchlorür, mit Mellan, oder auch wohl durch einfaches Zusammenschmelzen von Schwefel mit Ferrocyankalium.

Am einfachsten erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefelcyankalium und Antimonchlorür bis zum Schmelzen des gebildeten Schwefelantimons. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgelaugt, das gelöste Schwefelkalium mit Bleioxydhydrat entfernt und zur Krystallisation abgedampft.

Giesst man eine mässig verdünnte Auflösung von Mellankalium in warme verdünnte Salzsäure, so erhält man ein Salz von der Formel:



und vermischt man concentrirte Lösungen von Mellankalium mit Essigsäure, so scheidet sich in Krystallen das Salz:



Mellan-
silber.

Das Mellansilber: $C_{18}^{III}N_{13} \left\{ \begin{array}{l} \\ Ag_3 \end{array} \right\}$ ist ein weisser Niederschlag.

Mit den Mellanverbindungen in mehr oder weniger innigem Zusammenhange stehen nachstehende Verbindungen:

Cyamelur-
säure.

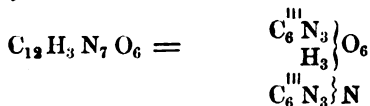
Cyamelursäure: $C_{12}H_3N_7O_6$. Diese Säure entsteht neben Ammelid beim Kochen von Mellankalium mit concentrirter Kalilauge:



Aus dem Kalisalze, durch eine stärkere Säure abgeschieden, stellt die Cyamelursäure einen weissen, in kochendem Wasser löslichen krystallinischen Niederschlag dar. Die Säure ist dreibasisch und enthält demnach drei Aequivalente durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs. Nur die cyamelursäuren Alkalien sind in Wasser löslich.

Durch Kochen mit starken Säuren wird sie in Cyanursäure und Ammoniak verwandelt.

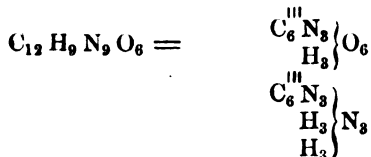
Man könnte die Cyamelursäure als eine Verbindung von Cyanursäure (Tricyansäure) mit Tricyanamid betrachten:



Ammelid (Melanurensäure) $C_{12}H_9N_9O_6$. Bildet sich neben Cyamelursäure beim Erhitzen des Mellaukaliums mit Kalilauge, — entsteht aber ausserdem noch bei der Behandlung des Ammelins und des Melams mit concentrirten Säuren, und beim Erhitzen des Harnstoffs über seinen Schmelzpunkt.

Ammelid.

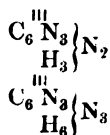
Weisses, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, von Säuren und Alkalien ohne Zersetzung gelöst. Beim Kochen mit Säuren wird es in Cyansäure und Ammoniak verwandelt. Das Ammelid könnte nach obiger von Liebig und Knapp gegebener Formel als eine Verbindung von Cyanursäure mit dem Amide des Tricyans betrachtet werden:



Melam: $C_{12}H_9N_{11}$, nennt man den in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen pulverförmigen weissen Körper, der beim Erhitzen eines Gemenges von Schwefelcyanalkalium und Salmiak, und Behandlung mit Kalilauge erhalten wird, die aus dem Rückstande das Melam auszieht, und beim Erkalten des Filtrats als weisses Pulver fallen lässt. In höherer Temperatur zerfällt es in Ammoniak und Hydromellon.

Melam.

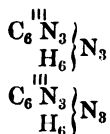
Von kochender Kalilauge wird es unter Ammoniakentwicklung gelöst, beim Erkalten scheidet sich Melamin aus, während Ammelin, Ammelid und Cyanursäure gelöst bleiben. Seine rationelle Formel wäre möglicher Weise:



Melamin. Melamin: $C_{12}H_{12}N_{12}$. Das Melamin bildet sich beim Erhitzen des Cyanamids auf $150^{\circ}C$. (s. dieses), ferner beim Kochen des Melams mit Kalilauge, wobei sich das Melamin ausscheidet.

Das Melamin krystallisirt in glänzenden, farblosen Rhombenoctaëdern, die in kaltem Wasser schwierig, leichter in kochendem Wasser löslich sind, sich in Alkohol und Aether aber gar nicht lösen. Beim Erhitzen schmilzt das Melamin und zersetzt sich in höherer Temperatur. Durch Kochen mit Salpetersäure verwandelt es sich unter Austritt von Ammoniak und Aufnahme von Wasser zuerst in Ammelin, dann in Ammelid und schliesslich in Cyansäure.

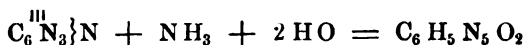
Das Melamin ist eine schwache Salzbasis und vereinigt sich mit Säuren zu krystallisirbaren, aber meist sauer reagirenden Salzen. Man könnte sich das Melamin aus der Vereinigung zweier Moleküle des Amids des Tricyans entstanden denken, in welchem Falle seine Formel in folgender Weise typisch dargestellt werden müsste:



Ammelin. Ammelin: $C_6H_5N_5O_2$. Diese schwach basische Verbindung entsteht bei der Behandlung des Melams oder Melamins mit caustischen Alkalien oder mit Säuren, und bei der Behandlung des Chlorcyanamids mit Kali. Aus der Mutterlauge, aus der sich bei der Behandlung des Melams mit Kalilauge beim Eindampfen das Melamin ausgeschieden hat, durch Essigsäure gefällt, erscheint das Ammelin als ein glänzend weisses krystallinisches Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, sich aber in Alkalien und Säuren auflöst, und mit den Säuren krystallisirende Salze bildet, die aber schon durch Wasser zum Theil zersetzt werden.

In höherer Temperatur zersetzt es sich in Cyanursäure, Ammoniak und Hydromellon. Letzteres ist ein gelber pulverförmiger Körper von keiner constanten Zusammensetzung. Säuren und Alkalien verwandeln das Ammelin in Ammelid und Ammoniak.

Das Ammelin enthält die Elemente von Tricyanamid, Ammoniak und Wasser:



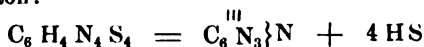
Hydrothiomellon.

Sulfomellonwasserstoff: $C_6H_4N_4S_4$. Wenn man Chlorgas in eine Auflösung von Schwefelcyankalium leitet, so erhält man einen gelbrothen Niederschlag von der Zusammensetzung: $C_4HN_2S_4$, den man Pseudoschwefelcyan oder auch wohl Persulfocyan genannt hat. Löst man diesen Niederschlag in Kaliumsulfhydrat auf, so entweicht Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, Schwefel scheidet

sich ab und in Lösung bleibt Hydrothiomellonkalium und Schwefelcyan-
kalium. Essigsäure scheidet daraus das Hydrothiomellon ab. Dasselbe
ist eine in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlösliche farb- und
geruchlose Masse, die Lackmus röthet. In kochendem Wasser ist sie
in geringer Menge löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen
Nadeln ab. Beim Erhitzen zerfällt sie in Schwefelwasserstoff und einen
gelben Rückstand, Säuren zerlegen sie in Schwefelwasserstoff, Cyansäure
und Ammoniak.

Sie bildet meist gut krystallisirende Salze, von denen die mit den
Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich sind.

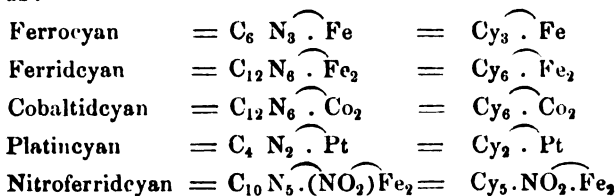
Das Hydrothiomellon enthält die Elemente von Tricyanamid und
Schwefelwasserstoff:



Metallhaltige Haloidradicale.

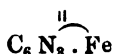
Die Cyanalkalimetalle zeigen gegen gewisse Metalle, wie namentlich
Eisen, Kobalt und Platin, ein eigenthümliches Verhalten. Sie vereinigen
sich damit nämlich zu Verbindungen, in welchen die genannten Metalle
durch die gewöhnlichen Reagentien nicht mehr nachgewiesen werden
können, und die auch kein Cyan als solches mehr enthalten. Man nimmt
daher in diesen Verbindungen gepaarte Radicale an, die Cyan und Eisen,
Cyan und Kobalt, Cyan und Platin in näherer Verbindung enthalten, ähnlich
wie dies bei den Arsenmethyl-, Arsenäthyl-, Stibäthylverbindungen ange-
nommen wird. Wir handeln hier folgende metallhaltige gepaarte Cyan-
radicale ab:

Gepaarte
metall-
haltige
Cyan-
radicale.



F e r r o c y a n .

Symb. Cfy.

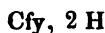


Die wichtigen Verbindungen dieses zweiatomigen Radicals sind
nachstehende:

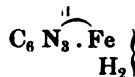
Ferrocyanwasserstoff.

Syn. Ferrocyanwasserstoffsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie

Ferro-
cyanwas-
serstoff.

Feine weisse Blättchen, in Wasser leicht löslich, daraus aber durch Zusatz von nur wenig Aether gefällt; sie reagirt und schmeckt stark sauer, und wird an der Luft rasch blau, indem sie sich zersetzt. Auch durch Kochen ihrer wässerigen Lösung wird sie zersetzt, indem sich Cyanwasserstoffsäure entwickelt, und ein weisser Niederschlag sich absetzt.

Mit den meisten Basen setzt sie sich sogleich in Ferrocyanmetalle und Wasser um.

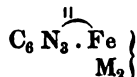
Man erhält die Ferrocyanwasserstoffsäure durch Zersetzung des Ferrocyankaliums mit rauchender Salzsäure.

Ferro-
cyanme-
talle.

Ferrocyanmetalle.

Man erhält dieselben durch Sättigen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit basischen Metalloxyden, durch Kochen von Berlinerblau und Wasser mit den betreffenden Oxyden, endlich durch Behandlung der betreffenden Oxyde mit der wässerigen Lösung der Cyanalkalimetalle, und auf mehrfach andere Weise.

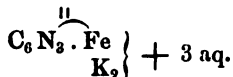
Ihre allgemeine Formel ist: ..



Wir handeln hier nachstehende ab:

Ferro-
cyan-
kalium.

Ferrocyankalium. Kaliumferrocyanür. Gelbes Blutlaugensalz. Einfach Cyaneisenkalium.



Dieses in praktischer Beziehung sehr wichtige, und im Grossen fabrikmässig dargestellte Salz stellt grosse, meist wohlausgebildete, blass citronengelbe, weiche, glänzende Krystalle des tetragonalen Systems dar, welche einen bitteren Geschmack besitzen, und in Wasser, nicht aber in Alkohol löslich sind. Beim Erwärmen verlieren dieselben leicht ihr Krystallwasser; bei stärkerem Erhitzen schmilzt das Blutlaugensalz und zersetzt sich in Cyankalium, Kohlenstoffeisen und Stickstoffgas. Das Ferrocyankalium ist als solches nicht giftig. Verdünnte Säuren aber entwickeln daraus Blausäure. Mit Schwefel geschmolzen geht es in

Schwefelcyankalium über, durch Chlor wird es in Ferridecyankalium, durch Salpetersäure in Nitro ferridecyankalium verwandelt.

Das Ferrocyankalium ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten übrigen Ferrocyanüre. Seine wässerige Lösung gibt mit den Salzen der schweren Metalloxyde häufig charakteristisch gefärbte Niederschläge, und sie wird deshalb als Reagens für mehrere Metalloxyde, wie Eisen- und Kupferoxyd vielfach benutzt.

Das Blutlaugensalz wird, wie bereits oben erwähnt wurde, fabrikmässig dargestellt, und zwar auf folgende Weise: Man verkohlt thierische Stoffe, wie Blut (daher der Name Blutlaugensalz), Horn, Lederabfälle, Wolle, Klauen, Tuchabfälle u. dgl., und schmilzt die so erhaltene stark stickstoffhaltige Kohle mit Pottasche in eisernen Gefässen unter Zusatz von Eisenfeile zusammen. Hierbei entsteht zunächst Cyankalium und Schwefeleisen, dessen Schwefel von den schwefelsauren Salzen der Pottasche stammt. Man laugt hierauf die schwarze Schmelze mit siedendem Wasser aus, wobei sich das Cyankalium mit dem Schwefeleisen in Ferrocyankalium und Schwefelkalium umsetzt:

Darstellung und Bildung.



und dampft die Lauge zur Krystallisation ein.

Im Kleinen kann das Ferrocyankalium auch durch Kochen von Ferrocyanisen mit Kalilauge dargestellt werden.

Ferrocyankalium bildet sich auch, wenn Eisenoxyduloxysalze mit Cyankalium einige Zeit digerirt werden.

Hierauf beruht eine Methode der Entdeckung der Blausäure (vergl. S. 470) und eine solche zur Erkennung des Stickstoffs in organischen Verbindungen. Man erhitzt nämlich zur Ermittlung des letzteren die Substanz mit einem Stückchen Kalium, laugt den Rückstand mit Wasser aus, digerirt das Filtrat mit einer etwas eisenoxydhaltigen Eisenvitriollösung, und fügt Salzsäure im Ueberschuss hinzu. War Stickstoff vorhanden, so bildet sich ein blauer Niederschlag von Ferrocyanisen.

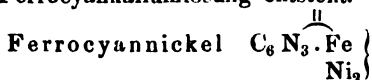
Methode, den Stickstoffgehalt organischer Substanzen zu erkennen.

Das Blutlaugensalz findet verschiedene Anwendungen. Man benutzt es zur Darstellung des rothen Blutlaugensalzes, des Berlinerblaus, des Cyankaliums, der officinellen Blausäure, als Reagens auf Eisen- und Kupfersalze, in der Färberei und Zeugdruckerei und zum Stählen des Eisens.

Anwendungen



Weisser Niederschlag, der beim Vermischen von Zinkoxydlösungen mit Ferrocyankaliumlösung entsteht.



Grünlich weisser Niederschlag, aus Nickelaufösungen durch Ferrocyankalium gefällt.

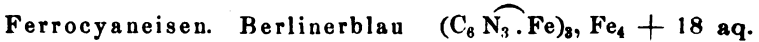
Ferrocyan-
kupfer.



Dunkelpurpurrother Niederschlag, der in Auflösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd oder anderen Kupferoxydsalzen durch Ferrocyan-
kalium entsteht. Er ist für Kupfersalze charakteristisch, und stellt eine sehr empfindliche Reaction auf Letztere dar. Bringt man eine Auflösung eines Kupferoxydsalzes in überschüssige Ferrocyankaliumlösung, so entsteht ein brauner Niederschlag von



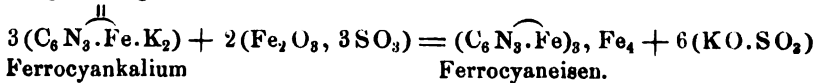
Ferrocyan-
eisen
Berliner-
blau.



Diese auch technisch wichtige Verbindung bildet sich, wenn man die Auflösungen von Eisenoxydsalzen und Ferrocyan-
kalium vermischt, in Gestalt eines schön dunkelblauen Niederschlags, der getrocknet eine dunkelblaue Masse von kupferrothem Strich darstellt. Das Ferrocyan-
eisen ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Von Oxalsäure und weinsaurem Ammoniak wird es gelöst. Beim Kochen mit Kalilauge liefert es Ferrocyan-
kalium unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat. In höherer Temperatur wird es ebenfalls zersetzt. Wird fabrikmässig dargestellt und als blaue Farbe (ziemlich unrein) in den Handel gebracht, und namentlich in der Oelmalerei und Färberei verwendet.

Wichtige
Reaction
auf Eisen-
oxydsalze
und Theo-
rie dersel-
ben.

Diese Verbindung erzeugt sich aus Eisenoxyd- und Ferrocyan-
kaliumlösungen auch noch bei ausserordentlicher Verdünnung derselben, und es ist deshalb ihre Entstehung eine der empfindlichsten Reactionen auf Eisenoxydsalze. Den dabei stattfindenden Vorgang versinnlicht die Formelgleichung:

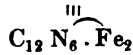


Vermischt man Eisenoxydulauflösungen mit Ferrocyan-
kaliumlösung, so erhält man einen weissen, an der Luft blau werdenden Niederschlag von der Zusammensetzung $(\text{C}_6 \overset{\text{II}}{\text{N}_3} \cdot \text{Fe})_2, \text{Fe}_3 \text{ K}$.

Es sind auch mehrere gemischte Ferrocyanmetalle dargestellt, in welchen ein Theil des Kaliums durch andere Metalle, Ammonium, Natrium, Baryum, Magnesium ersetzt ist. Das oben erwähnte Ferrocyan-
kupferkalium ist ein solches.

F e r r i d c y a n .

Symb. Cfdy.

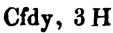


Die für uns wichtigen Verbindungen dieses dreiatomigen Radicals sind nachstehende:

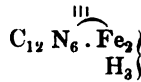
Ferridcyanwasserstoff.

Syn. Ferridcyanwasserstoffsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

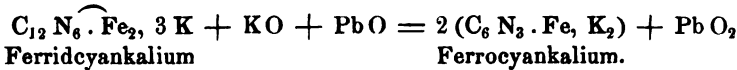


Bräunliche Nadeln von herbsaurem Geschmack und sehr leicht zersetzbar.

Ferridcyanwasserstoff.

Wird durch Zersetzung des Ferridcyanbleies mit verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Die Ferridcyanwasserstoffsäure ist in alkalischer Lösung ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Diese Wirkung erläutert das Verhalten derselben gegen Bleioxyd bei Gegenwart von Kali, wodurch sie natürlich nicht mehr als freie Ferridcyanwasserstoffsäure, sondern als Ferridcyankalium wirksam erscheint:



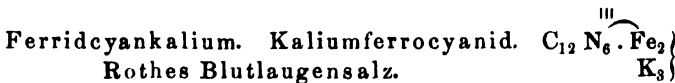
Die Wirkung besteht demnach darin, dass das Kalium des Kali's sich mit 1 Aeq. Ferridcyankalium zu 2 Aeq. Ferrocyankalium vereinigt, und der so frei gewordene Sauerstoff des Kali's auf das Bleioxyd sich überträgt, welches dadurch in Bleisuperoxyd verwandelt wird.

Ferridcyanmetalle.

Sie unterscheiden sich von den Ferrocyanmetallen dadurch, dass ihre Lösungen mit Eisenoxydsalzen keinen Niederschlag, dagegen mit Eisenoxydulsalzen sogleich einen blauen von Ferridcyaneisen geben.

Ferridcyanmetalle.

Die Ferridcyanmetalle der Alkalien haben eine gelblich braunrothe Farbe. Der Ausgangspunkt für ihre Darstellung ist das

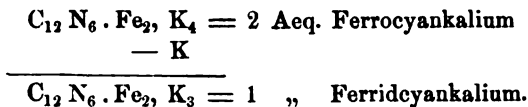


Ferridcyankalium.

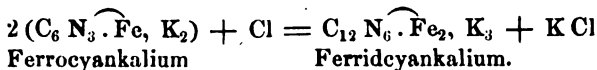
Sehr schöne, grosse morgenrothe, stark glänzende, monoklinometrische Krystalle, die an der Luft unveränderlich sind, sich in Wasser

mit blaugrüner Farbe lösen, in Alkohol aber unlöslich sind. So wie das Ferrocyankalium gibt auch das Ferridcyankalium mit Metallsalzen Niederschläge von Ferridcyanüren, in welchen die 3 Aeq. Kalium durch 3 Aeq. des anderen Metalls ersetzt sind, und die zuweilen eine charakteristische Färbung zeigen, daher auch das Ferridcyankalium als Reagens eine ausgedehnte Anwendung findet.

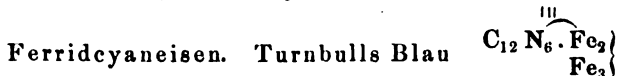
Man erhält das Ferridcyankalium, indem man zwei Aequivalenten Ferrocyankalium ein Aequivalent Kalium entzieht, wodurch dasselbe in Ferridcyankalium übergeht; in der That ist:



Man entzieht das Kalium, indem man in die Lösung des Ferrocyankaliums so lange Chlorgas einleitet, bis eine herausgenommene Probe Eisenoxydsalze nicht mehr blau fällt, und hierauf zur Krystallisation verdunstet. Hierbei wird neben dem zuerst auskrystallisirenden Ferridcyankalium Chlorkalium gebildet, welches in der Mutterlauge bleibt:



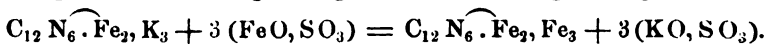
Von den übrigen Ferridcyanüren erwähnen wir:



Ferrid-
cyaneisen.

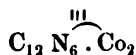
Tiefblauer Niederschlag, der beim Vermischen der Lösungen eines Eisenoxydulsalzes und von Ferridcyankalium entsteht. Getrocknet schön dunkelblaue Masse mit einem Stich ins Kupferrothe. Ist dem Berlinerblau sehr ähnlich, und wird unter diesem Namen oder als Turnbells Blau in den Handel gebracht.

Durch die Fällung der Eisenoxydullösungen durch Ferridcyankalium wird Letzteres zu einem wichtigen Reagens für Eisenoxydulsalze. Die Bildung des Niederschlags erfolgt nach der Formelgleichung:



Eisenoxydlösungen werden durch Ferridcyanmetalle nicht gefällt.

C o b a l t i d c y a n .



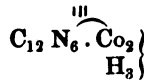
Dieses Radical ist dem vorigen in jeder Beziehung analog.

Cobaltidcyanwasserstoff.

Nach der Radicaltheorie:



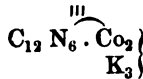
Nach der Typentheorie:



Kleine farblose, glänzende, zerfliessliche Krystalle, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Sie besitzen einen stark sauren Geschmack und sind sehr beständig. Cobaltidcyanwasserstoff.

Man erhält die Cobaltidcyanwasserstoffsäure durch Zerlegung des Cobaltidcyankupfers durch Schwefelwasserstoff.

Cobaltidcyankalium.



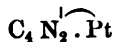
Blassgelbe, denen des Ferridcyankaliums isomorphe Krystalle, in Wasser schwer, in Alkohol gar nicht löslich. Die meisten Metallösungen werden durch Cobaltidcyankalium gefällt, indem sich unlösliche Cobaltidcyanmetalle bilden. Cobaltidcyankalium.

Die Auflösung des Cobaltidcyankaliums wird durch Kochen mit verdünnten Säuren, durch Chlor bei Gegenwart freier Alkalien, und durch Quecksilberoxyd nicht zerlegt, während die Auflösung des Cyannickels in Cyankalium dadurch zersetzt wird. Es beruht hierauf eine sehr genaue Methode der analytischen Scheidung des Nickels von Kobalt.

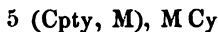
Man erhält das Cobaltidcyankalium durch Kochen der Lösung des Kobaltcyanürs in Cyankalium; wird das Kochen bei Luftabschluss vorgenommen, so entwickelt sich dabei Wasserstoffgas, bei Zutritt der Luft aber findet Sauerstoffabsorption statt.

Platinocyan.

Symb. Cpty.



Dieses einatomige Radical nimmt man in einer Reihe von sehr interessanten Verbindungen an, die man durch Einwirkung von Cyanalkalien auf Platin erhält, deren Constitution aber noch einige Unsicherheiten darbietet. Es scheint nämlich zwei Reihen derartiger Doppelverbindungen zu geben, deren eine nach der allgemeinen Formel: Cpty, M, worin M ein beliebiges Metall bedeutet, zusammengesetzt ist, während die andere Reihe die auffallende Formel:



geben würde. In den letzteren Verbindungen wären demnach 5 Aeq. der gewöhnlichen Platincyanmetalle mit 1 Aeq. Cyanmetall verbunden.

Wir wollen nur einige dieser Verbindungen, und zwar der ersten Reihe beschreiben.

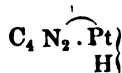
Platinocyanwasserstoff.

Syn. Platincyanwasserstoffsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie.



Platino-
cyanwas-
serstoff.

Sternförmig gruppirte Nadeln von blauschwarzer Farbe, die bald Gold- bald Silberglanz zeigen, an feuchter Luft zerfliessen, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, und stark sauer reagiren. Die Lösung zerlegt kohlen saure Salze unter Aufbrausen. Ueber 140° C. erhitzt, zersetzt sich die Platincyanwasserstoffsäure unter Entwicklung von Blausäure und Hinterlassung von Platincyanür. Man erhält diese Säure am einfachsten durch Zerlegung des Platincyankupfers mit Schwefelwasserstoff.

Platinocyanmetalle.

Platino-
cyan-
metalle.

Die Platincyanwasserstoffsäure setzt sich mit den basischen Metalloxyden sogleich in Wasser und Platinocyanmetalle um. Diese Letzteren zeigen die Erscheinung des Dichroismus in ausgezeichnetem Grade, und daher ein sehr schönes Farbenspiel.



Platino-
cyan-
kalium.

Leicht lösliche lange Nadeln oder stärkere rhombische Säulen von blassgelber Farbe bei durchfallendem und quer auf die Säulenaxe fallendem Lichte, in der Richtung der Säulenaxe aber das Licht lebhaft himmelblau reflectirend.

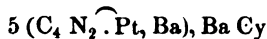
Diese Verbindung bildet sich beim Schmelzen von Cyankalium mit Platinschwamm, und beim Auflösen von Platinchlorür in Cyankalium. Sie ist der Ausgangspunkt für die Darstellung vieler anderer Platincyanüre.



Platino-
cyan-
magne-
sium

Dieses Salz in quadratischen, häufig rosettenförmig gruppirten Prismen krystallisirend, bietet ein prachtvolles Farbenspiel dar. Es zeigt nämlich die mannigfachsten Nuancen von Karminroth im durchfallenden, und herrlich grüne und blaue metallisch glänzende Farben im zurückgeworfenen Lichte. Seine wässrige Lösung aber ist beinahe farblos.

Das Baryumsalz von der Formel:

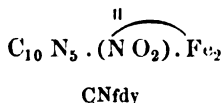


in rhombischen Prismen krystallisirend, hat eine gelbe Körperfarbe, und reflectirt in gewissen Richtungen das Licht mit wunderschön blauer und zeisiggrüner Farbe. Es ist in kaltem Wasser etwas schwierig, in kochendem leicht löslich.

Platino-
cyan-
baryum.

Nitroferriidcyan.

Syn. Nitroprussid.



Dieses Radical kann als Ferridcyan betrachtet werden, in welchem 1 Aeq. Cyan durch 1 Aeq. NO_2 ersetzt ist. Es ist zweiatomig. Von seinen Verbindungen erwähnen wir nur:

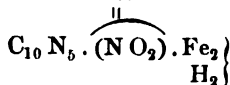
Nitroferriidcyanwasserstoff.

Syn. Nitroprussidwasserstoff.

Nach der Radicaltheorie:

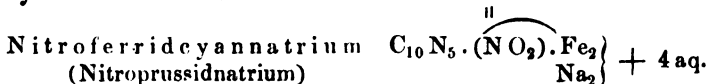


Nach der Typentheorie:



Rothe zerfliessliche Krystalle. Wird durch Zerlegung des Nitroferriidcyansilbers durch Salzsäure erhalten.

Nitroferriid-
cyan-
wasser-
stoff.



Grosse rubinrothe Krystalle des rhombischen Systems, luftbeständig, aber am Sonnenlichte unter Entwicklung von Stickoxyd und Bildung von Ferrocyanen sich zersetzend. Die wässrige Lösung gibt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge.

Nitroferriid-
cyan-
natrium
(Nitro-
prussid-
natrium).

Man erhält das Nitroprussidnatrium, indem man Ferrocyankalium mit verdünnter Salpetersäure kocht, bis eine Probe Eisenoxydulsalze nicht mehr blau fällt. Man neutralisirt hierauf mit kohlensaurem Natron, kocht, filtrirt, und bringt zur Krystallisation, wobei zuerst Salpeter, dann Nitroprussidnatrium krystallisirt.

Auch die übrigen löslichen Nitroferriidcyanmetalle haben eine rothe Farbe. Das Nitroferriidcyan-natrium ist eines der empfindlichsten Reagentien auf lösliche Schwefelmetalle. Es bringt nämlich, ebenso wie die übrigen löslichen Nitroprusside, in Lösungen, die auch nur eine Spur eines Sulfürs enthalten, eine wunderschöne purpurviolette Färbung hervor.

Wird als
Reagens
auf lösliche
Schwefel-
metalle
angewen-
det.

Fünfter Abschnitt.

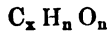
Organische Verbindungen ohne nachgewiesene
Radicale.

Erste Gruppe.

K o h l e h y d r a t e.

Allgemeiner Charakter.

Allgemeiner Charakter. Man versteht unter der Bezeichnung Kohlehydrate eine Reihe aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Verbindungen, welche alle O und H zu gleichen Aequivalenten enthalten, und deren allgemeine Formel daher



ist. Sie sind alle indifferent, d. h. besitzen weder den Charakter von Säuren, noch den von Basen, sie sind nichtflüchtig, fest, und zwar theils krystallisirt, theils histologisch organisirt, theils endlich amorph. Bei der trockenen Destillation geben sie saure Producte, und als Endproduct der Zersetzung durch oxydirende Agentien Oxalsäure. Salpetersäure führt sie in Zucker- oder auch wohl Schleimsäure, schliesslich aber in Oxalsäure über, und gibt als Monohydrat angewandt mit Einigen Nitroverbindungen. Verdünnte Säuren führen die meisten in Traubenzucker über.

Die Kohlehydrate lassen sich vom Typus Wasser: multiple Form, ab, und gehören vielleicht in die Classe mehratomiger Alkohole und Aldehyde.

Die Kohlehydrate sind in den pflanzlichen Organismen sehr verbreitet, einige kommen aber auch im Thierorganismus vor. Nur wenige sind künstlich darstellbar. Ihre chemische Constitution ist noch nicht genügend erforscht, um sie in das System einreihen zu können; ihre Radicale sind unbekannt. Jedenfalls müssen sie vom Typus Wasser: multiple Form, abgeleitet werden, und gehören vielleicht in die Classe höherer Alkohole und Aldehyde.

Die bis nun bekannten Kohlehydrate sind folgende:

C e l l u l o s e.

Syn. Pflanzenzellstoff.



Die reine Cellulose besitzt je nach dem Material, aus dem sie dargestellt wurde, ein abweichendes äusseres Aussehen, und zeigt häufig noch die Form des pflanzlichen Gewebes, welches zu ihrer Bereitung diente.

Cellulose.
Eigen-
schaften.

Im Allgemeinen ist sie weiss, geschmack- und geruchlos, und unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln: in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, in verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien. Dagegen löst sie sich in basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak zu einer klaren blauen etwas klebrigen Flüssigkeit auf. Salzsäure aber fällt sie wieder aus dieser Lösung. In concentrirter Schwefelsäure quillt sie anfangs auf, löst sich aber dann vollständig, und auf Zusatz von Wasser scheiden sich weisse Flocken aus, die ähnlich wie Stärkemehl durch Jod blau gefärbt werden. Es beruht auf diesem Verhalten eine Reaction auf Cellulose: befeuchtet man nämlich Cellulose haltende Gewebe mit Jodlösung, und setzt hierauf concentrirte Schwefelsäure zu, so färben sich die aus Cellulose bestehenden Theile derselben blau. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Cellulose in Traubenzucker verwandelt, durch schmelzendes Kalihydrat und längeres Kochen mit Salpetersäure in Oxalsäure. Durch Salpetersäuremonohydrat, oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure geht sie in eine Nitroverbindung: Pyroxylin (Schiessbaumwolle) über. Bei der trockenen Destillation gibt sie saure Producte, worunter Essigsäure und empyreumatische Oele (Kreosot u. a.)

Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker verwandelt

Vorkommen. Die Cellulose ist der wesentliche Bestandtheil und vielleicht auch der einzige der Zellmembran der Pflanzen, und daher im Pflanzenreiche allgemein, und zwar bis zu den niedersten Gliedern herab verbreitet. Die Baumwolle ist fast reine Cellulose. Im Thierreiche findet sich die Cellulose als Bestandtheil des Mantels der Tunicaten (*Ascidiae* und *Thaliadae*). In den Pflanzen kommt übrigens die Cellulose häufig, so namentlich im Holz mit anderen Stoffen: den sogenannten incrustirenden Materien, verbunden vor, die theils in den Zellen abgelagert sind, theils die Wände derselben durchdringen, und die Cohäsionsverhältnisse der Cellulose in den verschiedenen Pflanzen bedingen.

Vorkommen.

Darstellung. Die einfachste Methode, Cellulose rein darzustellen, besteht darin, dass man Leinwand, Baumwolle oder Hollundermark durch Behandlung mit den verschiedenen Auflösungsmitteln von allen löslichen Stoffen befreit. Man erreicht dies am besten, indem man die Substanz zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge auskocht,

Darstellung.

hierauf zur Zerstörung der färbenden Stoffe mit Chlorwasser behandelt, und nun noch so lange mit verdünnter Essigsäure, Alkohol, Aether und Wasser auszieht, als diese Lösungsmittel noch etwas aufnehmen.

Feines Filtrirpapier ist übrigens fast reine Cellulose.

Praktische Bemerkungen.

Die Cellulose ist der wesentliche Bestandtheil der aus pflanzlichen Stoffen gewebten Zeuge, des Hanfa, Flaches, der Baumwolle, ferner des Papiers. Bei der Verfertigung der Zeuge kommt es darauf an, die Cohäsion und faserige Beschaffenheit der Materialien möglichst zu erhalten, während die Papierfabrikation dieselbe möglichst vollständig zerstört. Die Papierbereitung beruht im Uebrigen auf der Darstellung einer ziemlich reinen Cellulose, insofern dabei chemische Verhältnisse in Betracht kommen.

Das Holz besteht aus Cellulose und sogenannten incrustirenden Materien, enthält aber überdies noch geringere und grössere Mengen von Gummi, Harzen, Albuminaten u. dgl. m. nebst Wasser und anorganischen Salzen, die beim Verbrennen des Holzes als Asche zurückbleiben.

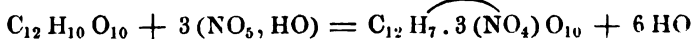
Auch die sogenannte Waldwolle, die aus den grünen völlig ausgewachsenen Nadeln von *Pinus sylvestris* bereitet wird, indem man dieselben in Wasser einer Art Gährung unterwirft, und hierauf damit eine Reihe mechanischer Operationen anstellt, besteht im Wesentlichen aus Cellulose.

Pyroxylin. Schiessbaumwolle $C_{12}H_7 \cdot (NO_4)_3 O_{10}$

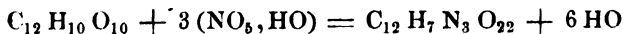
Schliessbaumwolle.

Man erhält diese Nitroverbindung, wie bereits oben erwähnt wurde, durch Einwirkung von Salpetersäure-Monohydrat oder eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Baumwolle. Ohne sich in der Säure zu lösen oder ihr äusseres Ansehen irgendwie zu ändern, verwandelt sich die Baumwolle in eine Nitroverbindung, die als Cellulose betrachtet werden kann, in der 3 Aeq. H durch 3 Aeq. NO_4 ersetzt sind.

Demnach ist die Formel der Schiessbaumwolle $C_{12}H_7 \cdot 3(NO_4)O_{10}$ und ihre Bildung wird durch die Formelgleichung



oder:



erläutert.

Die Schiessbaumwolle unterscheidet sich durch ihr Aussehen durchaus nicht von gewöhnlicher Baumwolle, dagegen ist sie aber in hohem Grade explosiv. Durch Schlag oder in höherer Temperatur verbrennt sie nämlich unter Verpuffung sehr rasch, und ohne Kohle zu hinterlassen. Aus diesem Grunde hat man die Schiessbaumwolle als Ersatzmittel des Schiesspulvers empfohlen. In der That hat die Schiessbaumwolle eine

viermal grössere Propulsivkraft als das Schiesspulver, allein dieser Vorzug wird aufgewogen durch gewisse Nachtheile. Ihre Bereitung im Grossen ist nämlich nicht ohne Gefahr, da sie zuweilen schon beim vorichtigsten Trocknen explodirte, ausserdem zersetzt sie sich beim Aufbewahren, und greift die Gewehrläufe stark an. Wegen ihres momentanen Abbrennens endlich, und ihrer grossen Explosivkraft zerschmettert sie nicht selten die Gewehre. Man wendet sie aber mit Vortheil zum Felsensprengen an.

Die beim Verbrennen der Schiessbaumwolle auftretenden Gase sind Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff, Stickoxyd und wahrscheinlich noch andere. In feuchtem Zustande zersetzt sie sich allmählich. Durch reducirende Agentien: durch Essigsäure und metallisches Eisen, wird sie wieder in gewöhnliche Wolle verwandelt.

Die Schiessbaumwolle ist in Wasser und Weingeist unlöslich, und auch in einem Gemisch von Alkohol und Aether löst sie sich nicht immer auf. Nach einer gewissen Methode aber dargestellt, löst sie sich in einem Gemisch von Alkohol und Aether zu einer klebrigen, etwas opalisirenden dicken Flüssigkeit auf, die das sogenannte Collodium darstellt. Dieses auf eine Fläche aufgestrichen, lässt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine feine aber feste, vollkommen durchsichtige und für Wasser vollkommen undurchdringliche Haut zurück.

Die Auflösung der Schiesswolle in einem Gemisch von Alkohol und Aether führt den Namen Collodium.

Hierauf beruht die Anwendung des Collodiums in der Chirurgie als Verband- und Klebmittel, und in der Photographie, in der es sehr wichtig geworden ist. Auch zur Darstellung des elektrischen Papiers wird es benutzt.

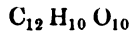
Darstellung. Es sind viele Vorschriften zur Bereitung der Schiessbaumwolle angegeben. Die gewöhnlichsten Methoden sind folgende: man taucht gereinigte, mit kohlensaures Natron haltendem Wasser gewaschene Baumwolle in ein Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure ein, lässt sie einige Minuten lang darin, wirft sie hierauf in viel Wasser, wäscht sie vollständig aus, und trocknet sie bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur. Oder man bringt 1 Thl. gereinigte Baumwolle in ein noch warmes Gemisch von 20 Thln. Salpeter und 31 Thln. concentrirter Schwefelsäure, lässt mindestens 24 Stunden einwirken und behandelt dann die Wolle wie oben. Die so dargestellte Schiesswolle ist zur Collodiumbereitung geeignet.

Unter gewissen, nicht näher gekannten Verhältnissen scheint sich durch Einwirkung von Salpetersäuremonohydrat auf Baumwolle eine der Schiesswolle in ihren Wirkungen ähnliche Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{12}H_9.(NO_4)_2O_{10}$ zu bilden, demnach Binitrocellulose, während die Schiesswolle Trinitrocellulose ist.

Auch aus anderen Arten von Cellulose erhält man der Schiesswolle ähnliche explodirende Verbindungen.

A m y l u m.

Syn. Stärke, Stärkemehl.



Amylum

Dieses der Cellulose isomere histologisch organisirte Kohlehydrat stellt ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches unter dem Mikroskop untersucht aus 0,185 — 0,082 Mm. im Durchmesser haltenden ovalen, runden, länglichen, farblosen Körnchen besteht, die sich durch concentrisch geschichteten Bau und starkes Lichtbrechungsvermögen charakterisiren. Die concentrischen Schichten derselben werden besonders deutlich, wenn man die Stärke bis auf 200° C. erwärmt und hierauf mit Wasser befeuchtet.

Das Amylum ist in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether unlöslich. Wird es mit Wasser von 72° C. behandelt, so quillt es auf, und verwandelt sich in jene klebrige Masse, die man Kleister nennt. Diese Veränderung: die Kleisterbildung, ist aber keine eigentliche Lösung, sondern nur ein sehr bedeutendes Aufquellen. Denn lässt man das Wasser gefrieren, so scheidet sich die Stärke wieder in feinen Häutchen ab. Verdünnte Säuren führen in der Kälte die Stärke noch rascher in Kleister über. In der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, geht das Amylum zuerst in Dextrin und dann in Traubenzucker über.

geht durch verdünnte Schwefelsäure in Dextrin und Traubenzucker über.

Diese Umwandlung benutzt man zur Darstellung des Traubenzuckers im Grossen. Salpetersäure löst in der Kälte das Amylum auf, und aus dieser Lösung wird durch Wasser eine explosive Nitroverbindung: das Xyloidin gefällt. Beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt ferner die Stärke gegen Jod und Brom. Durch Jod wird sie nämlich schön dunkelblau gefärbt, und man kann durch dieses Verhalten mittelst Stärkekleister noch sehr geringe Mengen von freiem Jod nachweisen. Die blaue Färbung, welche die Amylumkörnchen von Jod erhalten, scheint übrigens nicht von einer chemischen Verbindung herzurühren; beim Kochen verschwindet die blaue Färbung, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein. Brom färbt die Stärke schön orangegelb, was ebenfalls als Reagens auf Brom benutzt wird.

Beim Erhitzen auf 160° C. bildet sich aus der Stärke Dextrin.

Bis auf 160 — 200° C. vorsichtig erhitzt, verwandelt sich das Amylum in Dextrin, bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt, und liefert bei der trockenen Destillation dieselben Producte wie der Zucker. Erhitzt man es mit gespannten Wasserdämpfen, so geht es ebenfalls in Dextrin und dann in Traubenzucker über. Ein Zusatz von einer sehr kleinen Menge Schwefelsäure befördert diese Umwandlung.

Von grosser Wichtigkeit ist das Verhalten der Stärke gegen gewisse

Fermente. Bei dem Keimen der Gerste und anderer Cerealien entwickelt sich ein stickstoffhaltiger, jedoch noch nicht rein dargestellter Körper: das Diastas, welcher die Fähigkeit besitzt, unter den für Gährungs-vorgänge überhaupt erforderlichen Bedingungen grosse Quantitäten Stärke in Dextrin und Traubenzucker zu verwandeln, welcher sonach ein Ferment für Stärke darstellt. Aehnlich wie das Diastas wirkt aber auf Stärke der Speichel, und ausserdem noch andere thierische Stoffe, Bauchspeichel, Blutserum, Galle u. a. m. Concentrirte Schwefelsäure bildet beim Zusammenreiben mit Stärke eine eigenthümliche, noch nicht näher studirte Säure.

Durch gewisse Fermente: Diastas, Speichel u. a., wird die Stärke ebenfalls in Zucker verwandelt.

Bei der Behandlung mit Chlor oder Braunstein* und Salzsäure liefert das Amylum Chloral (vergl. S. 225).

Der Stärkekleister wird an der Luft allmählich sauer unter Bildung von Milchsäure.

In basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak löst sich das Amylum nicht.

Vorkommen. Das Amylum gehört zu den verbreitetsten Stoffen des Pflanzenreichs. Es ist stets in den Pflanzenzellen eingelagert, kommt in allen Pflanzen vor, und findet sich besonders reichlich im Mark der Bäume, im Perispermum und den Cotyledonen der Cerealien, den Leguminosen, den Kastanien, Eicheln, vielen Wurzeln, Zwiebeln und Knollen.

Vorkommen.

Das Stärkemehl ist daher auch ein Bestandtheil des Mehles, der Kartoffeln und vieler anderer pflanzlicher Nahrungstoffe. So enthalten:

	Procent
Weizenmehl	57 — 67
Roggenmehl	54 — 61
Gerstenmehl	39 — 40
Hafer	27 — 40
Reis	85 — 86
Mais	65 — 66
Maismehl	77
Buchweizen	43 — 44
Bohnen	37
Erbsen	38
Linsen	39 — 40
Kartoffeln	23

Stärke. Die Grösse der Amylumkörnchen in den verschiedenen Pflanzen ist verschieden. Der Durchmesser der Kartoffelstärkekörnchen beträgt 0,185 Mm., jener der Amylumkörnchen von *Chenopodium guinea* 0,002 Mm.

Arrow-root. Unter diesem Namen kommt ein Stärkemehl in den Handel, und wird als Arznei- und Nahrungsmittel angewendet, welches aus der westindischen Pfeilwurzel: *Maranta arundinacea*, und dem Wurzelstock der *Tacca pinnatifida* dargestellt wird.

Arrow-root.

Sago. Das Sago genannte Stärkemehl wird aus dem Marke des Stammes gewisser Palmen und einiger Cycadeen, das Tapioca, im Wesentlichen ebenfalls Stärkemehl, aus *Jatropha Manihot* gewonnen.

Darstellung. Die Gewinnung der Stärke besteht häufig nur in einer mechanischen Abscheidung derselben. So gewinnt man die Kartoffelstärke, indem man die Kartoffeln, um die Pflanzenzellen, in denen die Stärke eingeschlossen ist, zu zerstören, auf einem Siebe zerreibt, und sie hierauf so lange durch fließendes Wasser auswäscht, als dieses noch milchig abfließt. Aus dieser milchigen Flüssigkeit setzt sich bald die Stärke zu Boden und kann dann durch wiederholtes Abschlämmen von mechanischen Beimengungen befreit werden. Die Weizenstärke gewinnt man aus Weizenmehl auf ähnliche Weise, oder dadurch, dass man Weizenkörner in Wasser aufquellen lässt; sie hierauf zerdrückt, und die Masse durch Sauerteig in Gährung versetzt, wodurch unter Bildung von Milchsäure und Essigsäure der Kleber zerstört wird, während das Stärkemehl unangegriffen bleibt, und durch Schlämmen rein erhalten werden kann.

Das gewöhnliche, in den Handel kommende Stärkemehl ist Kartoffel- und Weizenstärkemehl.

Praktische Bemerkungen. Das Stärkemehl ist der Ausgangspunkt für die Gewinnung des Weingeistes und gewöhnlichen Branntweins, für die Fabrikation des Bieres und für die Darstellung von Dextrin und künstlichem Traubenzucker.

Ueberführung der Stärke in Zucker durch den Maischprocess bei der Branntwein- und Bierfabrikation. Den gewöhnlichen Weingeist und Branntwein gewinnt man bekanntlich aus Kartoffeln und gewissen Cerealien. Diese aber enthalten nur Spuren von Zucker, wohl aber viel Stärke. Alkohol aber kann sich nur durch die Gährung des Zuckers bilden, denn die Stärke ist nicht der geistigen Gährung fähig. Aus diesem Grunde besteht die erste Hauptoperation bei der Branntweinfabrikation darin, die Stärke der Kartoffeln oder Cerealien in Traubenzucker zu verwandeln. Dies geschieht durch den sogenannten Maischprocess. Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass sich beim Keimen der Samen der Cerealien ein Ferment entwickelt, welches grosse Mengen von Stärke in Zucker verwandeln kann. Dieses Ferment ist namentlich in gekeimter Gerste und allen jenen Cerealien enthalten, die zur Fabrikation des Weingeistes Anwendung finden. Bei der Fabrikation des Getreidebranntweins lässt man die Körner, nachdem sie in Wasser eingeweicht sind (Einquellen), keimen, bis die sich bildenden Keime eine gewisse Länge erlangt haben. Der Keimprocess wird hierauf unterbrochen und das gekeimte Getreide getrocknet, wodurch es in Malz verwandelt wird. Dieses, welches einerseits Stärkemehl und andererseits das Ferment *Diastas* enthält, wird nun gemaischt, d. h. vorher passend zerkleinert (geschrotet), mit Wasser von 60—70° C. behandelt, wodurch die Stärke in Zucker übergeführt wird. Die nun zuckerhaltige Flüssigkeit wird hierauf durch Bierhefe in geistige Gährung versetzt. Da die Kar-

toffeln beim Keimen keine Diastase entwickeln, so werden sie zur Kartoffelbranntweinfabrikation mit der nöthigen Menge Gerstenmalz eingemischt.

Bei der Bierfabrikation ist das Material Gerstenmalz. Das Maischen wird so geleitet, dass ein Theil der Stärke nur in Dextrin und der andere in Zucker verwandelt wird, was dadurch geschieht, dass ein Theil der Maische nur bis auf etwa 70° C. erwärmt, ein anderer aber gekocht wird, wodurch man die Zuckerbildung hemmt. Bei diesem Verfahren kommen Dextrin und Zucker in Lösung, während gewisse andere Stoffe: Cellulose, Kleber, Pflanzenalbumin und unverändertes Stärkemehl, als sogenannter Malzteig sich abscheiden. Die Lösung (Bierwürze) wird hierauf unter Zusatz von Hopfen bis zu einem gewissen Grade eingekocht, abkühlen gelassen und geklärt, und dann durch Bierhefe bei möglichst niedriger Temperatur in geistige Gährung versetzt (vgl. S. 140).

In physiologischer Beziehung ist das Stärkemehl dadurch wichtig, dass es ein Bestandtheil vieler vegetabilischer Nahrungsmittel, so namentlich des Brodes, der Mehlspeisen, der Kartoffeln und vieler anderer Gemüse ist. Das Stärkemehl dieser Nahrungsstoffe kann, da es unlöslich ist, als solches nicht resorbirt werden, es wird aber im Organismus grösstentheils in Dextrin und Zucker verwandelt; diese Umwandlung beginnt schon in der Mundhöhle durch die Wirkung des Speichels, geht aber besonders energisch im Darmkanal durch die Einwirkung des pancreatischen und Darmsaftes vor sich.

Physiologische Verhältnisse des Amylums als Nahrungsmittel

In der Technik findet, abgesehen von der Bier- und Branntweinfabrikation, die Stärke auch noch zum Verdicken der Farben und Appreturen der Zeuge, und zur Darstellung von Dextrin und Traubenzucker Anwendung.

Weitere technische Anwendungen der Stärke.

Xyloidin: $C_{12} \frac{H_9}{NO_4} O_{10}$? Dieser durch Einwirkung von concentrirter

Salpetersäure auf Stärke sich bildende Nitrokörper ist weiss, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, explodirt durch Schlag, und verbrennt bei 180° C. mit Heftigkeit. Durch reducirende Agentien geht es wieder in Stärke über. Nach obiger Formel wäre es Nitramylon.

Dem Amylum sich in ihren Eigenschaften am meisten nähernde und damit isomere Kohlenhydrate sind:

Inulin.

Diese stärkemehlähnliche Substanz ist in den Wurzeln vieler Pflanzen der Ordnung *Compositae*, u. a. in *Inula Helenium*, *Helianthus tuberosus*, in den Cichorienwurzeln, besonders reichlich aber in den Wurzelknollen der Dahlien (Georginen) enthalten. Das Inulin ist ein der Stärke sehr ähnliches weisses Pulver, welches in kochendem Wasser ohne Kleisterbildung

Inulin.

löslich ist, und durch Jod nicht blau gefärbt wird. Die Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Seine übrigen Eigenschaften kommen aber mit denen des Amylums überein.

In basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak ist es löslich.

Lichenin. Moosstärke.

Lichenin.

Dieser Körper ist in einigen Flechten, namentlich *Cetraria islandica*, enthalten. Bildet in den Pflanzenzellen eine homogene aufgequollene Masse, und wird aus isländischem Moose gewonnen, indem man dasselbe mit kaltem Wasser, das etwas kohlen-saures Natron enthält, erschöpft, und hierauf mit Wasser auskocht, welches das Lichenin löst und beim Erkalten als eine farblose Gallerte abscheidet. Beim Trocknen verwandelt es sich in eine harte halb durchsichtige Masse, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in kochendem Wasser dagegen löslich ist und darin beim Erkalten zu einer Gallerte aufquillt. Durch Jod wird es bald blau, bald grünlich gefärbt. Sein übriges Verhalten ist das des Amylums.

Par amy lon

Paramy-
lon.

ist in Gestalt weisser kleiner Körner in einer Infusorienspecies: *Euglena viridis* enthalten, und kann daraus auf mechanischem Wege ausgeschlämmt werden. Es ist ein weisses, in Wasser, verdünnten Säuren und Ammoniak unlösliches Pulver, welches sich in Kali löst, daraus aber durch Salzsäure als opalisirende Gallerte abgeschieden wird. Diastase führt das Paramyton nicht in Zucker über, wohl aber rauchende Salzsäure. Jod ruft keine bestimmte Färbung hervor.

Glycogen.

Zuckerbildende Substanz der Leber.

Glycogen.

Diese in der Leber der Säugethiere und des Menschen neben einem während des Lebens selbe in Zucker umwandelnden Ferment enthaltene Substanz wird aus Menschenlebern einfach dadurch gewonnen, dass man die Leber mit Wasser so lange ausspritzt, als das Wasser noch milchig abläuft, aus der Flüssigkeit das Albumin durch Kochen coagulirt und das Filtrat mit Alkohol versetzt, wodurch das Glycogen gefällt wird. Man löst dasselbe in Wasser auf, kocht die Lösung unter Zusatz von etwas Essigsäure, wobei gewöhnlich noch ein Rest von Albuminaten sich abscheidet und fällt wieder mit Alkohol. Durch Aether wird es von Fett befreit.

Das gereinigte Glycogen stellt ein schneeweisses mehlartiges Pulver dar, welches unter dem Microscop keinerlei Organisation zeigt; es ist

geschmack- und geruchlos, quillt in Wasser kleisterartig auf, und löst sich beim Erwärmen rasch zu einer opalisirenden Flüssigkeit. Jod bewirkt maronenbraune bis dunkelrothe Färbung. Speichel, Pancreassaft, Lebersaft, Blut, Diastas und verdünnte Säuren verwandeln es sehr rasch in Traubenzucker; Salpetersäure gibt in der Kälte Xyloidin, beim Kochen Oxalsäure. Zuweilen wird es in Gestalt einer gelblichweissen gummiähnlichen Masse erhalten, deren übrige Eigenschaften sonst keine Verschiedenheiten darbieten.

Es scheint verschiedene Wassermengen chemisch binden zu können, denn die Analysen verschieden dargestellter Präparate gaben die Formeln: $C_{12}H_{10}O_{10}$, $C_{12}H_{12}O_{12}$ und $C_{12}H_{14}O_{14}$.

Von basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak wird das Glycogen gelöst, und durch Salzsäure aus der Lösung wieder gefällt.

G u m m i.



Unter der allgemeinen Bezeichnung Gummi begreift man eine gewisse Anzahl mit der Cellulose und mit Amylum isomerer Kohlehydrate, die sich in Wasser zu klaren, stark klebrigen und klebenden Flüssigkeiten lösen, oder damit aufquellen, aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol niedergeschlagen werden, geschmack- und geruchlos sind, und durch verdünnte Säuren in Traubenzucker übergeführt werden. Man theilt sie zweckmässig ein in

A. In Wasser wirklich lösliche Gummiarten (Arabin, Dextrin).

B. Mit Wasser schleimig aufquellende Gummiarten (Bassorin, Cerasin, Pflanzenschleim).

A. In Wasser lösliche Gummiarten.

1. Arabisches Gummi, Arabin, Arabinsäure.

Farblose oder gelbliche Massen von glasähnlichem Glanz, mehr oder minder vollkommener Durchsichtigkeit und muscheligen Bruch. In kaltem Wasser vollständig zu einer sauer reagirenden klebrigen Flüssigkeit löslich, die einen faden Geschmack besitzt, den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt, und beim Eindampfen zu einer gesprungenen durchsichtigen Masse eintrocknet. Das Gummi verbindet sich mit Basen (daher und wegen der sauren Reaction der Name Arabinsäure) zu wenig beständigen Verbindungen. Seine Lösungen werden durch basisch-essigsaures Bleioxyd und kieselsaures Kali gefällt, in Alkohol ist das arabische Gummi wie alle Gummiarten vollständig unlöslich, und es wird daher aus seinen wässerigen Lösungen auch durch Alkohol vollständig ausgefällt.

Arabisches
Gummi.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Traubenzucker verwandelt, Salpetersäure führt es in Oxalsäure und Schleimsäure über. Diastas ist ohne Einwirkung darauf. Bei der trockenen Destillation verhält es sich wie die übrige Kohlehydrate.

Vorkommen.

Vorkommen. Das arabische Gummi ist ein Bestandtheil des Saftes vieler Pflanzen, in gewissen Pflanzenfamilien, so den Mimosen und Cicadeen besonders reichlich enthalten. Zuweilen fließt es freiwillig aus. Dies ist besonders der Fall bei mehreren in Arabien, Aegypten und am Senegal vorkommenden Acaciaarten, welche das arabische Gummi des Handels liefern. Dieses enthält noch einige durch Alkohol ausziehbare Beimengungen und hinterlässt beim Verbrennen 2 — 3% Asche.

Anwendungen des Gummis. Dinte, Emulsio gummosa und oleosa.

Das arabische Gummi hält wegen der klebrigen Beschaffenheit seiner Lösung in Wasser fein vertheilte Körper suspendirt. Hierauf beruht seine Anwendung zur Bereitung der Dinte und gewisser Arzneiformen, der *Emulsio gummosa* und *oleosa*. Die *Emulsio gummosa* ist eine Auflösung von arabischem Gummi in Mandelmilch, die *Emulsio oleosa* eine mit Mandelöl versetzte Auflösung von arabischem Gummi. Die gewöhnliche Dinte ist eine Flüssigkeit, in der durch einen Gehalt an arabischem Gummi das Färbende: gerbsaures und gallussaures Eisenoxyduloxyd, ein schwarzblauer Niederschlag, fein vertheilt schwebend (suspendirt) erhalten wird.

Das Gummi findet ausserdem in der Färberei und als Klebemittel eine vielfache Anwendung.

2. Dextrin, Stärkegummi.

Dextrin.

Dieses Gummi findet sich in der Natur nicht, sondern bildet sich aus Amylum bei Einwirkung höherer Temperatur, durch Diastas, und durch Kochen mit verdünnten Säuren, auch bei der Behandlung des arabischen Gummis mit verdünnter Schwefelsäure entsteht es als Zwischenproduct.

Das Dextrin kommt in seinem äusseren Ansehen und in den meisten Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Gummi überein, wie dieses ist es namentlich auch in Wasser vollkommen löslich. Von der Verschiedenheit des Ursprungs abgesehen, unterscheidet es sich vom arabischen Gummi dadurch, dass seine Lösung die Polarisationssebene des Lichtes stark nach rechts dreht (daher der Name Dextrin), dass es bei der Behandlung mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern nur Oxalsäure gibt, und dass es endlich von Bleiessig nicht gefällt wird. Durch Diastas und verdünnte Säuren wird es in Traubenzucker verwandelt.

Gewinnung.

Gewinnung. Da das Dextrin die natürlichen Gummiarten in ihren meisten Anwendungen vollkommen ersetzt, und billiger zu stehen kommt, wird es im Grossen fabrikmässig dargestellt. Die gewöhnlichste Methode ist folgende: Man befeuchtet Stärkemehl mit Wasser, welchem

etwa 2 p. Ct. Salpetersäure zugesetzt werden, lässt an der Luft trocknen und erhitzt dann auf 110° C.

Eine ältere Methode besteht darin, das Stärkemehl für sich auf 210° C. zu erhitzen. Dieses pulverförmige und gelbliche Dextrin wurde als sogenanntes Leicome in den Handel gebracht. Auch durch Einwirkung von Malz (Diastas) auf Stärke wird es erzeugt. Es ist daher im Biere enthalten. Wenn durch die Einwirkung des Diastas sich die Stärke aufgelöst hat, und man erhitzt rasch zum Kochen, so wird die weitere Umwandlung des Dextrins in Traubenzucker verhindert, kocht man aber nicht, so verwandelt sich das Dextrin allmählich vollständig in Zucker.

Die Anwendungen des Dextrins sind die des Gummi's.

B. Mit Wasser nur aufquellende Gummiarten.

Bassorin

ist der wesentliche Bestandtheil des Traganthgummi's, *Gummi Tragacanthae*, welches in weissen bis gelblich-weissen durchscheinenden Körnern oder bandförmig gewundenen Stückchen in den Handel kömmt, und aus gewissen im Orient vorkommenden Astragalusarten (*Astragalus verus* und *A. creticus*) ausfließt, — ferner des Bassoragummi's, eines von gewissen Acaciaarten abstammenden Gummi's. Diese beiden Gummiarten so wie das Kirschgummi enthalten neben Arabin einen Stoff, welcher im Wasser nicht eigentlich löslich ist, damit aber zu einer durchsichtigen dicken schleimigen Flüssigkeit aufquillt. Dieser Stoff ist Bassorin genannt worden. In Alkalien löst er sich leicht auf. Derselbe ist übrigens noch sehr unvollkommen studirt.

Pflanzenschleim.

Man versteht darunter einen im Pflanzenreiche sehr verbreiteten und mit dem Bassorin wahrscheinlich identischen Stoff, der, seiner Zusammensetzung nach mit dem Gummi übereinstimmend, so wie das Bassorin mit Wasser nur aufquillt, und namentlich mit kochendem Wasser dickliche schleimige Flüssigkeiten bildet, die thierischem Schleim in ihren physicalischen Charakteren sehr ähnlich sind. Durch verdünnte Schwefelsäure wird der Pflanzenschleim in Traubenzucker verwandelt, durch Salpetersäure in Schleimsäure und Oxalsäure.

Besonders reich an Pflanzenschleim sind gewisse Samen, Knollen und Wurzeln. So die Samen von *Plantago Psyllium*: Flohsamen, von *Linum usitatissimum*: Leinsamen, die Quittenkerne, die Wurzeln von *Althaea officinalis* (Althäaschleim), die Knollen mehrerer einheimischer Orchideen (Salepschleim), gewisse Seealgen (Knorpeltangschleim) u. a. m.

Man benutzt sie vorzugsweise in der Medicin zur Bereitung schleimiger Decocte, die ihre Eigenschaft, einhüllend und suspendirend zu wirken, ihrem Gehalte an Pflanzenschleim verdanken.

Z u c k e r.

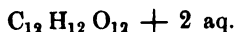
Unter diesem generellen Namen begreift man eine Anzahl zunächst durch den Lebensprocess von Pflanzen und Thieren erzeugter, grösstentheils krystallisationsfähiger, indifferenten Kohlehydrate, die einen mehr oder minder süssen Geschmack besitzen. Nach ihrem Verhalten gegen bestimmte Fermente müssen sie in zwei Gruppen gebracht werden. Die eine Gruppe:

- A. Die gährungsfähigen Zuckerarten umfassend, begreift solche Stoffe in sich, die unter der Einwirkung der Bierhefe sich direct oder indirect in Alkohol und Kohlensäure spalten, d. h. mit anderen Worten: der geistigen Gährung fähig sind. Die zweite Gruppe:
- B. Nichtgährungsfähige Zuckerarten, umfasst eine Reihe süss schmeckender Kohlehydrate, die der geistigen Gährung nicht fähig sind.

A. Gährungsfähige Zuckerarten.

Traubenzucker.

Syn. Stärkezucker, Krümelzucker, Harnzucker, Glucose.



Traubenzucker.

Eigenschaft.

Caramel.

Assamar.

Diese Zuckerart krystallisirt selten in deutlichen, wohlausgebildeten Krystallen, sondern meist in warzigen krümligen Massen, die sich unter dem Mikroskop aus kleinen rhombischen Tafeln bestehend erweisen. Der Traubenzucker schmeckt süss, jedoch weniger süss, wie der gewöhnliche Zucker (Rohrzucker), ist in Wasser und in wässrigem Weingeist löslich, und bewirkt in seinen Lösungen eine Ablenkung der Polarisationsebene des Lichtes nach rechts. Bei 100° C. schmilzt der Traubenzucker, wobei er sein Krystallwasser vollständig verliert. In höherer Temperatur wird er unter Bräunung und Wasserverlust in einen Körper verwandelt, der nicht mehr süss schmeckt, nicht mehr gährungsfähig ist, und die Formel: $C_{12}H_9O_9$ hat. Man nennt diesen Körper Caramel. Es ist eine braune, in Wasser und Weingeist leicht lösliche und grosse Mengen Wasser oder Weingeist braun färbende Substanz, die als Surrogat für Kaffee und zur Bereitung künstlichen Rums Anwendung findet. In noch höherer Temperatur zersetzt sich der Traubenzucker vollständig, unter Entwicklung von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas und Bildung von Essigsäure, Aceton, Aldehyd, Furfurol und anderen Producten, worunter ein bitter schmeckender Stoff: Assamar. Mit Basen geht der Traubenzucker einige wenig beständige Verbindungen ein; der Traubenzucker-Baryt hat die Formel: $2(C_{12}H_{12}O_{12}), 3 BaO$, die Blei-

verbindung dagegen wäre nach den vorhandenen Angaben: $C_{12}H_{11}O_{11}$, PbO , $2PbO$. Man nennt solche Verbindungen Saccharate.

Saccharate.

Mit Chlornatrium verbindet sich der Traubenzucker ebenfalls zu einer in sehr schönen Krystallen anschliessenden Verbindung, die man erhält, wenn man zuckerhaltigen Harn (den Harn von Harnruhrkranken) mit Kochsalzlösung versetzt, und krystallisiren lässt. Ihre Formel ist: $C_{12}H_{12}O_{12}$, $NaCl + aq$. Eine zweite Verbindung, die sich zuweilen neben der ersten bildet, und sehr grosse Krystalle darstellt, ist nach der Formel: $2(C_{12}H_{12}O_{12})$, $NaCl + 3 aq$ zusammengesetzt.

Traubenzucker-Kochsalz.

Auch mit organischen Säuren scheint sich der Traubenzucker verbinden zu können, diese Verbindungen sind aber noch nicht genau genannt.

Der Traubenzucker verhält sich den Aldehyden vielfach ähnlich. So oxydirt er sich bei Gegenwart starker Basen sehr leicht. Erhitzt man eine Traubenzuckerlösung mit Aetzkali, so nimmt sie alsbald eine dunkelbraune Färbung an; setzt man hierauf Salpetersäure zu, so entwickelt sich ein stechender Geruch nach gebranntem Zucker und Ameisensäure (Moore's Zuckerprobe). Aus Kupferoxydlösungen scheidet der Traubenzucker bei Gegenwart freier Alkalien schon in der Kälte, rascher bei gelindem Erwärmen rothes Kupferoxydul, oder gelbes Kupferoxydulhydrat ab, und diese Reduction des Kupferoxyds findet auch dann noch statt, wenn die Lösung nur 0,0001 Zucker enthält. Es beruht hierauf eine Methode zur Ausmittlung des Traubenzuckers (Trommer's Zuckerprobe), und ein Verfahren, den Zuckergehalt einer Lösung auf volumetrischem Wege quantitativ zu bestimmen (Fehling's Methode), auf die wir weiter unten zurückkommen werden.

Der Traubenzucker verhält sich den Aldehyden vielfach ähnlich.

und reducirt namentlich schon in der Kälte Kupferoxydsalze in alkalischer Lösung zu Oxydul.

Auch aus Wismuth-, Silber-, Gold- und Quecksilberlösungen scheidet der Zucker beim Kochen die Metalle aus, aus Sublimatlösung Calomel. (Versilberungsflüssigkeit für Glas enthält Zucker). Mit concentrirter Schwefelsäure bildet der Traubenzucker eine gepaarte Schwefelsäure: die Zuckerschwefelsäure, Salpetersäure führt ihn in Zuckerschwefelsäure und Oxalsäure über. Starke Basen erzeugen daraus Glucinsäure: $C_8H_5O_5, HO$, eine unkrystallisirbare gelbliche Masse; bei der Destillation liefert er unter anderen Producten Aceton und Metaceton: C_2H_4O , mit concentrirten Säuren abgedampft, wird er in schwarze humusähnliche Massen verwandelt, ebenso durch Zinnchlorid; durch Oxydationsmittel wie Mangansuperoxyd oder chromsaures Kali und Schwefelsäure wird aus dem Traubenzucker Ameisensäure erzeugt, durch Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure, Propionsäure und als Endproduct Kohlsäure und Oxalsäure.

ebenso Silber-, Gold-, Quecksilberoxydul- und Wismuthsalze.

Zuckerschwefelsäure. Glucinsäure.

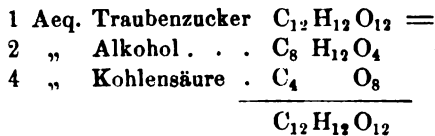
Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten des Traubenzuckers gegen gewisse Fermente.

Wird eine Traubenzuckerlösung bei mittlerer Temperatur mit Hefe, einer stickstoffhaltigen Substanz, die eine mikroskopische Pflanze auf der niedersten Stufe der Organisation darstellt, unter den für Gährungs-

Verhalten des Traubenzuckers gegen Fermente, gegen Hefe.

Gelartige
Gährung.

gänge überhaupt erforderlichen Bedingungen zusammengebracht, so spaltet er sich geradeauf in Alkohol und Kohlensäure, und zwar derart, dass 1 Aeq. Traubenzucker 2 Aeq. Alkohol und 4 Aeq. Kohlensäure (Kohlensäure = CO_2) liefert:



Hefe. Bil-
dung und
Eigen-
schaften
derselben.

Die Hefe bildet sich in zuckerhaltigen Flüssigkeiten, die zugleich stickstoffhaltige, eiweissartige Stoffe enthalten, von selbst, so im Traubensaft, der Bierwürze. Die klaren Flüssigkeiten trüben sich allmählich, gerathen in Gährung, und es scheiden sich die trübenden Substanzen in Gestalt einer graulichen, schäumenden, breiartigen Masse von bitterem Geschmack und saurer Reaction ab. Dies ist die Hefe. Es kommt ihr die Fähigkeit zu, in andere reine Zuckerlösungen gebracht, den Zucker darin ebenfalls in Alkohol und Kohlensäure zu spalten. Wie die Hefe entsteht und wie sie wirksam ist, ist immer noch Gegenstand der Erörterung, gewiss ist nur, dass sie eine selbst sehr leicht zersetzbare Substanz ist, die, indem sie die Gährung hervorrufft, sich selbst fortwährend verändert, ohne dass sie durch nachweisbare Affinitatswirkungen auf den Zucker verändernd einwirkte, da der Zucker, indem er sich in Alkohol und Kohlensäure verwandelt, von Elementen weder etwas aufnimmt, noch etwas abgibt, so dass es scheint, als ob die Hefe nur den Zustand der Bewegung, in dem sie sich befindet, auf die Moleküle des Zuckers übertrage (Liebig).

Ober- und
Unterhefe.

Unter dem Mikroskop untersucht, zeigt sich die Hefe aus kleinen ovalen, nicht selten perlschnurartig aneinandergereihten einfachen Zellen oder Bläschen (Hefekugelchen) bestehend. Dieselben haben eine Zellmembran und einen flüssigen wirksamen Inhalt. Erstere ist Cellulose, letzterer ein stickstoffhaltiger eiweissartiger Körper. Man unterscheidet Oberhefe, die sich bildet, wenn die zuckerhaltigen Säfte oder Würzen bei einer Temperatur von 18° bis 25° C. gähren, und Unterhefe, die vorzugsweise dann gebildet wird, wenn die Gährung bei niedriger Temperatur von 0° bis 7° C. vor sich geht. Beide sind Zellenpflanzen, die Oberhefe aber pflanzt sich durch Knospenbildung fort, während die Unterhefe sich wahrscheinlich in der Art vermehrt, dass die einzelnen Zellen platzen und aus jedem Körnchen des Inhalts sich eine neue Zelle bildet. In ihrer Wirkung auf Zuckerlösungen unterscheiden sich Oberhefe und Unterhefe dadurch, dass Erstere eine stürmische Gährung, Letztere aber eine langsame und regelmässige hervorrufft.

Die Wirkung der Hefe auf Zuckerlösungen findet nur dann statt, wenn die Hefekugelchen mit der Zuckerlösung in unmittelbare Berahrung

kommen. Bringt man in ein mit Zuckerwasser gefülltes Glas A, Fig. 16, mittelst eines durchbohrten Korks eine an beiden Enden offene Glasröhre a, die man aber vorher am Ende b mit Fliesspapier gut überbunden und hierauf mit Hefe gefüllt hat, so geht natürlich eine Diffusion der Zuckerlösung und der Flüssigkeit, in der die Hefenkügelchen suspendirt sind, vor sich, demungeachtet aber tritt die Gährung nur in der Röhre ab ein, in der die Zuckerlösung mit den Hefezellen in unmittelbare Berührung kommt, während in dem äusseren Gefässe der Zucker keine Veränderung erleidet.

Fig. 16.

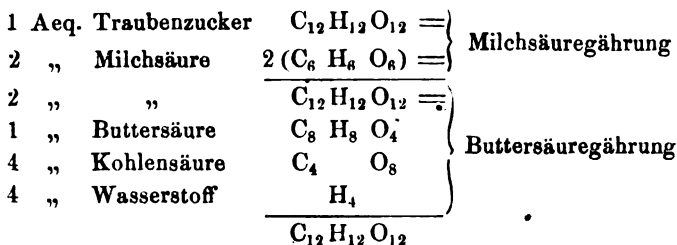


Die Hefe wird durch alle jene Momente unwirksam, die wir S. 70 als die Fermente unwirksam machend hervorgehoben haben, so durch Austrocknen, durch Erhitzen bis auf 100° C., durch Behandlung mit Alkohol, Säuren und Alkalien. Auch durch die Gährung selbst wird ihre Wirkung allmählich aufgehoben, indem sie dadurch eine solche Veränderung erleidet, wie wenn der Inhalt der Hefenzellen allmählich verschwände und nur die Zellenmembranen übrig blieben. Wirksame Hefe bleibt nur da, wo kein Zucker übrig bleibt. Es ist schliesslich hervorzuheben, dass zum Eintritt der geistigen Gährung eine gewisse Verdünnung der Zuckerlösung nothwendig ist (concentrirte Zuckerlösungen gähren nicht) und dass die Gegenwart einer gewissen Menge freier Säure sie begünstigt, alkalische Beschaffenheit der zuckerhaltigen Flüssigkeit sie verzögert.

Unwirksamwerden der Hefe.

Anders verhält sich der Traubenzucker gegen gewisse andere Fermente, namentlich gegen faulende thierische Membranen, und faulende stickstoffhaltige Stoffe überhaupt. Mit diesen Fermenten bei mittlerer Temperatur zusammengebracht, verwandelt sich der Traubenzucker zuerst in Milchsäure, dann in Buttersäure. Diese Umsetzung lässt sich in nachstehender Weise versinnlichen:

Verhalten des Traubenzuckers gegen faulende thierische Stoffe. Milchsäure- und Buttersäuregährung.



Unter gewissen nicht genauer gekannten Umständen erleiden Traubenzuckerlösungen eine Veränderung, die man die schleimige Gährung des Zuckers nennt. Der Zucker wird dabei in eine schleimige, der Cellulose ähnliche Substanz, verwandelt, während gleichzeitig Milchsäure und Mannit auftritt. Diese Art von Gährung findet zuweilen in geringhaltigen weissen Weinen statt. Der Mannit entsteht hier offenbar durch

Schleimige Gährung.

einen Reductionsprocess, indem aus einer Wasserzersetzung oder sonst wie frei werdender Wasserstoff sich auf den Zucker überträgt. Mannit ist $C_{12}H_{14}N_{12}$. Traubenzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$. Die Umwandlung des Zuckers in Mannit erfolgt demnach, indem Ersterer 2 Aeq. H aufnimmt.

Vorkommen.

Der Traubenzucker ist ein Bestandtheil des Saftes der Trauben, Pflaumen, Kirschen, Feigen und vieler anderer süßer Pflanzenfrüchte, und ist krystallisirt abgelagert auf den Rosinen, trockenen Feigen und anderem getrocknetem Obste zu beobachten. Er ist ausserdem im Honig enthalten. Im Thierreiche findet er sich theils normal, theils pathologisch in verschiedenen Flüssigkeiten und Geweben. Normal findet er sich im Dünndarminhalte und Chylus nach dem Genusse stärkemehl- und zuckerhaltiger Nahrungsmittel, im Lebervenenblute und spurenweise auch im Blute anderer Gefässe, in der Leber der Säugethiere und des Menschen, im bebrüteten und unbebrüteten Hühnerei, im Harn des Fötus der Kuh und des Schafes, im Harn schwangerer Frauen, in der Amnios- und Allantoisflüssigkeit der Rinder, Schafe und Schweine. Pathologisch ist er oft in sehr bedeutenden Mengen im Harn der Menschen enthalten, die an *Diabetes mellitus* (zuckerige Harnruhr) leiden, und findet sich im Harn überhaupt alsbald nach Reizung oder Verletzung der *medulla oblongata*. Bei *Diabetes mellitus* findet er sich übrigens auch in den meisten übrigen Se- und Excreten.

Bildung.

Der Traubenzucker ist das einzige Kohlehydrat, welches mit allen seinen ihm zukommenden Eigenschaften künstlich dargestellt werden kann. Man kann den Traubenzucker aus allen übrigen Kohlehydraten gewinnen. Aus Cellulose und Gummi durch Behandlung mit verdünnten Säuren, aus Amylum und Dextrin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und durch Diastas, aus den meisten anderen Zuckerarten durch die Einwirkung von verdünnten Säuren und gewissen Salzen; in der Leber erzeugt er sich aus dem darin vorkommenden Glycogen durch die Einwirkung des Leberferments, im übrigen Organismus aus Stärke, die von aussen mit den Nahrungsmitteln in den Körper gelangt, durch das Ferment des Speichels, Bauchspeichels, Darmsaftes u. s. w. Der Traubenzucker bildet sich endlich bei der Spaltung der Glucoside gewisser, weiter unten näher zu beschreibender organischer Verbindungen durch verdünnte Säuren. Aus der Bildung des Traubenzuckers bei der Behandlung der Cellulose mit verdünnten Säuren folgt von selbst, dass man Traubenzucker aus Holz, aus Papier und Leinwand gewinnen könne, wie es in der That der Fall ist.

Darstellung.

Die einfachste Methode, Traubenzucker darzustellen, besteht darin, Honig mit kaltem Weingeist zu behandeln, welcher den unkrystallisirbaren Zucker auszieht, und die wässerige Lösung des Rückstandes nach vorgängiger Entfärbung mit Thierkohle zur Krystallisation zu bringen. Aus diabetischem Harn gewinnt man ihn, indem man den Harn im Wasserbade zur Syrupsconsistenz abdampft und hierauf längere Zeit an einen kühlen Ort stellt, wobei der Traubenzucker auskrystallisirt. Man reinigt ihn durch wiederholtes Umkrystallisiren.

Wegen seiner mehrfachen technischen Anwendungen stellt man den Traubenzucker fabrikmässig dar, und zwar aus Stärke, indem man dieselbe längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure kocht, die Schwefelsäure durch Kreide abscheidet, das Filtrat über Knochenkohle filtrirt und zur Consistenz eines steifen Syrups concentrirt. Dieser wird als solcher unter dem Namen Stärkesyrup in den Handel gebracht, oder man lässt ihn bis zur Krystallisation stehen, und bringt den Zucker unter der Bezeichnung Stärkezucker in den Handel. Auch durch die Einwirkung von Malzauszug auf Stärke wird Stärkezucker dargestellt.

Praktische Bemerkungen. Der Traubenzucker ist ein Bestandtheil des Traubensaftes, der Bierwürze, der Branntweinwürze und von der Quantität, in welcher er darin enthalten ist, hängt ganz wesentlich die Qualität der daraus zu bereitenden Getränke ab. Es ist daher wichtig, den Gehalt obiger Lösungen an Zucker zu kennen. Auch in medicinischer Beziehung kann eine Gewichtsbestimmung des in diabetischem Harn enthaltenen Zuckers von Werth erscheinen, um seine Ab- oder Zunahme, und damit auch Ab- oder Zunahme des Leidens zu constatiren.

Praktische
Bemer-
kungen.

Die Methoden, deren man sich zur Ermittlung des Zuckergehalts von Lösungen bedient, gleichviel, ob es sich dabei um Traubenzucker oder Rohrzucker handelt, fasst man unter der allgemeinen Bezeichnung Saccharimetrie zusammen. Die üblichen Bestimmungsmethoden lassen sich in drei Classen theilen: 1) Die aräometrische Probe; 2) die optische Probe; 3) das chemische Verfahren. Ihr näheres Detail gehört in technologische und analytische Handbücher, wir beschränken uns daher hier auf folgende Bemerkungen:

Sacchari-
metrie.

Die aräometrische Probe besteht in der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Zuckerlösungen von unbekanntem Gehalt durch eigens zu diesem Zwecke construirte Aräometer: sogenannte Saccharimeter.

Aräometri-
sche
Probe.

Die optische Probe basirt auf der Erfahrung, dass der Zucker in Lösungen den polarisirten Lichtstrahl ablenkt, und dass das Drehungsvermögen derselben ihrem Zuckergehalte proportional ist. Kennt man daher den Drehungswinkel, der durch eine Zuckerlösung in dem Polarisationsapparate hervorgerufen wird, so kennt man damit den Zuckergehalt der Lösung. Es sind Polarisationsapparate construirte, welche den Zuckergehalt in den Apparat eingeschalteter Zuckerlösungen durch einfache Messung des Drehungswinkels und einen einfachen Proportionsansatz angeben, und die sich daher für die Technik und Physiologie, wo es sich um eine schnell, sicher und auch in den Händen weniger Geübter leicht ausführbare Methode handelt, besonders eignen. Das gegenwärtig am häufigsten angewandte Polarisationsinstrument ist das nach Mitscherlich's Angaben construirte.

Optische
Probe.

Polarisa-
tionsappa-
rat

Von den chemischen Proben soll die Fehling'sche etwas näher erläutert werden. Sie beruht darauf, dass Traubenzucker aus alkalischen

Chemische
Proben,
Fehling's
Methode

Kupferoxydlösungen Kupferoxydul ausscheidet. Kennt man nun den Gehalt einer titrirten, aus Kupfervitriol, weinsaurem Kali-Natron und Natronlauge bereiteten Kupferoxydlösung an Kupfer, so kann man, wenn man ermittelt, wie viel von der Zuckerlösung von unbekanntem Gehalt erforderlich ist, um aus der Kupferlösung genau alles Kupfer als Oxydul zu fällen, daraus die Menge des Zuckers berechnen. Diese Methode eignet sich nur für Traubenzucker. Die Kupferlösung (Fehling'sche Flüssigkeit) ist gewöhnlich so titirt, dass 10 CC. derselben 0,05 Grm. Traubenzucker entsprechen, d. h. es muss zu 10 CC. der Lösung so viel Zuckerlösung zugesetzt werden, dass darin gerade 0,05 Grm. Traubenzucker enthalten sind. Diese Methode eignet sich besonders für die Ermittelung des Zuckergehalts des Harns. Die Ausführung geschieht folgender Maassen:

Man bringt mittelst einer graduirten Pipette 10 CC. der Kupferlösung in eine Porzellanschale, setzt etwa 30 CC. Wasser zu, kocht, und fügt nun aus einer Bürette nach Gay-Lussac von dem zweckmässig auf sein 10- oder 20faches Volumen verdünnten Harn so lange zu, bis alles Kupfer gerade reducirt ist, und eine herausgenommene Probe mit Ferrocyankalium keine Kupferreaction mehr gibt.

Auch aus der bei der Gährung entwickelten Kohlensäure kann man den Gehalt einer Zuckerlösung berechnen.

Der in den Handel gebrachte Stärkezucker wird in der Bierbrauerei (kein lobenswerthes Verfahren), zur Bereitung von Weingeist und zum Gallisiren des Weins angewendet. Das Gallisiren des Weins ist ein Verfahren, um in schlechten Jahren, wo in Folge mangelhaften Reifens der Trauben der Saft viel freie Säure und wenig Zucker enthält, noch einen trinkbaren Wein zu erzeugen. Dies geschieht dadurch, dass man den Traubensaft um so viel mit Wasser verdünnt, dass der Säuregehalt desselben der eines normalen Traubensaftes wird, und hierauf so viel Traubenzucker zusetzt, dass der Zuckergehalt ebenfalls dem eines normalen Traubensaftes gleichkommt. Man leitet hierauf die Gährung in gewöhnlicher Weise ein. Schlecht bereitete gallisirte Weine enthalten auch nach der Gährung noch einen bedeutenden Ueberschuss von unvergohrenem Zucker. Auch bei der gewöhnlichen Bereitung des Champagners ist der Zuckerzusatz ein wesentliches Moment.

Gallisiren
des Weins.

Champagner

Unter Champagner, Schaumweinen, moussirenden Weinen versteht man Weine, welche grosse Mengen von Kohlensäure comprimirt enthalten, und bei dem Oeffnen der Flaschen unter der Erscheinung des Moussirens entweichen lassen. Ihre Fabrikation beruht darauf, dass man den noch nicht vollkommen vergohrenen Wein unter Zusatz von etwas Zuckersyrup auf starke Flaschen füllt, wobei eine abermalige Gährung stattfindet, und die dabei entwickelte Kohlensäure im Weine comprimirt bleibt. Durch vorsichtiges Oeffnen der auf die Köpfe gestellten Flaschen lässt man die gebildete in den Hälsen angesammelte Hefe austreten, füllt

mit gereinigtem Wein nach, und verschliesst nun die Pfröpfe luftdicht in der bekannten Weise. Bei dieser Fabrikation findet durch Zerspringen von Flaschen gewöhnlich ein nicht unbedeutender Verlust statt.

Fruchtzucker. Unter diesem Namen versteht man einen unkrystallisirbaren mit dem Traubenzucker aber in den meisten übrigen Eigenschaften und in der Zusammensetzung übereinstimmenden Zucker, der sich neben dem Traubenzucker im Honig und sauren Früchten findet, und auch bei der Behandlung des Rohrzuckers und anderer Kohlehydrate mit verdünnten Säuren vor dem Traubenzucker sich zu bilden scheint. Vom Traubenzucker unterscheidet er sich namentlich durch seine Unfähigkeit zu krystallisiren, und dadurch, dass er die Polarisationssebene nach links dreht. Es ist möglich, dass man unter der Bezeichnung Fruchtzucker verschiedene unkrystallisirbare Zuckerarten zusammenwirft.

R o h r z u c k e r .



Der Rohrzucker krystallisirt in wasserhellen wohlausgebildeten schiefen Säulen des monoklinoëdrischen Systems. Er schmeckt stärker und reiner süß als der Traubenzucker, ist leichter löslich in Wasser als dieser, dagegen weniger löslich in Weingeist. Wird er bis auf 160° C. erhitzt, so schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer amorphen glasigen Masse erstarrt (Gerstenzucker). Beim längeren Liegen wird der Gerstenzucker wieder krystallinisch und dadurch undurchsichtig. Bei noch stärkerem Erhitzen geht der Rohrzucker in Caramel über, und liefert bei der trockenen Destillation dieselben Producte wie der Traubenzucker.

Die Krystalle des Rohrzuckers sind luftbeständig, zerreibt man sie im Dunkeln, so leuchten sie. Ihre wässrige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Wird die Lösung aber längere Zeit gekocht, so verwandelt er sich in linksdrehenden unkrystallisirbaren Zucker; dieselbe Veränderung erleidet der Rohrzucker beim Kochen mit verdünnten Säuren und gewissen Salzen, wie Salmiak, Chlorcalcium, Chlorzink u. a.; ebenso wirkt Hefe. Wird der Rohrzucker mit wenig Wasser etwas über 160° C. erhitzt, so wird er optisch unwirksam.

Gegen concentrirte Schwefelsäure, gegen Salpetersäure, gegen Oxydationsmittel und schmelzendes Kalihydrat verhält sich der Rohrzucker wie der Traubenzucker, ebenso gibt er mit gebranntem Kalk destillirt dieselben Producte wie der Traubenzucker. Der Rohrzucker löst mehrere Metalloxyde auf, die in reinem Wasser nicht löslich sind, so Kupferoxyd, Eisenoxyd bei Gegenwart von Kali; er reducirt ferner Silber- und Goldlösungen, dagegen scheidet er aus alkalischen Kupferoxydlösungen in

Der Rohrzucker schiedet in der Kälte aus alkalischen Kupferoxydlösungen kein Kupferoxydul ab. der Kälte kein Kupferoxydul ab, wohl aber beim Erwärmen. Indigblau wird von alkalischen Zuckerlösungen entfärbt.

Mit Basen bildet der Rohrzucker ebenfalls Saccharate, und mit Chlor-natrium eine schön krystallisirende Doppelverbindung.

Zucker-Kali, $C_{12}H_{11}O_{11}.KO$, ist ein syrupähnlicher Niederschlag, den concentrirte Kalilauge in einer alkoholischen Zuckerlösung hervorbringt.

Zucker kalk: $C_{12}H_{11}O_{11}, CaO$, verhält sich dem Traubenzucker kalk analog. Die Verbindung ist in Wasser löslich, und kann ohne Veränderung des Kalks lange gekocht werden.

Auch ein Bleisaccharat ist dargestellt, ebenso ein Barytsaccharat.

Der Rohrzucker ist nicht direct gährungs-fähig.

Der Rohrzucker ist nicht direct gährungs-fähig; wird er aber mit Hefe versetzt, so verwandelt er sich allmählich in Traubenzucker und zerfällt dann in Alkohol und Kohlensäure. Auch die Milch- und Buttersäuregährung geht er ein, wobei er sich übrigens ebenfalls vorher erst in Traubenzucker verwandelt.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Rohrzucker ist vor Allem im Saft des Zuckerrohrs (*Saccharum officinarum*), dann im Saft gewisser Ahornarten, der Runkelrübe, in den Blüthenkolben der Cocospalme und in der Mohrrübe enthalten. Aus dem Zuckerrohr gewinnt man den Rohrzucker besonders in Ostindien (Manilla, Java, Benares), Westindien und der Havanna, in Südamerika, aus den Ahornarten in Nordamerika, aus den Palmen auf einigen Südseeinseln, und aus der Runkelrübe in Europa.

Gewinnung

Gewinnung. Der Rohrzucker wird im Grossen gewonnen, und seine Darstellung zerfällt in zwei Momente: 1) in die Gewinnung des Rohzuckers oder der Moscovade; 2) in das Raffiniren des Rohzuckers. Bei dem Colonialzucker geschieht Ersteres an Ort und Stelle, während das Raffiniren in den überall verbreiteten Zuckerraffinerien vorgenommen wird. Indem die näheren Details dieser Verfahrensweisen in das Gebiet der Technologie gehören, beschränken wir uns darauf, nur die allgemeinen Grundzüge derselben mitzutheilen. — Der aus dem Zuckerrohr oder den Runkelrüben ausgepresste, oder aus den Ahornbäumen ausgeflossene Saft wird sogleich mit Kalkhydrat gekocht, wobei die vorhandenen freien Säuren gebunden werden, hierauf geklärt und zur Syrupdicke eingekocht. Beim Erkalten und Umrühren erstarrt er zu einer körnigen gelben oder gelbbraunen Masse, welche den Rohrzucker oder die Moscovade darstellt, von welcher der flüssig bleibende Theil, ein schwarzbrauner Syrup, abgelassen wird. Er führt den Namen Melasse, und dient zur Rumbereitung (vgl. S. 140).

des Rohzuckers.

Raffiniren desselben.

Das Raffiniren des Rohzuckers geschieht in den Zuckerraffinerien. Der in den Handel kommende Rohrzucker wird in wenig Wasser gelöst, die Auflösung durch Knochenkohle entfärbt, mit Ochsenblut (durch dessen gerinnendes Eiweiss) geklärt, die filtrirte klare Auflösung bei möglichst niederer Temperatur, auch wohl in luftverdünntem Raume (Ho-

ward's Apparat) bis zum Krystallisationspunkte eingedampft, und hierauf, wenn er als sogenannter Hutzucker erhalten werden soll, in thönerne Formen geschöpft. Man verhindert die regelmässige Krystallisation durch wiederholtes Umrühren, und erhält dann eine gestörte Krystallisation in Gestalt einer körnig krystallinischen Masse. Der noch darin gebliebene unkrystallisirbare Zucker wird durch Auflegen von nassem Thon auf die Basis der Hüte von dem aus dem Thon allmählich ausfliessenden Wasser verdrängt, und läuft aus der Oeffnung in der Spitze der Hutformen ab. Man nennt dies das Decken des Zuckers. Will man den Zucker in regelmässigen Krystallen haben (Kandiszucker), so werden in die bis zum Krystallisationspunkte eingedampfte Zuckerlösung Bindfaden oder Holzstäbchen gehängt, an welche sich dann regelmässige Krystalle anlagern.

Hut-
zucker.Kandis-
zucker.

Praktische Bemerkungen. Der Rohrzucker dient, wie bekannt, zum Versüssen unserer Speisen und Getränke, ausserdem wird er in der Pharmacie vielfach als Geschmacks corrigens, zur Bereitung des Syrups, der *Elaeosacchara* und anderer Arzneipräparate angewendet.

Prakti-
sche Be-
merkun-
gen.

Nach dem Grade ihrer Reinheit heissen die raffinirten Zucker: Baßtern-, Lumpenzucker, Melis, Raffinade, wovon die letzte Sorte die feinste ist. Durch Abdampfen des beim Raffiniren des Lumpen- und Meliszuckers erhaltenen Syrups erhält man ein gröbliches gelbes Pulver, welches als Farinzucker in den Handel gebracht wird. Auch der Rohrzucker wird als Thomaszucker zuweilen im Kleinhandel verkauft. Unter der Bezeichnung Syrup versteht man in der Pharmacie bis zu einem gewissen Consistenzgrade abgedampfte Zuckerlösungen. Man gibt ihnen häufig gewisse heilkräftige Zusätze.

Die saccharimetrischen Methoden, deren man sich zur Bestimmung des Gehaltes von Rohrzuckerlösungen bedient, stimmen im Wesentlichen mit jenen überein, die zur Werthbestimmung des Traubenzuckers Anwendung finden.

Dem Rohrzucker sehr nahe stehen einige seltenere Zuckerarten, die aber ungeachtet der Uebereinstimmung ihrer Zusammensetzung und vieler ihrer Eigenschaften doch nicht damit zusammengeworfen werden dürfen. Es sind dies folgende:

Trehalose: $C_{12}H_{11}O_{11} + 2aq$. Unter diesem Namen versteht man eine aus der Trehala, einem im Orient vielfach als Nahrungsmittel gebrauchten Stoffe, dargestellte Zuckerart. Die Trehala ist das Product eines Insektes aus der Classe der Coleopteren: *Larinus nidificans*. Die Trehalose unterscheidet sich vom Rohrzucker durch ihre Krystallform, den Krystallwassergehalt, Löslichkeit in Alkohol, ein nahezu dreimal grösseres Rotationsvermögen als das des Rohrzuckers, und ausserdem noch dadurch, dass sie durch Erwärmen bis auf $180^{\circ}C$. noch nicht verändert, und durch verdünnte Säuren nur sehr langsam in nichtkrystallisirbaren Zucker verwandelt wird. Mit Hefe gährt diese Zuckerart sehr

Trehalose.

langsam und unvollständig. Man erhält sie durch Auskochen der Trehala mit Alkohol.

Mycose. Mycose: $C_{12}H_{11}O_{11} + 2 \text{ aq.}$ Diese aus dem Mutterkorn dargestellte Zuckerart unterscheidet sich von der vorigen nur durch ein schwächeres Rotationsvermögen, wie das der Trehalose.

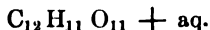
Melezitose. Melezitose: $C_{12}H_{11}O_{11}$. Diese Zuckerart wurde aus der sogenannten Manna von Briançon, die sich auf den jungen Trieben des Lerchenbaums (*mélèze*, *Larix Europaea*) findet, dargestellt. Die Melezitose unterscheidet sich vom Rohrzucker durch einen weniger süßen Geschmack, und durch ein um $\frac{1}{4}$ stärkeres Rotationsvermögen. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure nimmt es langsamer ab, als das des Rohrzuckers, und geht nicht in die entgegengesetzte Richtung über.

Melitose. Melitose: $C_{12}H_{12}O_{12} + 2 \text{ aq.}$ Die australische Manna (von Eucalyptusarten) besteht im Wesentlichen aus Melitose. Sie stellt feine verfilzte Nadeln dar, die einen schwach süßen Geschmack besitzen, und in Wasser leicht löslich sind. Die Lösung dreht die Polarisationssebene nach rechts, und reducirt nicht alkalische Kupferoxydlösungen. Bei 100°C. verlieren sie Krystallwasser. Bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt.

Durch Hefe wird die Melitose zwar in Gährung versetzt, allein man erhält nur halb so viel Alkohol und Kohlensäure, als aus einer gleichen Menge Traubenzucker. Gleichzeitig entsteht ein nicht gährungsfähiger Körper, das Eucalyn: $C_{12}H_{12}O_{12}$. Dasselbe ist syrupartig, und lenkt die Polarisationssebene nach rechts ab. Es reducirt alkalische Kupferoxydlösungen zu Oxydul, ist aber nicht gährungsfähig. Auch durch Einwirkung von Säuren auf Melitose scheint sich dieser Stoff zu bilden.

Milchzucker.

Syn. *Saccharum lactis*.



Milch-
zucker.
Eigen-
schaften.

Der Milchzucker krystallisirt in milchweissen vierseitigen Prismen, die hart sind und zwischen den Zähnen knirschen. Er schmeckt ziemlich schwach süß, ist in kaltem Wasser schwerer löslich, als die bisher abgehandelten Zuckerarten (er bedarf 6 Thle. kaltes Wasser zur Lösung), löst sich leicht in kochendem Wasser, ist aber unlöslich in Alkohol und Aether. In seiner geringeren Löslichkeit in Wasser ist es begründet, dass er nie als Syrup erscheint, und auch an der Luft nicht feucht wird. Seine wässerige Lösung dreht die Polarisationssebene nach rechts. Bis auf 130°C. erhitzt verliert es sein Krystallwasser, stärker erhitzt geht er in eine braune unkrystallisirbare Masse, Lactocaramel: $C_{12}H_{10}O_{10}$, über. Die Producte der trockenen Destillation des Milchzuckers sind die der übrigen Zuckerarten.

Mit Basen bildet der Milchzucker wie die übrigen Zuckerarten Saccharate. Aus alkalischer Kupferoxydlösung scheidet er schon in der Kälte Kupferoxydul aus; allein während 180 Gewichtstheile Traubenzucker 397 Gewichtstheile Kupferoxyd reduciren, reduciren ebenso viele Gewichtstheile Milchzucker nur 298 Kupferoxyd. Die durch Reduction der Kupferoxydsalze aus dem Milchzucker sich bildenden Oxydationsproducte sind saurer Natur (Gallactinsäure und Pectolactinsäure).

Verdünnte Säuren verwandeln den Milchzucker in eine direct gährungsfähige Zuckerart, die dem Traubenzucker zwar sehr ähnlich ist, sich davon aber durch eine abweichende Krystallform, durch ein stärkeres Rotationsvermögen und durch die Unfähigkeit, sich mit Kochsalz zu verbinden, unterscheidet. Man hat diese Zuckerart Lactose genannt. Lactose.

Durch Salpetersäure wird der Milchzucker in Schleimsäure und Oxalsäure verwandelt. Neben der Schleimsäure wird aber auch Weinsäure gebildet. in Zuckerarten

Versetzt man eine mässig verdünnte Milchzuckerlösung, die freie Säure enthält, mit Hefe, so geht sie allmählich, wobei sich der Milchzucker vorher in Lactose verwandelt, in geistige Gährung über, und liefert Alkohol und Kohlensäure. Durch faule Stoffe aber, namentlich durch sich zersetzendes Casein erleidet er die Milch- und Buttersäuregährung. Hierauf beruht das Sauerwerden der Milch (s. unten).

In den übrigen Eigenschaften stimmt der Milchzucker mit den übrigen Zuckerarten überein.

Vorkommen. Der Milchzucker ist bis nun ein dem Thierreich ausschliesslich zukommender Körper. Er ist nämlich bisher in der Milch aller Säugethiere, in der er einen der wesentlichen Bestandtheile ausmacht, ferner in der Amniosflüssigkeit der Kuh, pathologisch im milchähnlichen Inhalt gewisser Pseudoorganisationen (Lactocèle), und als pathologisches sehr seltenes Secret der männlichen Brustdrüse, — im Pflanzenreiche aber noch nirgends aufgefunden. Vorkommen.

Darstellung. Man gewinnt den Milchzucker im Grossen in den Käsereien, indem man die Molken: die nach der Abscheidung des Käsestoffes aus der Milch erhaltene Flüssigkeit, zur Krystallisation abdampft. Im Kleinen erhält man ihn aus der Milch, indem man Kuhmilch mit feingepulvertem gebranntem Gyps bis zum Kochen erhitzt, hierauf zur Trockne abdampft, und den Rückstand zuerst mit Aether, der das Fett auszieht, und hierauf mit verdünntem Weingeist auskocht. Aus der weingeistigen Lösung wird der Milchzucker durch Krystallisation erhalten. Darstellung.

Praktische Bemerkungen. Der Milchzucker findet unter der officinellen Bezeichnung *Saccharum lactis* in der Pharmacie als Zusatz zu Arzneypulvern eine ziemlich ausgedehnte Anwendung. Er empfiehlt sich für diesen Zweck durch den Umstand, dass er an der Luft nicht feucht wird, was bei dem Rohrzucker, wenn er fein gepulvert ist, gerne eintritt. Praktische Bemerkungen.

Molken.

Auch in den Molken ist er ein sehr wesentlicher Bestandtheil. Unter der Bezeichnung Molken versteht man nämlich die opalisirende Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man aus der Milch den Käsestoff, einen ihrer Bestandtheile, durch Laab, durch welchen er gerinnt, oder durch Zusatz einer geringen Menge einer organischen Säure, wie Milchsäure, Essigsäure, oder Weinsäure ausscheidet. Erstere heissen süsse, Letztere saure Molken. Die Molken sind Milch minus Käsestoff, bis auf einen geringen Bruchtheil des Letzteren, der in den Molken aufgelöst und suspendirt bleibt. Ihre Bestandtheile ausser Wasser sind Milchzucker, Fette, geringe Mengen von Milchsäure und anorganische Salze. Sie finden, namentlich aus Ziegenmilch bereitet, arzneiliche Anwendung in den Molkenkuren. Bekanntlich wird die Milch einige Zeit sich selbst überlassen sauer, und zugleich gerinnt sie, wird dick. Dieser Vorgang beruht in der Zerlegung des Milchzuckers in Milchsäure durch den als Ferment wirkenden, allmählich sich zersetzenden Käsestoff. Da aber die Milchsäure fällend auf den aufgelösten Käsestoff wirkt, so tritt mit der Bildung der Milchsäure beinahe gleichzeitig die Gerinnung der Milch, d. h. die Fällung des Käsestoffs, ein. Wenn man aus saurer Milch den geronnenen Käsestoff durch Coliren entfernt, so hat man ebenfalls Molken.

Sauerwerden der Milch.

Es verdient hier noch Erwähnung, dass die Kälmmücken und Tartaren aus saurer Stutenmilch ein berauschendes Getränk bereiten, welches Arsa, Kumis, Tschigam genannt wird. Seitdem man weiss, dass der Milchzucker der geistigen Gährung fähig ist, hat diese Thatsache nichts Auffallendes mehr.

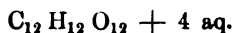
Kumis der Tartaren.

B. Nichtgährungsfähige Zuckerarten.

Wir zählen zu diesen:

I n o s i t.

Syn. Phaseomannit.



Inosit.

Meist blumenkohlartig gruppirte, zuweilen aber auch einzeln anschliessende, und dann 3 — 4^{mm} lange Krystalle des monoklinoëdrischen Systems. Sie verwittern an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers, schmecken deutlich süss, und sind in Wasser ziemlich leicht löslich, schwer löslich in Weingeist, unlöslich in Alkohol und Aether. Bei 100°C. verlieren sie sämmtliches Krystallwasser, bei 210°C. schmelzen sie zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse. Bei noch höherer Hitze wird der Inosit zersetzt. Weder durch Kochen mit Salzsäure noch mit verdünnter Schwefelsäure wird der Inosit verändert, auch kaustische Alkalien verändern ihn beim Kochen nicht. Aus Kupferoxydlösungen bei Gegenwart von freiem Alkali reducirt er

kein Kupferoxydul, und seine wässerigen Lösungen sind optisch völlig unwirksam.

Der Inosit ist unter keinen Bedingungen der geistigen Gährung fähig, durch faulenden Käse bei Gegenwart von Kreide geht er aber in Milchsäure und Buttersäure über. Salpetersäure liefert Oxalsäure. Dampft man Inosit mit Salpetersäure bis fast zur Trockne ab, setzt dann Ammoniak und Chlorcalcium zu und verdunstet abermals, so entsteht eine lebhaft rosenrothe Färbung, welche für den Inosit charakteristisch ist.

Vorkommen. Der Inosit ist bisher im Herzmuskel, in dem Gewebe der Lunge, Milz, Leber, der Nieren, im Gehirn, und in den unreifen Früchten von *Phaseolus communis* (den Bohnen) nachgewiesen. Auf künstlichem Wege ist er noch nicht dargestellt.

Vor-
kommen.

Darstellung. Die Gewinnung des Inosits aus unreifen Bohnen ist noch die vortheilhafteste. Man erhält ihn daraus, indem man die unreifen Früchte mit Wasser erschöpft, hierauf den wässerigen Auszug im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eindampft, und hierauf so lange mit Weingeist von 90 Proc. versetzt, bis die Flüssigkeit dauernd getrübt wird. Nach einiger Zeit scheiden sich aus dieser Flüssigkeit die Krystalle des Inosits aus.

Darstel-
lung.

Die physiologische Bedeutung des Inosits und die Stelle, die er im Stoffwechsel einnimmt, sind noch gänzlich unbekannt. Möglicherweise entsteht er durch eine Spaltung der Albuminate.

Scyllit. In den Organen mehrerer Plagiostomen, am reichlichsten in den Nieren des Rochen und Haifisches, aber auch in der Leber und Milz dieser Fische ist ein Stoff aufgefunden, der mit dem Inosit grosse Uebereinstimmung zeigt, sich aber davon in folgenden Punkten unterscheidet:

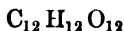
Scyllit.

Er ist schwerer löslich in Wasser, krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, hat kein Krystallwasser, und gibt mit Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium nicht die Inositreaction. Auch ist er in Salpetersäure ohne Zersetzung löslich.

Seine Zusammensetzung ist noch nicht ermittelt.

S o r b i t,

Syn. Sorbin,



nennt man eine nicht gährungsfähige Zuckerart, die farblose durchsichtige Rhombenocäeder darstellt. Der Sorbit knirscht zwischen den Zähnen und schmeckt süß wie Rohrzucker. In Wasser ist er leicht, in Alkohol nur schwierig löslich. Er reducirt aus Kupferoxydlösungen Kupferoxydul, wird aber durch Hefe nicht in Gährung versetzt, und liefert beim Kochen mit verdünnten Säuren keinen Traubenzucker. Seine

Sorbit.

Lösung dreht die Polarisationssebene stark nach links. Beim Erhitzen verwandelt er sich in eine braune sauer reagierende Masse.

Man hat den Sorbit aus dem Saft der Vogelbeeren erhalten (*Sorbus aucuparia*).

Aus dem Vogelbeersaft lässt sich nach dem theilweisen Neutralisiren mit Kalkmilch durch Destillation mit Schwefelsäure ein ölartiger Körper von schwach sauren Eigenschaften gewinnen, der bei der Behandlung mit Aetzkali oder auch wohl durch Kochen mit Salzsäure ohne Aenderung der Zusammensetzung in eine wohlcharakterisirte Säure übergeht, die

Sorbinsäure.

Sorbinsäure: $C_{12}H_{10}O_4$. Diese Säure stellt weisse Krystallnadeln dar, die bei $134.5^\circ C$. schmelzen und sich in höherer Temperatur unzersetzt verflüchtigen. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich dagegen in heissem, in Alkohol und in Aether. Die Sorbinsäure ist eine starke Säure und zersetzt die kohlen-sauren Salze.

Ihre Salze krystallisiren, und haben die allgemeine Formel: $C_{12}H_7O_4 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O_4$. Die Säure

ist demnach einbasisch. Auch das Amid der Sorbinsäure: $C_{12}H_7O_4 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$, ist dargestellt,

sonach das Radical: $C_{12}H_7O_4$, Sorbyl in die Atomgruppe des Ammoniaks übertragen.

Anhang zu den Kohlehydraten.

Pectinstoffe.

Pectinstoffe.

Mit diesem Namen bezeichnet man im Pflanzenreiche sehr verbreitete, besonders reichlich aber im Mark fleischiger Früchte und Wurzeln vorkommende Stoffe, über deren Zusammensetzung und Eigenschaften es zwar nicht an Angaben fehlt, die aber demungeachtet nur sehr unvollkommen und unbefriedigend gekannt sind.

In den Pflanzen soll ein für sich in Wasser unlöslicher Stoff vorkommen, die Pectose, der durch ein in denselben Pflanzen befindliches Ferment in Lösung übergeht, und nun so die sogenannten Pectinstoffe erzeugt, farblose, unkrystallisirbare in Wasser unlösliche Materien, die mit Wasser Gallerten bilden. Sie können nicht in Zucker übergeführt werden, und sind optisch unwirksam.

Die Pectinstoffe sollen Ursache sein, dass gewisse Pflanzensäfte nach dem Einkochen mit Zucker eine Gelée bilden.

Aus dem Saft reifer Birnen gewinnt man das Pectin, indem man solchen zur Abscheidung des Kalks mit Oxalsäure, und zur Fällung der Albuminate mit Gerbsäure behandelt, und aus dem Filtrat das Pectin durch Alkohol niederschlägt. Aus concentrirten Lösungen fällt es in Gestalt langer Fäden, aus verdünnten in Form einer Gallerte nieder. Getrocknet ist es weiss, in Wasser löslich, geschmacklos, und wird in Lösung durch Bleiessig gefällt.

Pectinsäure.

Mit Alkalien behandelt geht das Pectin in Pectinsäure über, die durch Säuren als Gallerte ausgefällt wird, und nach dem Trocknen eine farblose, holzige, in Wasser unlösliche Masse darstellt.

Wird das Pectin längere Zeit mit Säuren oder Alkalien gekocht, so geht es in die in Wasser lösliche Metapectinsäure über, die sauer schmeckt, und aus alkalischen Kupferoxydauflösungen Kupferoxydul reducirt.

Parapectin, Metapectin, Pectosinsäure hat man verschiedene Modificationen der oben namentlich aufgeführten Stoffe genannt, sie sind aber sehr unvollkommen charakterisirt.

Die Zusammensetzung aller Pectinstoffe ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, oder besser, es ist wahrscheinlich, dass die analysirten Stoffe Gemenge verschiedener Verbindungen waren.

Zweite Gruppe.

Mannit und mannitähnliche Körper.

Wir handeln unter diesem Gattungsnamen einige stickstofffreie organische Verbindungen ab, als deren Repräsentant der unten zu beschreibende Mannit anzusehen ist. Diese Stoffe haben viele Aehnlichkeit mit den Kohlehydraten, und insbesondere mit den Zuckerarten, namentlich zeichnen sie sich durch süßsen Geschmack aus, und einige können sogar in geistige Gährung versetzt werden. Allein es ist wahrscheinlich, dass sie nicht als solche in die geistige Gährung übergehen, sondern erst, nachdem sie in wirklichen Zucker verwandelt sind. In ihrer Zusammensetzung unterscheiden sie sich von den Kohlehydraten dadurch, dass sie einen Ueberschuss von Wasserstoff, das heißt mehr Wasserstoff- wie Sauerstoffäquivalente enthalten. Sie gehören sehr wahrscheinlich zur Klasse der mehratomigen Alkohole, was namentlich für den Mannit gilt, dessen Verhalten mit dem der mehratomigen Alkohole in vielen Punkten übereinstimmt.

M a n n i t.

Syn. Mannazucker.



Der Mannit stellt farblose, seidenglänzende Nadeln dar, die in Wasser und kochendem Alkohol leicht, in Aether dagegen wenig löslich sind. Seine Lösungen sind optisch unwirksam. Er besitzt einen süßen Geschmack, ist aber als solcher nicht gährungsfähig, und reducirt auch aus Kupferoxydlösungen kein Kupferoxydul. Wird der Mannit auf 160°C. erhitzt, so schmilzt er, bei 200°C. verliert er 2 Aeq. Wasser und verwandelt sich in Mannitan: $C_{12} H_{12} O_{10}$, eine süß schmeckende, syrupartige, in Wasser

und Alkohol leicht lösliche Verbindung, welche bei längerer Berührung mit Wasser allmählich wieder in Mannit zurückverwandelt wird. In höherer Temperatur zersetzt sich der Mannit vollständig.

Wird Platinmohr mit einer concentrirten Mannitlösung befeuchtet, so findet beträchtliche Erwärmung statt, es entwickelt sich Kohlensäure und Ameisensäure, und in der Lösung ist nun eine noch nicht näher studirte nichtflüchtige Säure, wahrscheinlich von der Formel $C_{12}H_{12}O_{14}$, und direct gährungsfähiger Zucker enthalten, der mit Hefe zusammengebracht, Alkohol und Kohlensäure liefert, und Kupferoxydsalze schon in der Kälte zu Oxydul reducirt, aber optisch unwirksam ist.

Auch durch vorsichtige Behandlung mit Salpetersäure bei möglichst niedriger Temperatur, wird Zucker gebildet, der direct gährungsfähig ist.

Die Ueberführung des Mannits in Zucker erfolgt übrigens auch, wenn man Mannit in wässriger Lösung und bei einer Temperatur von $10 - 20^{\circ}C$. mit dem Gewebe der Testikeln (Hoden) von Menschen oder Thieren zusammenbringt. Für diese eigenthümliche Art der Zuckerbildung lässt sich gegenwärtig eine Erklärung nicht geben.

Lässt man Mannit mit Kreide und Käsestoff unter den für Gährungen erforderlichen Verbindungen zusammenstehen, so tritt bald Gährung ein, und unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff bildet sich eine reichliche Menge Alkohol und Milchsäure. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei diesem Vorgange sich aus dem Mannit zuerst Zucker bildet.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird der Mannit nicht in Zucker verwandelt.

Mit concentrirter Schwefelsäure bildet er eine gepaarte Schwefelsäure: die Mannit-Schwefelsäure, mit concentrirter Salpetersäure gekocht, liefert er Zuckersäure und Oxalsäure.

Ein Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure verwandelt den Mannit in Nitromannit (s. unten).

Mit Bleioxyd und Kalk geht der Mannit wenig beständige Verbindungen ein.

Der Mannit verhält sich gegen Säuren ähnlich wie das Glycerin. Er verbindet sich nämlich damit unter Austritt von Wasser zu den Glyceriden ähnlichen Verbindungen, die als zusammengesetzte Aether des Mannits angesehen werden können.

Die Verbindungen des Mannits mit Säuren erhält man direct durch Einwirkung der betreffenden Säuren auf Mannit oder Mannitan in höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Glasröhren. Diese Verbindungen haben die grösste Aehnlichkeit mit den Glyceriden oder neutralen Fetten. In ihren physiologischen Eigenschaften sind sie sich oft zum Verwechseln ähnlich.

Unter der Einwirkung zersetzender Agentien zerfallen sie in die angewandte Säure und Mannit oder Mannitan. Man hat ebenso wie beim Glycerin dreierlei Verbindungen mit Säuren dargestellt, nämlich :

Der Mannit kann durch Oxydationsmittel in Zucker übergeführt werden

und liefert, mit Käsestoff und Kreide, Gährungen gelassen. Alkohol.

Verbindungen des Mannits mit Säuren.

1 Aeq. Mannit	+	1 Aeq. Säure	—	2 Aeq. Wasser
1 . . .	+	2 . . .	—	4 . . .
1 . . .	+	3 . . .	—	6 . . .

Der Mannit verhält sich demnach, so wie auch das Glycerin, wie ein dreiatomiger Alkohol.

Es sind Verbindungen des Mannits mit Essigsäure, Buttersäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Benzoësäure, Weinsäure und Salzsäure dargestellt.

Der Mannit wirkt gelinde abführend, und wird deshalb in der Medicin angewendet.

Vorkommen. Der Mannit ist ein im Pflanzenreiche ziemlich verbreiteter Stoff. Am reichlichsten ist er in der Manna enthalten: dem eingetrockneten Saft der Mannaesche: *Fraxinus ornus*, der durch Einschnitte in die Rinde dieser Bäume gewonnen wird. Auch in dem freiwillig ausschwitzenden Saft vieler anderer Pflanzen, der Kirsch- und Aepfelbäume, der Lärche, in der Sellerie, in vielen Algen und Schwämmen, im Honigthau mehrerer Pflanzen findet sich Mannit. Die beste Sorte Manna führt den Namen *Manna calabrina*.

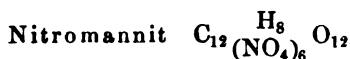
Vorkommen.

Bildung und Darstellung. Die einfachste Art den Mannit darzustellen, besteht darin, die Manna mit kochendem Alkohol auszuziehen, und den beim Erkalten sich ausscheidenden Mannit durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Bildung und Darstellung.

Mannit bildet sich aber auch aus Zucker. Bei der sogenannten schleimigen Gährung des Zuckers, und bei der Milchsäuregährung des Zuckers bildet sich in einer bisher noch nicht erklärten Weise immer auch Mannit.

Wenn man berücksichtigt, dass der Zucker, um in Mannit überzugehen, 2 Aeq. H aufnehmen muss, so erscheint es bemerkenswerth, dass ebensowohl bei der schleimigen Gährung, wie bei der Milchsäuregährung, sich Wasserstoff entwickelt, sonach Wasserstoff in *statu nascenti* zugegen ist.



Man erhält diese Nitroverbindung aus dem Mannit, indem man ihn in concentrirter Salpetersäure auflöst, und hierauf Schwefelsäure zusetzt, worauf sich der Nitromannit ausscheidet.

Nitromannit

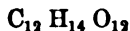
Derselbe bildet weisse, seidenglänzende, feine Nadeln, die nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, aber leicht in kochendem Alkohol und Aether löslich sind. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt er, bei stärkerem verbrennt er mit schwacher Verpuffung. Durch Schlag dagegen explodirt er mit heftigem Knall.

Man hat den Nitromannit statt des Knallquecksilbers in den Zündhütchen mit Vortheil angewendet. Bei längerem Aufbewahren scheint er sich aber zu zersetzen.

explodirt durch Schlag.

Durch Behandlung mit Schwefelammonium wird er in gewöhnlichen Mannit zurückverwandelt.

D u l c i t .

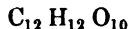


Dulcit.

Der Dulcit ist in einer aus Madagascar kommenden, ihrer Abstammung nach unbekanntem Substanz enthalten.

Der Dulcit (Dulcose) bildet grössere Krystalle des monoklinoëdrischen Systems, die schwach süß schmecken, bei 190° C. schmelzen, und in höherer Temperatur sich zersetzen. Vom Mannit unterscheidet er sich durch die Form der Krystalle und beinahe vollständige Unlöslichkeit in siedendem Alkohol. Im Uebrigen kommen seine Eigenschaften mit denen des Mannits überein, mit dem er, wie obige Formel zeigt, auch gleich zusammengesetzt ist.

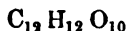
Q u e r c i t ,



Quercit.

ist ein aus den Eicheln dargestellter, süß schmeckender, mannitähnlicher Stoff. Er krystallisirt in farblosen, wohlausgebildeten Prismen, schmilzt bei 235° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit Salpetersäure liefert er nur Oxalsäure, mit Salpetersäure und Schwefelsäure eine detonirende Nitroverbindung, die aber nicht krystallisirbar ist; in seinen übrigen Eigenschaften gleicht er dem Mannit, von dem er sich, wie das mit ihm isomere Mannitan, durch — 2 HO in der Zusammensetzung unterscheidet.

P i n i t .



Pinitt.

Wird aus einer in Australien vorkommenden Pinusart, *Pinus lambertiana* (auch in Californien soll sie vorkommen), gewonnen. Er krystallisirt in harten warzigen Krystallgruppen; schmeckt fast so süß wie Rohrzucker, löst sich leicht in Wasser, aber fast nicht in absolutem Alkohol und seine Lösungen drehen die Polarisationssebene nach rechts. Alkalische Kupferoxydlösungen reducirt er auch nach Behandlung mit verdünnten Säuren nicht, und ist nicht gährungsfähig.

Dritte Gruppe.

G l u c o s i d e.

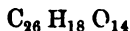
Allgemeiner Charakter. Glucoside nennt man eine Gruppe organischer Verbindungen, deren gemeinsames Band die Eigenschaft ist, durch die Einwirkung von Säuren, von Alkalien oder von Fermenten, gewöhnlich unter Aufnahme von Wasser, sich in Zucker und andere Stoffe zu spalten. Der bei diesen Spaltungen auftretende Zucker ist häufig Traubenzucker, zuweilen aber zeigt er ein abweichendes Verhalten gegen polarisirtes Licht und besitzt auch ein vom Traubenzucker verschiedenes Reductionsvermögen für alkalische Kupferoxydlösungen. Die bei der Spaltung der Glucoside neben Zucker sich bildenden Verbindungen sind sehr verschiedener Natur, zuweilen sind es Säuren, zuweilen indifferente krystallisirte oder harzartige Stoffe.

Die Glucoside sind im Pflanzenreiche sehr verbreitet und kein einziges derselben ist bisher noch auf synthetischem Wege künstlich dargestellt worden. Die meisten der früher unter dem Namen Bitterstoffe zusammengefassten organischen Verbindungen scheinen hierher zu gehören.

Rationelle Formeln für die Glucoside sind vorläufig nicht aufzustellen, doch leiten sie sich jedenfalls vom Typus Wasser ab.

Die hierher gehörigen Stoffe sind sehr zahlreich und vermehren sich noch fortwährend, wir werden daher nur die wichtigeren derselben näher ins Auge fassen.

S a l i c i n.



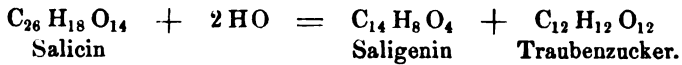
Das Salicin, welches sich in der Rinde und den Blättern der meisten Weiden (*Salix*-Arten), in einigen Pappelarten, in den Blütenknospen der *Spiraea ulmaria* und anderen Spiräen und vielleicht auch im Bibergeil (*Castoreum*) findet, stellt kleine farblose glänzende Prismen von intensiv bitterem Geschmacke dar, die bei 120° C. schmelzen, in höherer Temperatur sich zersetzen, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Auch in Alkohol ist das Salicin löslich, nicht aber in Aether. Seine wässrige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Salicin mit charakteristisch purpurrother Farbe gelöst.

Unter der Einwirkung eines in den Mandeln enthaltenen Fermentes und des Speichelfermentes spaltet sich das Salicin in Saligenin und Traubenzucker:

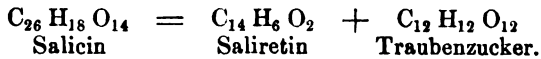
Salicin.

Das Salicin spaltet sich durch Fermente in Saligenin und Traubenzucker.



durch verdünnte Schwefelsäure in Saliretin und Zucker

Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, namentlich mit Schwefelsäure, spaltet es sich in Saliretin und Zucker:



und gibt mit verdünnter Salpetersäure Helicin.

Durch verdünnte Salpetersäure wird das Salicin in Helicin übergeführt. Mit Salpetersäure von verschiedener Stärke behandelt und gekocht, bilden sich Nitrosalicylsäure, die damit isomere Anilotsäure: $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{NO}_{10}$, und endlich Trinitrophenylsäure.

Durch schmelzendes Kali wird das Salicin unter Wasserstoffentwicklung in oxalsaures und salicylsaures Kali verwandelt, bei der Destillation über gebranntes Kalk liefert es Phenylalkohol und salicylige Säure; chromsaures Kali und Schwefelsäure damit destillirt, geben salicylige Säure, Ameisensäure und Kohlensäure.

Aus allen diesen Reactionen ergibt sich ein inniger Zusammenhang des Salicins mit den Salicyl- und Phenylverbindungen.

Darstellung.

Man erhält das Salicin aus den Weidenrinden, indem man dieselben mit Wasser auskocht, die wässrige Lösung unter Zusatz von Bleioxydhydrat concentrirt, aus dem Filtrat das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und zur Krystallisation verdunstet. Auch aus Populin kann es dargestellt werden.

Das Salicin wird im Grossen fabrikmässig dargestellt, da es in der Medicin als fiebertreibendes Mittel, als Surrogat für Chinin angewendet wird.

Saligenin.

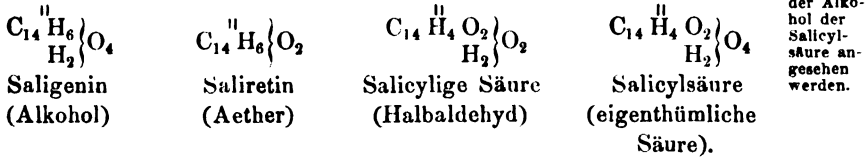
Saligenin: $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$. Dieser Körper ist eines der Spaltungsproducte des Salicins bei der Einwirkung von Fermenten. Man versetzt eine wässrige Salicinlösung mit etwas Emulsin, oder Mandelmilch, welche dieses Ferment enthält, oder auch wohl mit Speichel, und lässt bei 20—30° C. diese Fermente 10—12 Stunden lang einwirken. Man schüttelt hierauf die Flüssigkeit, die Saligenin und Zucker enthält, mit Aether, der das Saligenin aufnimmt und beim Verdunsten dasselbe in glänzenden rhombischen Krystallblättern zurücklässt.

Die Krystalle des Saligenins sind in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmelzbar. Die Lösung des Saligenins färbt sich mit Eisenchlorid tief blau.

Wird das Saligenin über 100° C. erhitzt, so wird es unter Bildung von salicyliger Säure und Saliretin zersetzt. Durch Behandlung mit verdünnten Säuren wird es ebenfalls in Saliretin verwandelt. Durch Oxydationsmittel geht es in salicylige Säure und Salicylsäure über. Durch concentrirte Salpetersäure wird es in Trinitrophenylsäure übergeführt.

Seinem Verhalten nach könnte man das Saligenin als einen zweiatomigen Alkohol betrachten, dessen Aether oder Anhydrid das Saliretin.

dessen Halbaldehyd die salicylige Säure, und dessen eigenthümliche Säure endlich die Salicylsäure wäre:



Das Saligenin kann als der Alkohol der Salicylsäure angesehen werden.

Für diese Stellung des Saligenins im System spricht sein Verhalten, allein es fehlen entscheidende Belege für die Uebertragbarkeit der Atomgruppe $C_{14} \overset{\text{H}}{\text{H}_6}$, mit anderen Worten für die Berechtigung der Annahme eines solchen Radicals.

Saliretin: $C_{14} H_6 O_2$. Dieser durch Wasserverlust aus dem Saligenin sich bildende Körper wird bei der Behandlung des Salicins mit Schwefelsäure als directes Spaltungsproduct desselben erhalten. Es ist eine amorphe harzartige leicht gelb werdende Masse, die unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol ist. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in Trinitrophenylsäure, bei der trockenen Destillation liefert es unter anderen Producten Phenylalkohol.

Saliretin.

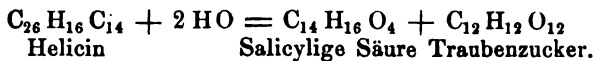
Helicin: $C_{26} H_{16} O_{14}$. Dieser Körper entsteht durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Salicin. Er krystallisirt in weissen Nadeln, schmeckt etwas bitter, ist in kochendem Wasser und in Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether, schmilzt bei $175^{\circ} C.$, und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Helicin.

Das Helicin ist selbst wieder ein Glucosid, und zwar das Glucosid der salicyligen Säure.

Das Helicin ist selbst wieder ein Glucosid, es spaltet sich in salicylige Säure und Zucker.

Durch Emulsin und durch verdünnte Säuren und Alkalien spaltet es sich nämlich in salicylige Säure und Traubenzucker:



Durch Bierhefe zerfällt das Helicin in salicylige Säure, Kohlensäure und Alkohol, welche letztere Producte natürlich aus dem Zucker stammen.

Helicoïdin: $C_{52} H_{34} O_{28} + 3aq$. Bei der Behandlung des Salicins mit sehr verdünnter Salpetersäure entsteht zuweilen statt des Helicins eine andere Verbindung, das Helicoïdin, farblose Krystallnadeln, die bei ihrer Spaltung durch Fermente und Säuren in Zucker, salicylige Säure und Saligenin oder Saliretin zerfallen. Man kann daher diesen Körper als eine Verbindung von Salicin mit Helicin betrachten.

Helicoïdin



Ist eine Verbindung von Salicin und Helicin.

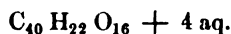
Salicin, Saligenin und Helicin liefern mit Chlor mehrere Substitutionsderivate, welche besonders dadurch interessant erscheinen, dass sie, insofern ihre Muttersubstanzen spaltungsfähig sind, durch Fermente oder

Substitutionsderivate des Salicins.

verdünnte Säuren in ganz analoger Weise gespalten werden. So liefert Chlorsalicin Zucker und Chlorsaligenin oder Chlorsaliretin, Chlorhelicin, Zucker und chlorsalicylige Säure.

P o p u l i n .

Syn. Benzosalicin.



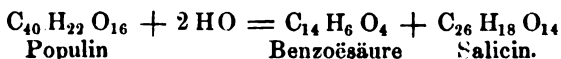
Populin

Das Populin findet sich in der Rinde und in den Blättern verschiedener Pappeln, namentlich in der Esche, *Populus tremula*, neben Salicin. Es bleibt bei der Darstellung des Letzteren in der Mutterlauge, und lässt sich daraus durch kohlenensaures Kali ausfällen. Durch Umkrystallisiren wird es gereinigt.

Es stellt ein zartes, weisses, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver dar, welches einen kratzend süssen Geschmack besitzt, in Wasser schwer, aber in Alkohol und Säuren leicht löslich ist, und aus der Lösung in Säuren durch Alkalien gefällt wird. Bei 100° C. verliert es sein Krystallwasser, schmilzt bei 180° C. und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich wie Salicin purpurroth.

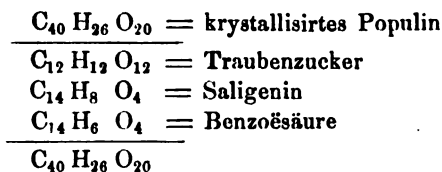
Das Populin enthält die Elemente des Salicins und der Benzoësäure minus 2 Aeq. HO.

In der That verwandelt es sich mit Barytwasser gekocht in Salicin und Benzoësäure:



Mit verdünnten Säuren behandelt, zerlegt es sich in Benzoësäure, Saliretin und Traubenzucker. Man kann es daher im krystallisirten Zustande als eine Verbindung von Benzoësäure, Saligenin und Zucker betrachten:

kann als eine Verbindung von Benzoësäure, Saligenin und Zucker angesehen werden.

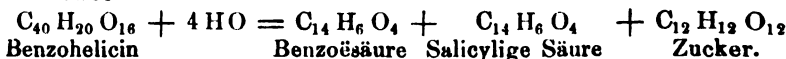


Benzohelicin

Behandelt man das Populin mit Salpetersäure, so geht es in eine dem Helicin analoge Verbindung, das Benzohelicin: $\text{C}_{40} \text{H}_{20} \text{O}_{16}$, über, die sich auch dem Helicin ähnlich verhält und in kurzen Prismen krystallisirt.

spaltet sich in Benzoësäure, salicylige Säure und Zucker.

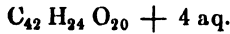
So wie das Helicin sich in salicylige Säure und Zucker spaltet, so spaltet sich das Benzohelicin in Benzoësäure, salicylige Säure und Zucker:



Durch Kochen mit Bittererde geht das Benzohelicin in Helicin und Benzoëssäure über.

Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure entsteht aus dem Populin salicylige Säure, beim Kochen mit Salpetersäure liefert es Trinitrophenylsäure und Oxalsäure.

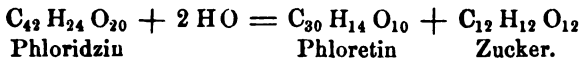
Phloridzin.



Dieses Glucosid kommt in der Wurzelrinde der Aepfel-, Kirsch- und anderer Obstbäume vor, und wird daraus durch Auskochen der Rinde mit Wasser und Umkrystallisiren und Entfärbung der sich ausscheidenden Krystalle mit Thierkohle gewonnen. Phloridzin

Das Phloridzin stellt weisse seidenglänzende Nadeln dar, die einen bitteren hinterher süßlichen Geschmack besitzen. Das Phloridzin ist in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen verliert es zuerst sein Krystallwasser und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit einigen Metalloxyden, wie Silberoxyd und Bleioxyd, verbindet es sich.

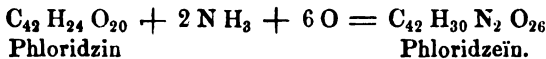
Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Phloretin und Zucker zerlegt:



zerfällt mit Säuren in Phloretin und Zucker.

Unter der Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft verwandelt sich eine mit Ammoniak versetzte Auflösung von Phloridzin derart, dass die anfänglich farblose Lösung eine intensiv purpurrothe Färbung annimmt. In der Lösung ist ein stickstoffhaltiger amorpher Körper das Phloridzeïn: $C_{42} H_{30} N_2 O_{26}$, enthalten, der durch Säuren aus der Lösung mit rother Farbe gefällt wird und in Ammoniak mit blauer Farbe löslich ist. Durch Reductionsmittel wird er entfärbt, färbt sich aber bei Zutritt von Sauerstoff sogleich wieder roth. Diese Verbindung verhält sich gewissen Chromogenen (s. d.) sehr ähnlich. Die Bildung des Phloridzeïns versinnlicht nachstehende Formelgleichung:

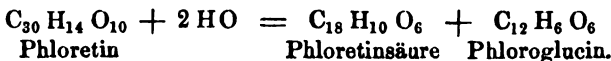
geht durch Sauerstoff bei Gegenwart von Ammoniak in Phloridzeïn über



Phloretin: $C_{30} H_{14} O_{10}$. Dieses Spaltungsproduct des Phloridzins stellt weisse krystallinische Blättchen dar, die in Wasser und Aether schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich sind. Phloretin

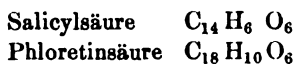
spaltet sich durch starke Alkalien unter Wasseraufnahme in Phloretinsäure und Phloroglucin.

Wird es mit Barythydrat oder einer anderen starken Base gekocht, so zerfällt es in Phloretinsäure und Phloroglucin:



Phloretin-
säure.

Phloretinsäure: $C_{18} H_8 O_4$, 2 HO. Die Phloretinsäure bildet lange farblose Krystallnadeln, in kochendem Wasser, Weingeist und Aether ist sie leicht löslich. Mit den Basen bildet sie lösliche, leicht krystallisirbare Salze. Die Phloretinsäure scheint der Salicylsäure wirklich homolog zu sein:



und in diesem Falle müsste ihre Formel typisch $C_{18} \overset{H}{\underset{H_2}{\text{H}_8}} O_2 \left. \vphantom{C_{18} \overset{H}{\underset{H_2}{\text{H}_8}} O_2} \right\} O_4$ geschrieben werden.

Phloro-
glucin.

Phloroglucin: $C_{12} H_6 O_6 + 4 \text{ aq.}$ Farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen von stark süßem Geschmack. Beim Erwärmen verliert es sein Krystallwasser und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es ist in seinem sonstigen Verhalten dem Orcin (s. unten) sehr ähnlich.

C y c l a m i n.



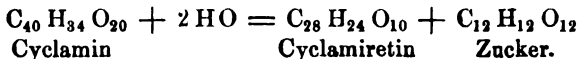
Cyclamin

Dieses Glucosid ist in den Wurzelknollen von *Cyclamen europaeum* enthalten und wird daraus durch Behandlung mit kochendem Alkohol ausgezogen.

Das Cyclamin stellt ein weisses amorphes, kratzend bitter schmeckendes Pulver dar, welches bei vorsichtigem Erwärmen in Wasser löslich ist. In Alkohol löst es sich in reichlicher Menge, in Aether dagegen ist es unlöslich. Die wässerige Lösung zeigt ziemlich starke Fluorescenz. Wird die wässerige Lösung bis nahe zum Kochen erhitzt, so coagulirt sie wie Albuminlösung, das ausgeschiedene Coagulum löst sich aber nach einiger Zeit wieder in der Flüssigkeit. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich in höherer Temperatur. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit schön violetter Farbe löslich. In das Blut von Thieren gebracht, wirkt es rasch und energisch giftig.

ist ein
heftiges
Gift,
spaltet
sich durch
verdünnte
Säuren in
Cyclamiretin
und
Zucker.

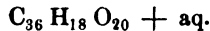
Durch verdünnte Säuren spaltet sich das Cyclamin in Cyclamiretin und Zucker:



Das Cyclamiretin ist ein in Alkohol löslicher, in Wasser und Aether unlöslicher, indifferenter, harzartiger Körper. Der Zucker scheint mit dem Traubenzucker nicht identisch zu sein. Er ist unkrystallisirbar.

Q u e r c i t r i n .

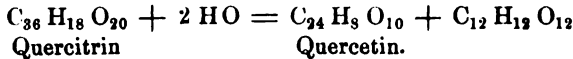
Syn. Rutinsäure.



Ein aus Quercitron, einem aus Nordamerika eingeführten gelben Quercitrin-Färbestoff, dargestelltes Glucosid, welches ausser der Rinde von *Quercus tinctoria*, von der das Quercitron stammt, auch in den Blättern von *Ruta graveolens*, in den Blütenknospen von *Capparis spinosa*, und in den chinesischen Gelbbeeren enthalten ist.

Das Quercitrin stellt kleine gelbe Krystalle dar, die in Wasser und Aether wenig, in Alkohol dagegen leicht löslich sind. Es schmilzt bei 180° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich unter Wasser-aufnahme in Quercetin und Zucker:



Quercitrin

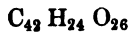
Quercetin.

spaltet sich mit Säuren in Quercetin und Zucker.

Das Quercetin: $C_{24} H_8 O_{10}$, stellt mikroskopische, in Alkohol leicht lösliche Nadeln dar. Quercetin.

Der bei der Spaltung des Quercitrins gebildete Zucker ist von Traubenzucker verschieden. Er reducirt weniger Kupferoxyd und ist optisch unwirksam.

A e s c u l i n .



Das Aesculin findet sich in der Rinde der Rosskastanie: *Aesculus hippocastanum*. Aesculin.

Es bildet farblose Nadeln, die in kochendem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Die wässrige Lösung zeigt die Erscheinung der Fluorescenz in ausgezeichnetem Grade. Das Aesculin schmilzt bei 160° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Durch Fermente (Emulsin) und durch verdünnte Säuren wird es in Aesculetin und Zucker zerlegt:



Aesculin

Aesculetin

Zucker.

Die wässrige Lösung fluorescirt stark,

spaltet sich in Aesculetin und Zucker.

Das Aesculetin: $C_{18} H_6 O_8$, stellt farblose, in kochendem Wasser und in Alkohol lösliche Krystallblättchen dar. Es reducirt Kupferoxydsalze und seine Lösungen fluoresciren.

Phillyrin.

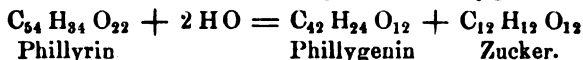


Phillyrin

Dieses Glucosid ist in der Rinde von *Phillyrea latifolia* enthalten, und wird daraus durch Kochen mit Wasser ausgezogen.

In heissem Wasser und in Alkohol lösliche, geschmacklose Krystalle, welche ihr Krystallwasser bei 100° C. verlieren. Durch Fermente und verdünnte Säuren spaltet sich das Phillyrin in Phillygenin und Zucker:

spaltet
sich in
Phillyge-
nin und
Zucker.



Das Phillygenin: $C_{42} H_{24} O_{12}$, stellt weisse perlglänzende Krystalle dar, die in Alkohol und Aether löslich sind.

Convovulin,

Syn. Rhodeoretin,



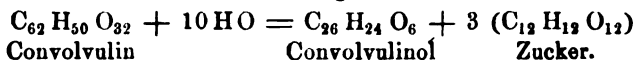
Convovulin

ist ein in der Jalappenwurzel (*Convolvulus Schiedeanus*) als wirksamer Bestandtheil derselben enthaltenes Glucosid, welches man daraus durch Extraction mit Weingeist darstellen kann.

Das Covovulin ist ein gelbliches, wie Gummi aussehendes Harz, welches bei 150° C. schmilzt und sich bei wenig höherer Temperatur zersetzt. Es ist geruch- und geschmacklos, von schwach saurer Reaction, in Wasser nur wenig löslich, nicht in Aether, leicht dagegen in Alkohol.

Durch Fermente und durch verdünnte Säuren wird das Convovulin in Convovulinol und Zucker übergeführt:

spaltet
sich durch
Fermente
und Säuren
in Convovullinol
und
Zucker.



Das Convovulinol: $C_{26} H_{24} O_6$, HO, geht mit Alkalien behandelt in die einbasische krystallisirbare Convovulinolsäure, die mit Salpetersäure behandelt, ebenso wie das Convovulin selbst, die mit der Sebacylsäure isomere, vielleicht damit identische Ipomsäure gibt. Durch Behandlung mit Alkalien wird das Convovulin in Convovulinsäure (Rhodeoretinsäure): $C_{62} H_{50} O_{32}$, 3 HO verwandelt, eine stark saure gummiartige Masse, die in Wasser und Alkohol löslich ist, und, wie es scheint, nur zwei Reihen von Salzen mit 1 und 2 Aeq. Metall bildet.

Jalappin.



Jalappin.

Das Jalappin ist dem Convovulin homolog, und in dem Rhizom von

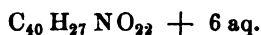
Convulvulus orizabensis, einer Jalappenart, enthalten, und wird auch wie Ersteres dargestellt.

Es stellt ein in Alkohol und Aether leicht lösliches Harz dar, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren sich in Jalappinol und Zucker spaltet. Das Jalappinol aber wird durch starke Basen in Jalappinsäure übergeführt, wobei einfach Wasseraufnahme stattfindet. Die Formel der Jalappinsäure ist nämlich: $C_{68}H_{56}O_{32}, 3HO$.

spaltet
sich in
Jalappin-
säure und
Zucker.

Das Jalappinol: $C_{32}H_{30}O_6, HO$, geht bei der Behandlung mit Alkalien in Jalappinolsäure: $C_{22}H_{30}O_6$, über.

A m y g d a l i n.



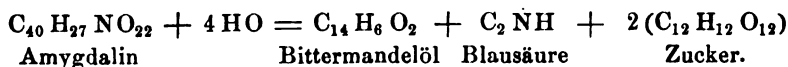
Dieses sehr interessante stickstoffhaltige Glucosid ist bis jetzt nur aus den bitteren Mandeln dargestellt, doch kommt es auch in den Blättern und Beeren von *Prunus Laurocerasus*, in den Blüten, der Rinde und den Fruchtkernen von *Prunus Padus*, in der Rinde und den jungen Trieben und Blättern von *Sorbus aucuparia*, in den Fruchtkernen der Kirschen, Aprikosen und Pfirsische und vielen anderen Pomaceen und Amygdaleen vor.

Amygda-
lin.

Durch Ausziehen der durch Pressen von fettem Oel befreiten bitteren Mandeln mit Alkohol gewonnen, stellt das Amygdalin kleine, farblose, perlmutterglänzende Krystallblättchen dar, die geruchlos sind, und schwach bitter schmecken. Das Amygdalin löst sich leicht in kochendem Wasser und Weingeist, nicht in Aether auf, beim Erhitzen verliert es zuerst sein Krystallwasser, und zersetzt sich dann.

Seine merkwürdigste Eigenschaft ist sein Verhalten zu einem in den Mandeln überhaupt, den bitteren wie den süßen enthaltenen Fermente: dem Emulsin. In Berührung mit diesem, und bei Gegenwart jener Bedingungen, die für Gärungsvorgänge wesentlich erscheinen, zerfällt es nämlich unter Aufnahme von Wasser in Bittermandelöl (s. dieses S. 305) Blausäure und Zucker:

Bitterman-
delölgäh-
rung.



Es ist übrigens nicht gewiss, ob diese Spaltung der obenstehenden Formelgleichung genau entsprechend vor sich geht, da nach Einigen bei dieser Zersetzung auch Ameisensäure auftreten soll.

In kochendem Wasser verliert das Ferment seine Wirkung und hierin ist es begründet, dass man nur sehr wenig oder gar kein Bittermandelöl erhält, wenn man die zerstossenen Mandeln sogleich mit Wasser zum Sieden erwärmt. Man muss sie, um eine gute Ausbeute zu erhalten, zuerst mit kaltem Wasser einige Zeit zusammenstellen, und dann erst destilliren.

Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Amygdalin in analoger Weise.

Verwandelt sich mit Alkalien gekocht in Amygdalinsäure.

Wird das Amygdalin mit Alkalien gekocht, so entweicht sämtlicher Stickstoff in der Form von Ammoniak, und es bildet sich Amygdalinsäure, die mit der Basis verbunden bleibt.

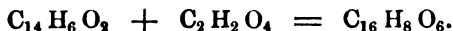
Die Amygdalinsäure: $C_{40}H_{76}O_{24}$, ist eine nichtkrystallisirbare, zerfliessliche, saure Masse, die Silberoxydsalze reducirt und mit Basen nichtkrystallisirbare Salze bildet.

durch Salzsäure in Mandelsäure.

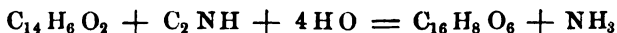
Kocht man das Amygdalin mit Salzsäure, so erhält man unter gleichzeitiger Bildung von Salmiak und brauner Huminkörper, die durch Aether aus diesem Gemenge ausziehbar

die als eine Verbindung von Bittermandelöl mit Ameisensäure betrachtet werden kann.

Mandelsäure: $C_{16}H_8O_6$. Diese Säure bildet farblose Krystalle, ist sehr leicht löslich und stark sauer. Die Mandelsäure kann als eine Verbindung von Bittermandelöl mit Ameisensäure betrachtet werden:



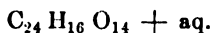
Dass diese Ansicht ihre Berechtigung hat, ergibt sich daraus, dass man sie auch aus einer Mischung von Bittermandelöl und Blausäure durch Kochen mit Salzsäure gewinnen kann, wobei die Blausäure unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser in Ameisensäure und Ammoniak verwandelt wird, welche Erstere mit dem Bittermandelöl sich zu Mandelsäure vereinigt, die ihrerseits an das Ammoniak tritt:



Bittermandelöl Blausäure Mandelsäure.

ferner auch aus der Thatsache, dass die Mandelsäure mit Oxydationsmitteln behandelt dieselben Producte liefert, welche Ameisensäure und Bittermandelöl für sich geben.

A r b u t i n.



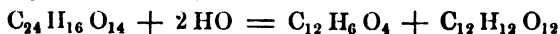
Arbutin

Dieses Glucosid ist in den Blättern der Bärentraube (*Arctostaphylos uva ursi*) enthalten, und wird daraus durch Auskochen mit Wasser, Fällen des Filtrats mit Bleiessig, und Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff von Blei befreiten Lösung gewonnen.

Es stellt weisse, seideglänzende, in kochendem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln dar, die einen bitteren Geschmack besitzen. Ihre Lösung reducirt alkalische Kupferoxydlösungen nicht.

spaltet sich durch Fermente und Säuren in Hydrochinon und Zucker.

Sehr merkwürdig ist die Spaltung des Arbutins durch Emulsin und verdünnte Säuren. Unter der Einwirkung dieser Agentien zerfällt es nämlich in Hydrochinon (s. dieses S. 455) und Zucker:



Arbutin Hydrochinon Zucker.

Arbutin und Hydrochinon erscheinen ihrer Zusammensetzung nach dem Salicin und Saligenin homolog:



Doch sprechen trotz mannigfacher Uebereinstimmung der wechselseitigen Beziehungen gewichtige Umstände gegen eine wirkliche Homologie.

Weitere Glucoside sind nachstehende, die aber theilweise nur sehr unvollkommen studirt sind, weshalb wir sie nur kurz mit ihren Haupteigenschaften anführen: Weltere Glucoside.

Solanin. Richtige Formel noch nicht festgestellt. Dieser Körper wurde früher für ein Alkaloid und für stickstoffhaltig angesehen, neuere Untersuchungen aber haben gezeigt, dass der geringe Stickstoffgehalt eine Verunreinigung, und dass er ein Glucosid ist. Das Solanin findet sich in mehreren Solaneen, z. B. in den Beeren von *Solanum nigrum*, und in den Kartoffelkeimen. Aus Letzteren gewinnt man es, indem man dieselben mit verdünnter Salzsäure auszieht, und die eingeeengte Lösung mit Kalk fällt. Aus dem Kalkniederschlage zieht man das Solanin mit Alkohol aus. Solanin

Das Solanin stellt farblose, mikroskopische Krystalle dar, von bitterem, zugleich kratzendem Geschmack. Es ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich, und ist sehr giftig.

Durch verdünnte Säuren spaltet es sich in Solanidin und Zucker. ist sehr giftig.

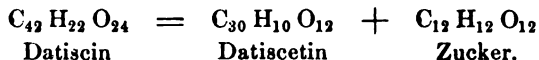
Ononin: $C_{60}H_{34}O_{26}$? Ein in der Wurzel von *Ononis spinosa* enthaltenes Glucosid, welches beim Kochen mit Säuren sich in einen Formononetin genannten Körper und Zucker spaltet. Durch Alkalien entsteht aus dem Ononin das Onospin: $C_{60}H_{34}O_{25}$?, welches ebenfalls ein Glucosid ist, und sich durch verdünnte Säuren in Ononetin und Zucker spaltet. Die Richtigkeit der Formeln aller dieser Verbindungen ist aber noch nicht genügend festgestellt.

Saponin. Senegin. Formel noch nicht festgestellt. Das Saponin ist eine weisse, geruchlose, amorphe Masse von süsslich kratzendem Geschmack, welche in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Die Lösungen schäumen wie Seifenwasser. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Chinovasäure und Zucker. Saponin.

Das Saponin ist in der Seifenwurzel, *Saponaria officinalis*, in der Wurzel von *Gypsophyllu Struthium* und *Polygala Senega* und mehreren anderen Pflanzen enthalten.

Datiscin: $C_{42}H_{22}O_{24}$. Ein in der Wurzel von *Datisca cannabina*, einer in Ostindien zum Gelbfärben der Seide benutzten Drogue, enthaltenes Glucosid. Es krystallisirt in Blättchen, ist in heissem Wasser und Alkohol löslich, schmeckt bitter und löst sich in Alkalien mit tiefgelber Datiscin.

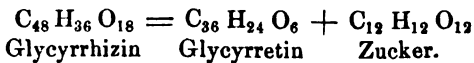
Farbe. In höherer Temperatur zersetzt es sich. Durch verdünnte Säuren zerfällt es in Datiscetin und Zucker:



Glycyrrhizin

Glycyrrhizin: $C_{48} H_{36} O_{18}$? Dieses Glucosid ist in der Süssholzwurzel: *Glycyrrhiza glabra*, enthalten, und wird daraus durch Fällen des wässerigen Auszuges mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Bleiessig und Zersetzung des Bleiniederschlages durch Schwefelwasserstoff gewonnen. Das Glycyrrhizin ist eine amorphe, gelbe, gummiähnliche Masse, die sich zu einem blassgelben, feinen Pulver zerreiben lässt. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem und in Alkohol leicht löslich. Die concentrirte wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Das Glycyrrhizin schmeckt süß und hintennach kratzend. Beim Erhitzen schmilzt es und wird zersetzt. Es verhält sich wie eine schwache Säure. Die Lösungen reagiren sauer und mit Basen* geht es wenig beständige Verbindungen ein. Es ist der geistigen Gährung nicht fähig, und seine Lösung ist ohne Wirkung auf polarisirtes Licht. Wird es aber mit verdünnten Säuren gekocht, so spaltet es sich in einen in Wasser unlöslichen harzartigen Körper: Glycyrretin, und in Zucker, der in Lösung bleibt. Die Spaltung erfolgt wahrscheinlich nach der Formelgleichung:

spaltet sich durch verdünnte Säuren in Glycyrretin und Zucker.



Der Zucker ist unkrystallisirbar.

Panaquilon

Ein dem Glycyrrhizin sehr ähnlicher Körper ist das Panaquilon aus der amerikanischen Ginsengwurzel.

Caincasäure.

Caincasäure: $C_{32} H_{26} O_{14}$, ein in der Caincawurzel (*Chiococca anguifuga*) und *Chiococca racemosa* vorkommendes Glucosid von dem Charakter einer schwachen Säure, welches von verdünnten Säuren wahrscheinlich in Chinovasäure und Zucker zerlegt wird. Ist dem wirklich so, so enthalten Caincasäure und Saponin (s. d.) dieselben näheren Bestandtheile, aber wahrscheinlich in anderen Verhältnissen.

Die Chinovasäure: $C_{38} H_{30} O_{10}$, findet sich in mehreren China- rinden, namentlich auch in *China nova*, und ist wahrscheinlich ein Spaltungsproduct des Saponins und der Caincasäure. Sie stellt eine amorphe in Alkohol und Aether lösliche Masse dar, die sich mit Basen zu noch wenig studirten amorphen Salzen verbindet.

Rubiererythrina- säure

Rubiererythrina- säure: $C_{32} H_{18} O_{18}$. Dieses saure Glucosid ist in der Krappwurzel enthalten. Man stellt sie daraus dar, indem man den wässerigen Auszug der Krappwurzel mit Bleizucker fällt, das Filtrat mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, und das dadurch gefällte rubiererythrina- säure Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Rubiererythrina- säure stellt gelbe seideglänzende Prismen dar, die in heissem Wasser,

Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Säure löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe, und diese Lösung gibt mit verschiedenen Metalloxyden schön roth gefärbte Niederschläge.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure spaltet sie sich in Alizarin und Zucker.



spaltet
sich durch
Säuren,
Alkalien
und Fer-
mente in
Alizarin
und
Zucker.

Dieselbe Zersetzung erleidet die Rubierythrin säure auch beim Kochen mit Alkalien, und bei der Einwirkung eines im Krapp enthaltenen Ferments. Wir werden das Alizarin weiter unten näher besprechen.

Chitin: $C_{18}H_{15}NO_{12}$. Dieser merkwürdige Stoff bildet das Skelett und den Panzer der Gliederthiere (Articulaten). Er findet sich in den Flügeldecken der Käfer, in den Panzern der Crustaceen, in den Bedeckungen der Spinnen, bildet aber nicht bloss das äussere Gerüste, sondern dringt auch in die inneren Organe, in die Tracheen, in den Darmkanal, und daher geschieht es, dass durch die Reindarstellung dieses Stoffes nicht selten die Form der Thiere oder einzelne Organe derselben ganz gut erhalten bleiben.

Das Chitin ist ein weisser amorpher, zuweilen durchscheinender Körper, welcher in der Regel die Form des Gewebes zeigt, aus welchem er dargestellt wurde. Das Chitin ist unlöslich in Wasser, Essigsäure, Alkalien, in Aether, Weingeist und verdünnten Mineralsäuren. Längere Zeit mit Schwefelsäure gekocht, liefert es Ammoniak und Traubenzucker; da es wahrscheinlich ist, dass das Ammoniak dabei nur als secundäres Zersetzungsproduct eines stickstoffhaltigen Körpers auftritt, so muss das Chitin zu den Glucosiden gezählt werden.

Am besten stellt man das Chitin aus den Flügeldecken der Maikäfer dar, indem man dieselben successive mit Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Kalilauge erschöpft.

Zu den Glucosiden zählen wir ausserdem die Gerbstoffe und die sogenannten Bitterstoffe. Obgleich von ersteren nur einige wenige als wirkliche Glucoside nachgewiesen sind, so lässt der übereinstimmende chemische Charakter aller hierher gehörigen Stoffe kaum daran zweifeln, dass auch die übrigen eine analoge Constitution besitzen. Was die Bitterstoffe anbelangt, so sind mehrere davon schon als Glucoside erkannt und aus der Reihe der Bitterstoffe verschwunden, um in die der Glucoside einzutreten, so dass man auch hier mit Wahrscheinlichkeit voraussagen kann, dass viele der übrigen bei näherer Untersuchung sich ebenfalls noch als Glucoside erweisen werden.

Gerbstoffe. (Gerbsäuren.)

Allgemeiner Charakter.

Allgemeiner Charakter. Unter der Bezeichnung Gerbstoffe oder Gerbsäuren begreift man eine Anzahl stickstofffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Körper, die fest, und zwar theils krystallisirt und theils amorph sind, und keinen Geruch, aber einen eigenthümlich herben zusammenziehenden Geschmack besitzen. Dieselben sind in Wasser und Alkohol löslich, ebenso zuweilen in Aether, ihre Lösungen reagiren sauer, und geben mit den meisten Metalloxyden Niederschläge. Die Gerbsäuren zeigen demnach den Charakter schwacher Säuren. Leimlösung wird durch die Auflösungen der Gerbstoffe ebenfalls gefällt, und mit thierischer Haut (leimgebenden Geweben) gehen sie unlösliche Verbindungen ein, in welchen die Neigung der Häute zur Fäulniss vollständig aufgehoben ist (Lederfabrikation). Die Gerbstoffe sind nichtflüchtig, und geben beim Erhitzen, indem sie sich zersetzen, sogenannte Pyrosäuren, d. h. auf dem Wege der trockenen Destillation gewonnene einfachere Verbindungen von saurem Charakter. Eisenoxydsalze färben sie schwarz oder grün.

Die Gerbstoffe gehören zu den im Pflanzenreiche verbreitetsten Stoffen. Sie finden sich fast in allen Pflanzen und allen Organen derselben. Eine künstliche Darstellung derselben ist noch nicht bekannt. Wegen ihrer adstringirenden, die Contractilität der Gewebe erhöhenden, und daher die Se- und Excretionen mässigenden Wirkung finden sie als Arzneimittel mehrfache Anwendung. Ihre wichtigste Anwendung ist aber ihre technische zur Lederfabrikation (Gerberei), zum Schönen der Weine und zur Bereitung der Dinte.

Die wichtigeren Gerbsäuren sind folgende:

Galläpfelgerbsäure,
Moringersäure,
Chinagerbsäure,
Kaffeegerbsäure,
Catechugerbsäure,
Kinogerbsäure.

Nur die beiden Ersten sind genauer gekannt.

Galläpfelgerbsäure.

Syn. Tannin.

$C_{54} H_{32} O_{34}$.

Eigenschaftou.

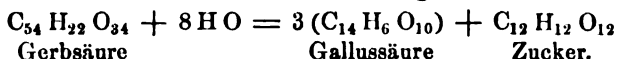
Die Galläpfelgerbsäure stellt eine farblose bis schwach gelbliche, zu einem feinen Pulver zerreibliche amorphe Masse dar, welche einen stark adstringirenden, aber nicht bitteren Geschmack besitzt. In Wasser,

Alkohol und Aether ist sie löslich, weniger in wasserhaltigem Aether. Auf Zusatz von Wasser theilt sich die ätherische Lösung in drei Schichten, die obere ist Aether, welche wenig Gerbsäure aufgelöst enthält, die mittlere eine Auflösung von Gerbsäure in Aether, und die untere eine syrupdicke wässrige Auflösung von Gerbsäure mit wenig Aether. Mit Eisenoxydsalzen gibt die Gerbsäure einen schwarzblauen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd, und auch bei sehr beträchtlicher Verdünnung der Eisenauflösung noch eine violette Färbung. Auf diesem Verhalten der Gerbsäure beruht einerseits die Bereitung der Dinte und andererseits eine empfindliche Reaction auf Eisenoxydsalze. Die Gerbsäure fällt ferner Brechweinstein, beinahe alle Alkaloide, Albuminate und Leim.

Kochsalz, essigsäures Kali und andere Alkalisalze, so wie auch starke Säuren fällen die Gerbsäure aus ihren Auflösungen. Am vollständigsten wird sie übrigens daraus durch Hineinhängen eines Stückchens Haut oder Blase entfernt, die sich damit gerben, d. h. es aufnehmen.

Beim Erhitzen schmilzt die Gerbsäure und zersetzt sich bei 210° — 215° C. in Pyrogallussäure, Kohlensäure und Melangallussäure, welche Letztere in der Retorte zurückbleibt. Bei Luftabschluss hält sich eine wässrige Lösung der Gerbsäure unverändert, bei Luftzutritt dagegen schimmelt sie, nimmt aus der Luft Sauerstoff auf, gibt Kohlensäure ab, und zerfällt in Gallussäure und Zucker. Diese Zerlegung erfolgt unter der Einwirkung eines in den Galläpfeln enthaltenen Ferments, und wird daher durch Zusatz von Galläpfeln beschleunigt, aber auch Bierhefe, Emulsin, Albuminate bewirken sie, zerlegen aber gleichzeitig den gebildeten Zucker.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Gerbsäure unter Wasseraufnahme in Gallussäure und Zucker zerlegt:



Concentrirte Schwefelsäure löst die Gerbsäure unter Bräunung. Durch Chlor und activen Sauerstoff wird sie ebenfalls sehr rasch unter Bräunung zersetzt. Ihre Lösung in Alkalien absorbirt aus der Luft Sauerstoff begierig und zersetzt sich. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht Gallussäure.

Die Gerbsäure ist dreibasisch. Ihre Salze sind meist schwer löslich, amorph, und verändern sich in Lösung und im feuchten Zustande an der Luft sehr rasch.

Vorkommen. Die Galläpfelgerbsäure findet sich besonders reichlich in den Galläpfeln, und zwar in den gewöhnlichen und den chinesischen, — in allen Theilen von *Quercus infectoria*, im Sumach (*Rhus coriaria*) und wie es scheint auch im grünen Thee. Die Galläpfel sind bekanntlich pathologische Producte. Die besten: die asiatischen entstehen auf jungen Zweigen von *Quercus infectoria* durch den Stich der Gallwespe, wobei diese die Rinde durchbohrt, und ihre Eier darunter

Gibt bei der trockenen Destillation Pyrogallussäure,

und zerfällt durch Fermente und verdünnte Säuren in Gallussäure und Zucker.

Vorkommen.

legt. Durch die Verwundung erfolgt Anschwellung, die sich allmählich zu den Galläpfeln ausbildet, in welchen sich die Eier der Wespe entwickeln, und zum Wurme ausgebildet, daraus hervorkriechen, um sich später zum Insecte zu metamorphosiren. Die chinesischen Galläpfel sollen durch den Stich einer Aphis auf eine Sumachart entstehen.

Fig. 17.



Darstellung.

Darstellung. Man erhält die Gerbsäure aus den Galläpfeln, indem man dieselben gepulvert in einen sogenannten Verdrängungsapparat: ein schmales, an einem Ende verschliessbares Gefäss, Fig. 17, bringt und gewöhnlichen wasserhaltigen Aether langsam durchfliessen lässt. Mit dem überschüssigen Aether fliesst eine dickliche gelbe Flüssigkeit ab, die eine concentrirte Lösung von Gerbsäure in ätherhaltigem Wasser ist. Aus dieser Flüssigkeit wird die Säure durch Abdampfen gewonnen.

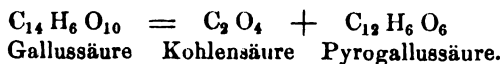
Zersetzungsproducte der Galläpfelgerbsäure.

Gallussäure: $C_{14}H_6O_{10}, 2HO.$

Gallussäure

Die Gallussäure bildet farblose seidglänzende Nadeln, die bei $100^{\circ} C.$ ihr Krystallwasser verlieren. Sie ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, und löst sich in Alkohol und Aether ebenfalls leicht auf. Die Lösungen reagiren sauer, haben einen schwach sauren Geschmack, der zugleich zusammenziehend herbe ist. Leimlösung fällt Gallussäure nicht, sie gibt aber mit Eisenoxydsalzen eine tief blaue Färbung. Bis auf $210^{\circ} - 215^{\circ} C.$ erhitzt, zersetzt sie sich vollständig und zerfällt in Kohlensäure und Pyrogallussäure, welche letztere sublimirt:

zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Pyrogallussäure.



Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Gallussäure gelöst, auf Zusatz von Wasser schlägt sich ein rothes körnig-krystallinisches Pulver nieder, Rothgallussäure: $C_{14}H_4O_6.$

Mit Basen bildet die Gallussäure wenig beständige Salze. Bei vorhandener überschüssiger Basis, namentlich überschüssigem Alkali, ziehen die gallussauren Salze rasch Sauerstoff aus der Luft an, und färben sich nacheinander gelb, grün, blau, roth und braun unter Bildung von Huminsäuren. Gold- und Silbersalze werden von Gallussäure reducirt. Hierauf beruht die Anwendung der Gallussäure in der Photographie.

Die Gallussäure ist in geringer Menge in den Galläpfeln, ferner in

den Mangokörnern (*Mangifera indica*), in den Blättern der Bärentraube (*Arctostaphylos uva ursi*), in den Früchten der *Caesalpinia coriaria*, im Sumach, in einem Divi-Divi genannten Handelsgerbstoff und in mehreren anderen Pflanzen, der Rhabarberwurzel u. s. w. nachgewiesen. Die Gallussäure entsteht bei der Spaltung der Gerbsäure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure, durch Kochen der durch Zutritt der Luft noch nicht veränderten Gerbsäurelösung mit caustischen Alkalien, endlich durch die Wirkung eines in den Galläpfeln enthaltenen Ferments.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Lässt man mit Wasser befeuchtete gepulverte Galläpfel bei einer Temperatur von 20° — 30° C. bei Zutritt von Luft stehen, so geht die Gerbsäure allmählich in Gallussäure über. Aus dem nach Abgiessen einer braunen Flüssigkeit bleibenden Rückstande erhält man die Gallussäure durch Auskochen mit Wasser.

Pyrogallussäure: $C_{12}H_6O_6$

Pyrogallussäure.

Diese Säure entsteht, unter Abscheidung von Kohlensäure und Wasser, beim Erhitzen der Gallussäure, aber auch neben anderen Producten bei der trockenen Destillation der Gerbsäure selbst.

Die Pyrogallussäure sublimirt in perlmutterglänzenden Krystallblättchen, schmeckt bitter und röthet Lackmus nicht. Bei 115° C. schmilzt sie und sublimirt bei ungefähr 210° C. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Alkalien zusammengebracht, absorhirt sie Sauerstoff aus der Luft mit grösster Begierde, wobei die Lösung allmählich eine braune, beinahe schwarze Färbung annimmt. Wegen dieses beträchtlichen Absorptionsvermögens alkalischer Lösungen von Pyrogallussäure für freies Sauerstoffgas bedient man sich solcher Lösungen zur Absorption des Sauerstoffs bei Gasanalysen, namentlich bei der Analyse der atmosphärischen Luft. So wie die Gallussäure reducirt auch die Pyrogallussäure Gold- und Silbersalze, und findet daher in der Photographie Anwendung.

Anwendung derselben in der Endometrie und Photographie.

Mit Eisenoxydulsalzen giebt sie eine schwarzbraune Färbung.

Ellagsäure: $C_{14}H_3O_8$.

Ellagsäure.

Diese Säure setzt sich zuweilen aus einem der Luft längere Zeit ausgesetzten Galläpfelauszug als gelbes Pulver ab, und scheint demnach unter nicht näher ermittelten Verhältnissen aus der Gerbsäure zu entstehen; sie ist auch stets der durch Gährung aus Galläpfeln entstandenen rohen Gallussäure beigemengt. Die Ellagsäure macht ferner den Hauptbestandtheil der unter dem Namen Bezoare bekannten Darmconcretionen einer persischen Ziegenart aus. Die Ellagsäure ist ein blassgelbes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, ohne Geschmack, welches in Wasser und Alkohol nur sehr wenig löslich ist, sich aber in Alkalien mit intensiv gelber Farbe auflöst. Auch in Schwefelsäure ist die

Ellagsäure ohne Zersetzung löslich. Die krystallisirte Säure enthält 2 Aeq. Krystallwasser, die sie beim Erhitzen auf 100° C. verliert. Stärker erhitzt wird sie zersetzt. Alkalische Auflösungen der Ellagsäure färben sich unter Oxydation derselben allmählich blutroth. Eisenchlorid färbt die Ellagsäure dunkelblau.

Moringersäure.



Eigen-
schaften.

Die Moringersäure ist ein hellgelbes krystallinisches Pulver von süßlich adstringirendem Geschmack, welches in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Beim Erhitzen schmilzt sie und gibt eine sublimirbare Säure, die Pyromorinsäure. Eisenoxydulsalze fällt sie schwarzblau.

Brenzmo-
rinsäure.

Die Pyromorinsäure, Brenzmorinsäure, Oxyphensäure: $C_{12} H_6 O_4$, bildet sich neben Phenylalkohol bei der trockenen Destillation der Moringersäure, aber auch anderer Gerbsäuren und des Peucedanins. Von ihrer Bildung aus der Catechugerbsäure erhielt sie früher den Namen Brenzcatechin. Sie ist in geringer Menge auch im rohen Holzessig enthalten. Die Oxyphensäure bildet farblose rhombische Krystalle, die bei 111° C. schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. Sie hat einen schwachen aber angenehmen Geruch, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, und ihre Lösungen reduciren Gold- und Silbersalze, und scheiden aus alkalischen Kupferoxydlösungen Kupferoxydul aus. Alkalische Lösungen derselben färben sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption dunkel. Eisenoxydulsalze fällt die Oxyphensäure olivengrün. Ihre Nitroverbindung ist die aus verschiedenen Harzen und dem Gelbholzextract durch Salpetersäure erzeugte Styphninsäure: $C_6 H_5 (NO_2)_3 O_4$, die in ihren Eigenschaften sich der Trinitrophenylsäure ähnlich verhält.

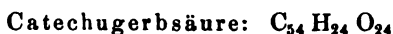
Vorkom-
men der
Morin-
gerbsäure.

Die Moringersäure ist in dem sogenannten Gelbholze (von *Morus tinctoria*) enthalten, und wird daraus durch Auskochen mit Wasser dargestellt.

Neben der Moringersäure aber ist im Gelbholz noch eine andere, mit den Gerbstoffen in einer gewissen Beziehung stehende Säure enthalten: die Morinsäure.

Die Morinsäure: $C_{14} H_6 O_8$, ist ein weisses krystallinisches Pulver, das in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Die Auflösung dieser Säure fällt Eisenoxydulsalze olivengrün, reducirt die edlen Metalle aus ihren Salzen, und liefert bei der trockenen Destillation Pyromorinsäure. Die Morinsäure ist im Gelbholz als Kalksalz enthalten.

Weitere wenig studirte Gerbsäuren sind:



Catechu-
gerbsäure.

Im Catechu, einem aus Ostindien stammenden, aus *Mimosa Catechu* oder auch wohl aus *Nauclea Gambir* gewonnenen Extracte enthalten.

Die Eigenschaften der Catechugerbsäure sind denen der Gallusgerbsäure vielfach ähnlich, sie fällt aber Eisensalze schmutzig grün und gibt keine Gallussäure. Dagegen ist im Catechu die Catechusäure: $C_{14}H_6O_6$, HO , enthalten, die der Gallussäure zu entsprechen scheint.

Die Catechusäure, welche durch Extraction des Catechu's mit kochendem Wasser erhalten wird, bildet feine weisse Nadeln von schwach saurer Reaction. Die Catechusäure ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, verliert beim Erhitzen ihr Krystallwasser, schmilzt hierauf und zersetzt sich unter Bildung mehrerer Producte, worunter Brenzmorinsäure.

Kinogerbsäure.

Ist der Hauptbestandtheil des Gummi Kino oder Kino schlechtweg, welches ein rothbraunes Extract darstellt, und in Westindien aus *Coccoloba uvifera*, in Afrika aus *Pterocarpus erinaceus* und *Drepanocarpus senegalensis* gewonnen wird. Kinogerb-
säure.

Die Kinogerbsäure färbt Eisensalze grün, und fällt Leimlösung.

Chinagerbsäure.

Ist in den Chinarinden in Verbindung mit organischen Basen enthalten, und wird bei der Gewinnung der Letzteren erhalten. Sie ist der Galläpfelgerbsäure sehr ähnlich, fällt aber Eisensalze grün, und gibt keine Gallussäure. Ein Zersetzungsproduct derselben ist das Chinarith, ein rothbrauner Körper, der in den Chinarinden enthalten ist und durch Ammoniak ausgezogen werden kann. China-
gerbsäure.

Kaffeegerbsäure:

Ist in den Kaffeebohnen und im Paraguay-Thee (*Ilex paraguayensis*) enthalten. Man erhält sie durch Auskochen der Kaffeebohnen mit Weingeist, Fällung der Säure durch Bleizucker und Zerlegung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff. Die Kaffeegerbsäure ist gummiartig, leicht löslich, färbt die Eisensalze grün und wird auch in ammoniakalischer Lösung an der Luft rasch grün, indem dabei eine eigenthümliche Säure entsteht, die auch schon in den Kaffeebohnen enthalten ist (Viridinsäure). Kaffee-
gerbsäure.

Zu den Gerbstoffen gehören ausserdem:

Galitannsäure,	aus <i>Galium verum</i> und <i>aparine</i> .
Aspertannsäure,	aus <i>Asperula odorata</i> .
Callutannsäure,	aus <i>Calluna vulgaris</i> .
Rhodotannsäure,	aus <i>Rhododendron ferrugineum</i> .
Leditannsäure,	aus <i>Ledum palustre</i> .
Ipekakuanhasäure,	aus <i>Cephalis Ipecacuanha</i> .
Pinitannsäure,	} aus <i>Pinus sylvestris</i> .
Oxypinitannsäure,	
Cortepinitannsäure	

Sonstige
wenig ge-
kannte
Gerbsäu-
ren.

Praktische
Bemerkungen.

Praktische Bemerkungen zu den Gerbstoffen. Die Gerbstoffe finden eine höchst ausgedehnte technische Anwendung zu einem Zwecke, den ihr Name schon ausspricht: zum Gerben, oder was dasselbe ist, zur Lederfabrikation. Die thierische Haut (die Lederhaut, *Corium*) besteht aus leimgebendem Gewebe, welches feucht sehr rasch fault und getrocknet hart und spröde wird. Die Lederfabrikation beruht nun auf einer solchen Behandlung der thierischen Haut, die die Neigung der Letzteren zur Fäulniss aufhebt, und sie ausserdem geschmeidig lässt und für Wasser schwerer durchdringlich macht. Eine so präparirte Haut heisst man Leder.

Gerberei.

Die Umwandlung der Häute in Leder ist nun die Aufgabe der Gerberei. Sie geschieht auf chemischem Wege (Loh- und Weissgerberei), oder auf mechanischem Wege: Sämisch-Gerberei. Bei der Lohgerberei wird der Zweck dadurch erreicht, dass man die Häute mit Gerbstoffen imprägnirt, wodurch sie eben in Leder verwandelt werden, indem sich die Gerbstoffe mit der Substanz der thierischen Häute zu Verbindungen von den Eigenschaften des Leders chemisch vereinigen. Eine weitere technische Anwendung finden die Gerbstoffe zur Bereitung der Dinte.

Dinte.

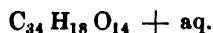
Unsere gewöhnliche Schreibe-Dinte enthält als wesentlichen Bestandtheil gerbsaures und gallussaures Eisenoxyduloxyd als schwarzblauen in einer Gummilösung suspendirten Niederschlag. Die Alizarindinte ist eine Dinte, die mit Oxalsäure und Indigschwefelsäure versetzt ist.

Wegen ihrer adstringirenden Eigenschaften finden endlich die Gerbstoffe innerlich und äusserlich Anwendung als Arzneimittel, äusserlich namentlich als *Styptica* (blutstillende Mittel) und zur Beschränkung profuser Schleimflüsse und Eiterungen.

Krystallisirbare Bitterstoffe.

Dieselben werden sich wahrscheinlich zum grössten Theil bei näherer Untersuchung unter die Glucoside einreihen, weshalb wir sie auch bei den Glucosiden abhandeln. Einige davon nähern sich in ihren Eigenschaften den Flechtenstoffen, andere sind giftig. Ausser der ternären Zusammensetzung und dem bitteren Geschmacke mangeln aber sonstige gemeinsame Charaktere. Wir handeln hier nachstehende ab:

A l o i n.



Aloin.

Ist der wirksame Bestandtheil der Aloë, des eingedickten und als Arzneimittel angewandten Saftes mehrerer Aloëarten (*Aloë spicata* u. *A. barbadensis*). Die geschätzteste Sorte ist die *Aloë lucida* s. *soccotrina*. Sie kommt in röthlich braunen glänzenden Stücken von eigenthümlichem

Geruch und widrig bitterem Geschmack in den Handel. Durch Extraction mit Wasser und Eindampfen im luftleeren Raum erhält man daraus das Aloïn.

Das Aloïn bildet farblose sternförmig gruppirte Nadeln, die in kochendem Wasser und Alkohol löslich sind, anfangs süßlich, dann bitter schmecken, bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren, dann schmelzen und bei höherer Temperatur zersetzt werden. Auch durch Kochen mit Säuren und Alkalien zersetzt sich das Aloïn unter Bildung harzartiger Producte. Mit Brom verbindet es sich zu einem, in gelben Nadeln krystallisirenden Körper, dem Tribromaloïn: $C_{34}H_{15}.Br_3O_{14}$.

Mit Salpetersäure behandelt, geht es in

Chrysammensäure: $C_{14}H_2(\overline{NO_4})_2O_4$, über, die man am einfachsten durch längeres Kochen der Aloë mit Salpetersäure, Concentriren der Lösung und Neutralisation mit kohlenstoffsaurem Kali erhält, wobei sich chrysamminsaures Kali abscheidet, welches in Wasser gelöst und durch Salpetersäure zerlegt wird.

Chrysammensäure.

Die Chrysammensäure, wie aus obiger Formel hervorgeht, eine Nitrosäure, stellt ein grünlich gelbes krystallinisches Pulver dar, welches an Wasser nur wenig abgibt, das sich aber dadurch purpurroth färbt, sich aber in Alkohol und Aether, so wie in starken Säuren leichter löst. Die Chrysammensäure schmeckt sehr bitter und verpufft beim Erhitzen. Ihre Salze sind alle sehr schwer löslich und ausgezeichnet durch einen schönen goldähnlichen Metallglanz.

Das chrysamminsaure Kali stellt goldgrüne Blättchen oder bei raschem Erkalten der Lösung abgeschieden ein carminrothes krystallinisches Pulver dar; das Barytsalz ist zinnberroth und wird durch Reiben metallglänzend. Auch die chrysamminsauren Salze verpuffen beim Erhitzen. Bei der Behandlung mit kochendem Ammoniak geht die Chrysammensäure in metallisch grün glänzende Nadeln von Chrysammamid über, aus dessen Lösung durch Säuren die dunkelolivengrüne Krystalle bildende Amidochrysammensäure gefällt wird. Durch Salpetersäure geht Letztere wieder in Chrysammensäure über. Die Zusammensetzung dieser Körper ist noch nicht festgestellt. Beim Kochen mit Schwefelkalium löst sich die Chrysammensäure zu einer intensiv blauen Flüssigkeit auf, aus der sich beim Erkalten Hydrochrysamid: $C_{14}H_6N_2O_6$, in Krystallen ausscheidet, die in durchfallendem Lichte blau, in reflectirtem kupferroth erscheinen.

Chrysammamid.

Amidochrysammensäure und Hydrochrysamid.

Anthiarin.



Ist der wirksame Bestandtheil des Upasgiftes (*Upas Antiar*), welches von den Javanesen aus *Anthiaris toxicaria* bereitet wird und zum Vergif-

Anthiarin.

ten ihrer Pfeilspitzen dient. Durch Auskochen mit Alkohol erhält man aus dem Upasgifte das Anthiarin, ein in farblosen Blättchen krystallisirender neutraler Körper, der in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. In Wunden gebracht, wirkt es tödtlich.

Ist höchst giftig.

A p i i n.



Aplln.

Findet sich in der Petersilie (*Apium petroselinum*) und wird daraus durch Extraction mit kochendem Wasser, Kochen der beim Erkalten sich abscheidenden grünen Gallerte mit Weingeist, und Reinigung des so gewonnenen Apiins durch Aether, welcher den grünen Farbstoff aufnimmt, dargestellt.

Weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, in kochendem Wasser und Weingeist löslich. Selbst verdünnte Aufösungen geben mit Eisenvitriolanföung eine blutrothe Färbung. Beim Erkalten der wässerigen Lösung scheidet sich das Apiin als eine Pectin-ähnliche Gallerte aus. Bei längerem Kochen mit Wasser verliert es jedoch die Fähigkeit zu gelatiniren.

Das Apiin ist wahrscheinlich ein Glucosid.

A t h a m a n t h i n.

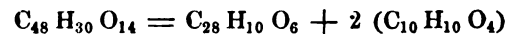


Athamanthin

Ist in der Wurzel und den Samen von *Athamanta Oreoselinum* enthalten, und wird daraus durch Extraction mit Aether als ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel erhalten. Es bildet wawellitförmige Krystallgruppen, schmilzt bei 79° C. und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen wird es zersetzt.

geht beim Kochen mit Säuren in Oroselon und Valeriansäure über.

Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt es in Valeriansäure und Oroselon:



Athamanthin Oroselon Valeriansäure.

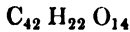
Dieselbe Zersetzung erleidet es durch Schwefelsäure.

Das Oroselon: $C_{28} H_{10} O_6$, ist eine in farblosen Krystallen sich abscheidende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether schwer lösliche Verbindung. Es ist nicht flüchtig, und verwandelt sich beim Kochen mit Wasser unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Oroselin: $C_{28} H_{12} O_8$, einen leicht löslichen krystallisirbaren Körper.

Mit Salpetersäure behandelt, gibt es eine Nitroverbindung:



C o l u m b i n.



Neben Berberin und Colombosäure in der Columbowurzel (von *Cocculus palmatus*) enthalten, und daraus durch Extraction mit Weingeist, Aufnehmen des Rückstandes der weingeistigen Lösung in Wasser, und Schütteln mit Aether, welcher aus der wässerigen Lösung das Columbin aufnimmt, dargestellt. Das Columbin stellt farblose, intensiv bitter schmeckende Krystalle dar, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Anwendung der Columbowurzel als Arzneimittel ist nicht in den Eigenschaften des Columbins, welches ganz unwirksam zu sein scheint, begründet, sondern in jenen der übrigen Bestandtheile der Wurzel. Columbin.

O l i v i l.



Das aus Olivenbäumen ausfliessende Gummi gibt an kochenden Alkohol einen Stoff ab, der sich beim Erkalten in farblosen Nadeln abscheidet. Man hat ihn Olivil genannt. Sein Charakter ist der der Bitterstoffe, d. h. er schmeckt bitter, ist indifferent, zersetzt sich in höherer Temperatur, ist in Wasser und Aether wenig löslich, leicht in Alkohol. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Olivil mit blutrother Farbe auf. Olivil.

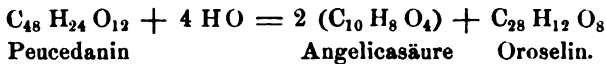
P e u c e d a n i n.

Syn. Imperatorin.



Wird aus der Wurzel von *Peucedanum officinale* und *Imperatoria ostruthium* durch Ausziehen mit Weingeist gewonnen. Peucedanin

Kleine farblose, bei 75° C. schmelzbare Prismen, von keinem ausgesprochen bitteren Geschmack. In Wasser wenig löslich. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es unter Wasseraufnahme in Angelicasäure und Oroselin: zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Angelicasäure und Oroselin.



P i k r o t o x i n.



Dieser in den sogenannten Kockelskörnern: den Früchten von *Mespernum Cocculus*, vorkommende Bitterstoff, wird daraus durch kochenden Alkohol oder durch Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Pikrotoxin

ist sehr
giftig.

Es stellt das Pikrotoxin farblose glänzende Blättchen dar, die einen unerträglich bitteren Geschmack besitzen und in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind. Das Pikrotoxin ist äusserst giftig und wirkt schon in kleiner Dose Schwindel erregend. Es ist der wirksame Bestandtheil der Kokkelskörner.

Q u a s s i n .



Quassin.

Wird der krystallisirbare Bitterstoff in dem Holze von *Quassia amara* und *excelsa* genannt. Farblose, bitter schmeckende Krystallblättchen, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich.

S a n t o n i n .



Santonin
ist der
wirksame
Bestand-
theil des
Wurmsa-
mens.

Ist im Wurmsamen: den Blumenköpfen von *Artemisia santonica*, dessen wirksamer Bestandtheil das Santonin ist, enthalten. Man gewinnt es daraus, indem man den Wurmsamen mit Kalkmilch auskocht und den Auszug durch Salzsäure fällt. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Prismen, die farb- und geruchlos sind und schwach bitter schmecken, und sich am Lichte rasch gelb färben, wobei sie nicht selten zerspringen. Die Krystalle erleiden dabei weder eine Gewichtsveränderung, noch eine Aenderung der Zusammensetzung. Das Santonin schmilzt bei 168° C. und erstarrt krystallinisch, wird es plötzlich abgekühlt, so erstarrt es amorph. Beim Erhitzen sublimirt es zum Theil unzersetzt. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Santonin zeigt schwach saure Eigenschaften, und löst sich in Alkalien zu wenig beständigen salzartigen Verbindungen auf. Die Farbe einer alkoholischen Kalilösung ist vorübergehend carminroth.

Weitere Bitterstoffe, die wir nur namentlich anführen, sind:

Limonin, aus den Kernen der Citronen und Apfelsinen.

Physalin, aus *Physalis Alkekengi*.

Paridin, aus *Paris quadrifolia*.

Smilacin, aus Smilaxarten (Sassaparillwurzel).

Absynthiin, aus Absynthiumarten.

Cascarillin, aus *Croton Eleuteria*.

Bryonin, aus Bryoniaarten.

Colocynthin, aus *Cucumis Colocynthis*.

Cnicin, aus *Centaurea benedicta*.

Pinipikrin, aus den Fichtennadeln.

Scoparin, aus *Spartium scoparium*.

Cathartin, aus Cassiaarten (Sennesblätter).

Ergotin, der giftige Bestandtheil des Mutterkorns.

Es gehören dazu übrigens noch mehrere andere Stoffe, von denen man wenig mehr wie die Namen kennt.

Vierte Gruppe.

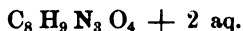
Amidartige stickstoffhaltige Verbindungen.

Unter dieser Bezeichnung fassen wir eine Gruppe stickstoffhaltiger, meist krystallisirbarer organischer Verbindungen zusammen, die bisher entweder nur im Thierorganismus aufgefunden wurden, und diesem eigenthümlich zu sein scheinen, oder die als Zersetzungsproducte gewisser, dem Thierorganismus eigenthümlicher Verbindungen auftreten. Ihr Charakter ist im Allgemeinen der der Amide und der Amidosäuren. Sie verbinden sich nämlich meistens ebensowohl mit Säuren, wie mit Basen, und einige davon auch mit Salzen. Bei einigen ist der basische Charakter so ausgebildet, dass man sie zu den eigentlichen organischen Basen zählen könnte, bei anderen wieder ist dies nicht der Fall, und verhalten sich dieselben eher wie schwache Säuren.

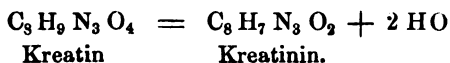
Diese Verbindungen sind sehr wahrscheinlich Amide oder Amidosäuren unbekannter Radicale.

Wir zählen hieher folgende Verbindungen:

Kreatin.



Wasserhelle, glänzende, vollkommen durchsichtige, schiefe rhombische Säulen, die bei 100° C. undurchsichtig matt werden, und ihr Krystallwasser verlieren. Das Kreatin löst sich leicht in kochendem Wasser, und scheidet sich beim Erkalten wieder aus, in Alkohol ist es unlöslich, löst sich aber in verdünntem Weingeist. Die wässrige Lösung bewirkt keine Veränderung der Pflanzenfarben, schmeckt etwas bitter, und zersetzt sich unter Schimmelbildung sehr leicht. In höherer Temperatur wird das Kreatin zersetzt. Beim Erhitzen mit starken Säuren zerfällt es in Kreatinin und Wasser:

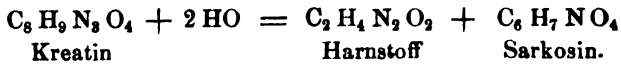


Wird es mit Barytwasser gekocht, so zerlegt es sich in Sarkosin und Harnstoff:

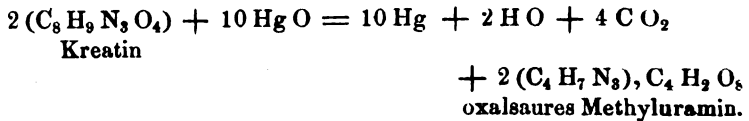
Kreatin

wird durch starke Säuren in Kreatinin und Wasser.

durch starke Basen in Sarkosin und Harnstoff zerlegt.



Mit Quecksilberoxyd gekocht, bildet das Kreatin unter Abscheidung von Quecksilber und Entwicklung von Kohlensäure oxalsaures Methyluramin:



Das Kreatin bildet mit Säuren leicht lösliche sauer reagirende krystallinische Verbindungen.

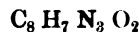
Vorkommen.

Das Kreatin ist ein wesentlicher Bestandtheil der gestreiften und glatten Muskelfaser aller höheren Thierklassen, und es ist ausserdem im Harn, im Gehirn, im Blute und in der Amniosflüssigkeit aufgefunden.

Darstellung.

Fein zerkleinertes Fleisch wird mit kaltem Wasser möglichst vollständig erschöpft, der Auszug zur Abscheidung des Albumins ausgekocht, das Filtrat mit Barytwasser versetzt, um die Phosphorsäure abzuscheiden, und die von dem Barytniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, zur Syrupconsistenz verdunstet zur Krystallisation hingestellt. Auch aus Kreatinin (s. d.) kann man Kreatin erhalten.

Kreatinin.



Das Kreatinin krystallisirt in farblosen, schiefen rhombischen Säulen, ist löslich in Wasser, und löst sich auch in siedendem Alkohol, woraus es aber beim Erkalten der concentrirten Lösungen wieder herausfällt. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch, und schmeckt im concentrirten Zustande wie verdünntes Ammoniak. Das Kreatinin treibt das Ammoniak aus seinen Salzen, und verhält sich überhaupt wie eine starke Salzbase.

Verbindet sich mit Säuren

Mit Säuren verbindet sich das Kreatinin zu krystallisirbaren meist löslichen Salzen, und bildet mit Platinchlorid

Kreatinin-Platinchlorid: $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2, \text{HCl}, \text{PtCl}_2$, welches in morgenrothen, durchsichtigen Säulen krystallisirt.

und mit Salzen.

Verhält sich das Kreatinin gegen Säuren als Base, so nähert es sich den Amidosäuren und den Amidn durch seine Fähigkeit, sich mit Salzen zu verbinden; so sind namentlich Verbindungen mit salpetersaurem Silberoxyd, mit Quecksilberchlorid und Chlorzink dargestellt.

Kreatinin-Chlorzink.

Das Kreatinin-Chlorzink: $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2, \text{ZnCl}_2$, erhält man in Gestalt eines körnig-krystallinischen Niederschlages, durch Fällung einer Kreatininlösung mit einer concentrirten Chlorzinklösung. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und in Weingeist unlöslich.

Wird das Kreatinin-Chlorzink durch Schwefelammonium zerlegt, wobei sich Schwefelzink und Chlorammonium bildet, so wird ein Theil des Kreatinins unter Aufnahme von Wasser in Kreatin verwandelt.

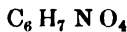
Auch in wässriger Lösung geht das Kreatinin bei längerem Stehen, namentlich auch bei Gegenwart von Kalk, in Kreatin über.

Vorkommen. Das Kreatinin ist ein Bestandtheil der Muskeln, des Blutes und Harns des Menschen, des Hundes, Pferdes und der Kälber. Wahrscheinlich ist es auch im Fruchtwasser enthalten. Es entsteht ferner bei der Behandlung des Kreatins mit Säuren.

Darstellung. Die einfachste Methode Kreatinin darzustellen, besteht darin, Kreatin mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade abzdampfen. Das schwefelsaure Kreatinin, welches im Rückstande bleibt, wird durch kohlen-sauren Baryt zerlegt. — Aus dem Harn gewinnt man es, indem man denselben mit Kalkmilch fällt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet, und den syrupartigen Rückstand mit Chlorzink fällt. Das gefällte Kreatinin-Chlorzink wird mit Bleioxyd gekocht, und das Filtrat eingedampft, wobei ein Gemenge von Kreatin und Kreatinin zurückbleibt, aus welchem man das Kreatinin durch kochenden Alkohol auszieht.

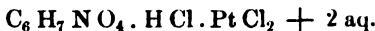
Kreatin und Kreatinin sind Producte des Stoffwechsels, namentlich des Muskelgewebes, ohne dass es bisher gelungen wäre, ihre Bildung zu deuten. Der Uebergang des Kreatins in Harnstoff ist übrigens ein Beweis, dass es bereits eines der Endproducte der Stoffmetamorphose ist.

S a r k o s i n .



Diese dem Alanin oder der Amidopropionsäure (vergl. S. 231) isomere Verbindung bildet durchsichtige, gerade rhombische Säulen, die leicht in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, unlöslich aber in Aether sind. Das Sarkosin ist flüchtig und lässt sich sublimiren. Seine wässrige Lösung reagirt neutral, und besitzt einen süßlich-scharfen Geschmack.

Mit Säuren bildet das Sarkosin sauer reagirende, sehr leicht lösliche Verbindungen, mit Platinchlorid ein in honiggelben Octaëdern krystallisirendes Doppelsalz:



Bildung. Das Sarkosin ist im Thierorganismus bisher noch nicht aufgefunden, sondern nur als Zersetzungsproduct des Kreatins durch Barytwasser bekannt. Wird Kreatin mit Barytwasser gekocht, so zerfällt es in Sarkosin und Harnstoff (vergl. S. 561), welches Letzterer alsbald in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Die Kohlensäure tritt an den Baryt, das Ammoniak entweicht, und in Lösung bleibt Sarkosin und

Das Kreatinin geht unter Wasseraufnahme unter verschiedenen Umständen in Kreatin über.

Vorkommen.

Darstellung.

Eigenschaften.

Ist ein Zersetzungsproduct des Kreatins.

überschüssiger Baryt, den man mit Kohlensäure ausfällt, und das Sarkosin aus dem Filtrat durch Eindampfen gewinnt.

M e t h y l u r a m i n.



Diese Verbindung ist ein Zersetzungsproduct des Kreatins durch Quecksilberoxyd, und durch Braunstein und Schwefelsäure (vgl. S. 562), wobei sich oxalsaures Methyluramin bildet. Durch Kochen wird die Oxalsäure abgeschieden, und das Methyluramin als eine ätzend ammoniakalisch schmeckende, zerfliessliche, schwer krystallisirbare Masse erhalten. Das Methyluramin ist flüchtig, fällt viele Oxyde aus ihren Auflösungen, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösen sich aber die Niederschläge meist wieder auf, treibt das Ammoniak aus seinen Salzen, und bildet mit Säuren wohlcharakterisirte krystallisirbare Salze. Beim Erhitzen mit Kali liefert es neben Ammoniak Methylamin.

Aus diesem ganzen Verhalten geht hervor, dass das Methyluramin eine Ammoniakbase unbekannter Constitution ist.

S a r k i n.



Eigen-
schaften.

Farblose, mikroskopische Krystallnadeln, sich aus heiss bereiteten Lösungen beim Erkalten in Gestalt weisser Flocken absetzend, bei raschem Abdampfen der Lösungen bleibt es in der Form sich abblättern-der Schuppen zurück.

In kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich, in Alkohol nur sehr wenig löslich. Das Sarkin löst sich auch in Säuren, verdünnter Salzsäure und in Salpetersäure oder Schwefelsäure ohne Zersetzung, und ebenso in Alkalien. Die Lösungen in Alkalien lassen das Sarkin beim Einleiten von Kohlensäure oder bei Zusatz von Essigsäure fallen.

Das Sarkin lässt sich bis auf 150° C. ohne Veränderung erhitzen, bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich.

Rauchende Salpetersäure führt das Sarkin in Xanthin über.

Das Sarkin vereinigt sich mit Säuren zu leicht krystallisirbaren Salzen, und gibt auch mit Platinchlorid eine krystallinische Doppelverbindung. Aehnlich den Amidosäuren vereinigt es sich aber auch mit Basen und mit Salzen.

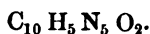
Das salpetersaure Silberoxyd-Sarkin: $C_{10}H_4N_4O_2, AgO, NO_5$, stellt farblose, aus feinen Nadeln bestehende Krystallschuppen dar, die in Wasser und in kalter Salpetersäure beinahe unlöslich sind.

Mit dem Sarkin ist ein in der Milz und im Herzmuskel gefundener und Hypoxanthin genannter Körper identisch.

Vorkommen. Das Sarkin ist bisher im Fleische des Pferdes, Ochsen und Hasen aufgefunden. Es findet sich auch in der Milz, dem Herzmuskel, und wahrscheinlich den Nieren, der Thymus und Thyreoidea. Vorkommen.

Darstellung. Man gewinnt das Sarkin aus der nach dem Auskrystallisiren des Kreatins aus der Fleischflüssigkeit bleibenden Mutterlauge, indem man dieselbe mit essigsäurem Kupferoxyd zum Kochen erhitzt, den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und das Filtrat eindampft. Das sich ausscheidende Sarkin wird durch Kochen mit Bleioxydhydrat, Ausfällen des Bleis aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoffgas, und Eindampfen der klaren filtrirten Flüssigkeit gereinigt. Darstellung.

L. G u a n i n.



Das Guanin stellt eine weisse bis gelblich-weiße amorphe Masse dar, die zusammenhängende Stücke bildet. Es lässt sich leicht pulvern, ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol und Aether beinahe unlöslich, löst sich aber leicht in Säuren und Alkalien auf. Es kann über 200° C. erhitzt werden, ohne sich zu verändern, stärker erhitzt aber zersetzt es sich. Eigenschaften.

Wird Guanin mit Salpetersäure gelinde erwärmt, so löst es sich auf, ohne dass Gasentwicklung stattfindet. Nach dem Verjagen der Salpetersäure bleibt ein citronengelber Rückstand, der sich in Kali und Ammoniak mit tief gelbrother Farbe löst. Der nach dem Verjagen der Salpetersäure bleibende Rückstand enthält Xanthin und eine gelbe Nitroverbindung.

Durch Oxydation mit übermangansaurem Kali wird das Guanin in Harnstoff, Oxalsäure und eine andere: Oxyguanin genannte, aber nicht hinreichend studirte Verbindung verwandelt.

Das Guanin verbindet sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen.

Die Verbindungen des Guanins mit Säuren erhält man leicht durch Auflösen des Guanins in den betreffenden Säuren in schönen Krystallisationen. Das salzsaure Guanin gibt mit Platinchlorid eine Doppelverbindung von Guanin-Platinchlorid: $\text{C}_{10} \text{H}_5 \text{N}_5 \text{O}_2, \text{H Cl. Pt Cl}_2 + 4 \text{ aq.}$, die in pomeranzengelben Krystallen anschiesst.

Auch mit Jod- und Bromwasserstoffsäure sind Verbindungen des Guanins dargestellt.

Das Guanin verbindet sich ferner mit Quecksilberchlorid, Chlorcadmium, Chlorzink und salpetersaurem Quecksilberoxyd; auch eine Silberoxydverbindung ist dargestellt.

Vorkommen. Das Guanin ist ein Bestandtheil des sogenannten Guano's, einer als Düngmittel in den Handel gebrachten Substanz, welche aus den Excrementen gewisser an der Küste von Peru und Afrika Vorkommen.

auf mehreren Inseln hausender Vögel besteht. Es ist aber auch als Hauptbestandtheil der Spinnensexcremente nachgewiesen, und findet sich auch in der Leber und Pancreasdrüse.

Darstellung.

Darstellung. Am besten erhält man das Guanin aus dem Guano, indem man denselben mit Kalkmilch kocht, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt, das nach längerem Stehen sich ausscheidende, mit wenig Harnsäure gemengte Guanin sammelt, und mit Salzsäure kocht. Die Harnsäure bleibt dabei ungelöst, und aus dem Filtrat scheidet sich salzsaures Guanin aus, welches man in wenig Wasser löst, und mit Ammoniak neutralisirt, wobei das Guanin in farblosen oder schwach gelblichen Flocken herausfällt.

X a n t h i n.

Syn. Xanthicoxyd, Harnige Säure.



Eigenschaften.

Das Xanthin stellt getrocknet ein gelblich-weisses Pulver dar, welches durch Reiben wachsglänzend wird. Unter dem Microskop zeigt es keine Spur von Krystallisation. Das Xanthin ist in kochendem Wasser, wenngleich schwierig, löslich (1 Thl. bedarf 723 Thle. kochendes Wasser zur Lösung), und auch in kaltem Wasser nicht unlöslich, (1 Thl. bedarf 1950 Thle. kaltes Wasser zur Lösung). Die wässerigen Lösungen hinterlassen beim Abdampfen das Xanthin in Gestalt einer sich abblätternden Haut.

Leichter als in Wasser ist das Xanthin in Säuren und Alkalien löslich. Ueber 150° C. erhitzt, wird es zersetzt.

In seinen Verbindungsverhältnissen gleicht das Xanthin dem Sarkin und Guanin, doch treten seine basischen Eigenschaften noch mehr zurück. Indess sind Verbindungen mit Schwefelsäure, mit Salzsäure, mit Salpetersäure, und von Basen namentlich mit Silberoxyd dargestellt.

Dampft man die Lösung des Xanthins in Salpetersäure kochend ein, so bleibt ein gelber Rückstand, der sich mit Kali gelbroth färbt, welche Farbe beim Erhitzen in Violetthroth übergeht.

Vorkommen.

Vorkommen. Das Xanthin ist zuerst in gewissen Harnsteinen nachgewiesen worden. Seither wurde es aber auch im Harn aufgefunden, und als Bestandtheil mehrerer thierischer Gewebe und Organe, namentlich des Fleisches und der Bauchspeicheldrüse, erkannt. Das Xanthin kann übrigens auch künstlich aus Guanin und Sarkin erhalten werden.

Darstellung.

Darstellung. Aus den Harnsteinen, in denen es vorkommt, erhält man das Xanthin, indem man dieselben mit Kalilauge behandelt, und aus der kalischen Lösung das Xanthin durch einen Strom von Kohlensäure niederschlägt. Aus Guanin oder Sarkin erhält man es, indem man selbe in Salpetersäure auflöst, die Lösung kochend eindampft, den Rückstand in Kalilauge aufnimmt, Eisenvitriollösung zusetzt, zum Kochen erhitzt, das gebildete Eisenoxyduloxyd abfiltrirt, und aus der kalischen Lösung das Xanthin durch Essigsäure fällt.

A l l o x a n .



Das Alloxan krystallisirt mit 2 Aeq. Krystallwasser in octaëdrischen Krystallen, mit 8 Aeq. Krystallwasser in grossen Prismen. Das Alloxan ist löslich in Wasser, die wässrige Lösung färbt die Haut roth, und ertheilt ihr einen widrigen Geruch, sie röthet Lackmus. Bei 150° — 160°C. verliert das Alloxan sein Krystallwasser, bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Mit sauren schwefligsauren Alkalien geht es, ähnlich hierin den Aldehyden, krystallisirende Doppelverbindungen ein.

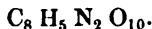
Salpetersäure oxydirt es zu Kohlensäure und Parabansäure (s. diese S. 387), Bleisuperoxyd verwandelt es in Kohlensäure, Harnstoff und Oxalsäure, durch Schwefelwasserstoff und andere reducirende Agentien wird es in Alloxantin verwandelt, auch durch blosses Kochen seiner wässrigen Lösung geht es in Alloxantin und Parabansäure über. Mit Barytwasser oder anderen Alkalien behandelt, wird das Alloxan in

Alloxansäure: $C_8 H_4 N_2 O_{10}$, übergeführt, die in weissen Nadeln krystallisirt. Sie ist zweibasisch und bildet zwei Reihen leicht löslicher krystallisirbarer Salze.

Thionursäure: $C_8 H_5 N_3 O_{12} S_2$. Wird eine Auflösung von Alloxan mit schwefliger Säure und hierauf mit Ammoniak gesättigt und hierauf zum Sieden erhitzt, so scheidet sich thionursaures Ammoniak in perlmutterglänzenden Blättchen ab; die aus dem Ammoniaksalz abgeschiedene Säure ist eine weisse krystallinische, leicht lösliche saure Masse. Die Säure ist zweibasisch, und ihre Salze entwickeln mit Schwefelsäure übergossen schweflige Säure.

Bildung. Das Alloxan bildet sich bei der Einwirkung concentrirter kalter Salpetersäure auf Harnsäure unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Ammoniak. Das Alloxan scheidet sich alsbald als weisses krystallinisches Pulver ab, und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Im Organismus ist das Alloxan noch nicht aufgefunden.

A l l o x a n t i n .



Das Alloxantin krystallisirt in kleinen farblosen Prismen, die in ammoniakhaltiger Luft eine rosen- bis purpurrothe Färbung annehmen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in kochendem. Die Lösungen reagiren sauer, und geben mit Barytwasser einen tief violettblauen Niederschlag. Salmiaklösung färbt die Lösung anfangs roth, und scheidet dann

Uramil.

Uramil: $C_8H_5N_3O_6$, einen in seideglänzenden, kleinen Nadeln krystallisirenden Körper ab.

Salpetersäure verwandelt das Alloxantin in Alloxan. Eine ammoniakalische Auflösung des Alloxantins geht an der Luft unter Sauerstoffabsorption und Bildung von Wasser in oxalursaures Ammoniak über.

Bildung.

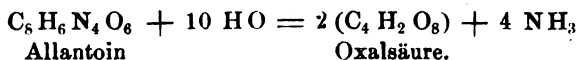
Das Alloxantin entsteht durch Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure, oder besser noch durch Behandlung von Alloxan mit reducirenden Agentien. Die einfachste Methode seiner Darstellung besteht darin, eine Auflösung von Alloxan mit Schwefelwasserstoffgas zu sättigen. Mit dem abgeschiedenen Schwefel fällt das Alloxantin nieder, und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Auch bei der Zersetzung des Caffeins durch Chlor soll sich Alloxantin bilden. Das Alloxantin ist noch nicht als Bestandtheil des Organismus nachgewiesen.

Allantoin.



Eigenschaffen.

Das Allantoin bildet wasserhelle, glasglänzende, farblose prismatische Krystalle. Es ist geschmack- und geruchlos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, ziemlich schwierig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, und löslich in heissem Alkohol, unlöslich aber in Aether. Auch von kohlen-sauren und ätzenden Alkalien wird das Allantoin ohne Zersetzung aufgelöst. Beim Erhitzen zersetzt es sich, und verbrennt ohne Rückstand. Wird Allantoin mit Alkalien gekocht, so verwandelt es sich in Oxalsäure und Ammoniak:



Durch Bleisuperoxyd oder Salpetersäure geht es in Harnstoff und eine noch wenig gekannte Säure, Allantoin-säure, über.

Eine Lösung von Allantoin mit Hefe versetzt, und bei 30° C. stehen gelassen, zersetzt sich unter Bildung von Harnstoff, oxalsaurem und kohlen-saurem Ammoniak und einer noch nicht näher studirten Säure.

Das Allantoin geht mit mehreren Metalloxyden krystallisirbare Verbindungen ein, so mit Silber-, Quecksilber-, Kupfer-, Blei-, Kadmium- und Zinkoxyd. Die Silberoxydverbindung: $C_8H_5N_4O_6, Ag O$, fällt aus einer gesättigten Allantoinlösung auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak in weissen Flocken heraus. Mit Quecksilberoxyd verbindet sich das Allantoin wie der Harnstoff in mehreren Verhältnissen.

Vorkommen.

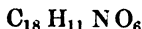
Vorkommen. Das Allantoin ist zunächst, und daher sein Name, ein Bestandtheil der Allantoinflüssigkeit der Kühe, findet sich aber auch im Kälberharn, und ist gleichfalls im Hundeharn einige Male beobachtet.

Bildung und Darstellung.

Bildung und Darstellung. Das Allantoin wird bei der Oxy-

dation der Harnsäure durch verschiedene oxydirende Agentien, durch Bleisuperoxyd, Ferridcyanalium in alkalischer Lösung, und durch activen Sauerstoff gebildet. Am leichtesten gewinnt man es aus dem Harn noch säugender Kälber, indem man selben bis zur Syrupconsistenz verdunstet, und die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle von Allantoin durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle u. s. w. reinigt.

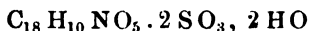
T y r o s i n.



Das Tyrosin stellt eine zusammenhängende, schneeweisse, seiden-glänzende Masse dar, die aus feinen langen, übereinander gelagerten Nadeln besteht. Es ist geschmack- und geruchlos, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, unlöslich aber in Alkohol und Aether. In Säuren und Alkalien löst es sich leicht. Aus einer Lösung in Ammoniak scheidet es sich beim Verdunsten in grösseren Krystallen ab. Säuren schlagen es aus der alkalischen Lösung wieder nieder. Beim Erhitzen wird es zersetzt.

Wird das Tyrosin mit kochender Salpetersäure behandelt, so liefert es viel Oxalsäure; kalte Salpetersäure führt es in salpetersaures Nitrotyrosin: $C_{18}H_{10} \cdot (NO_4)NO_6, NO_5HO$, über.

Das Tyrosin vermag sich mit Säuren und mit Basen zu verbinden, diese Verbindungen sind aber sehr wenig beständig und nur unvollkommen gekannt. Mit concentrirter Schwefelsäure vereinigt es sich zu einer gepaarten Schwefelsäure von der empirischen Formel:



Die Lösungen der tyrosinschwefelsauren Salze geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Man benutzt dieses Verhalten zur Erkennung des Tyrosins.

Vorkommen. Das Tyrosin ist im Thierorganismus in verschiedenen Geweben nachgewiesen, so in der Leber, der Bauchspeicheldrüse, und zuweilen auch in der Milz, und einmal wurde es in dem Harn einer leberkranken Frau aufgefunden. In diesem seinem Vorkommen ist das Tyrosin immer von Leucin begleitet. Ausserdem ist das Tyrosin, wie es scheint, in der Cochenille fertig gebildet enthalten und in der Ratanhiawurzel (*Krameria triandra*) will man es ebenfalls aufgefunden haben.

Bildung und Darstellung. Das Tyrosin bildet sich neben Leucin bei der Behandlung der Albuminate und ihrer Derivate, Horngewebe, Wolle etc. mit caustischen Alkalien oder mit Schwefelsäure, und bei der Fäulniss dieser Verbindungen. Am reichlichsten erhält man es aus Horn oder Horngewebe, thierischer Wolle, namentlich aber aus Fibroin, indem man diese Stoffe mehrere Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure kocht, mit Kalkmilch übersättigt, den Kalk durch Schwefelsäure entfernt, den Ueberschuss der Letzteren durch essig-

saures Bleioxyd wegnimmt, das Blei durch Schwefelwasserstoff ausfällt, und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet.

Wir werden bei den Albuminaten auf die physiologische Bedeutung des Leucins und Tyrosins für den Stoffwechsel näher eingehen.

C y s t i n.



Eigen-
schaften.

Dieser schwefelhaltige Körper bildet farblose, durchsichtige, sechsseitige Tafeln und Blätter, die geruchlos und geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben sind, sich weder in Wasser noch in Alkohol lösen, wohl aber in Mineralsäuren und Oxalsäure. Von ätzenden und kohlen-sauren Alkalien wird das Cystin leicht aufgelöst, nicht aber von kohlen-saurem Ammoniak. Aus seinen sauren Lösungen wird es am besten durch kohlen-saures Ammoniak, aus seinen alkalischen durch Essigsäure gefällt. Beim Erhitzen schmilzt es und verbrennt mit blaugrüner Flamme. Durch Kochen mit caustischem Kali wird es zersetzt; wird es mit einer Auflösung von Bleioxyd in Aetzkali gekocht, so scheidet sich alsbald Schwefelblei aus.

Mit den Säuren bildet das Cystin salzartige leicht zersetzbare Verbindungen. Durch Salpetersäure wird es unter Bildung von Schwefel-säure zerstört.

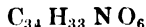
Vorkom-
men.

Vorkommen. Das Cystin ist ein Bestandtheil gewisser seltener Blasen- und Nierensteine, in neuerer Zeit ist es aber auch als Sediment im Harn und als Bestandtheil der Nieren und der Leber nachgewiesen.

Darstel-
lung.

Darstellung. Am einfachsten erhält man das Cystin aus Cystin-Blasensteinen, indem man dieselben in caustischem Kali auflöst und die Auflösung kochend heiss mit Essigsäure übersättigt. Beim langsamen Erkalten scheidet sich das Cystin aus.

C e r e b r i n.



Eigen-
schaften.

Das Cerebrin stellt ein weisses lockeres, sehr leichtes Pulver dar, welches unter dem Mikroskop untersucht aus kleinen sphärischen Molekülen besteht; es ist geruchlos und geschmacklos, unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, aber löslich in kochendem Weingeist und Aether; seine Lösungen sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Wird das Cerebrin mit kochendem Wasser behandelt, so quillt es wie Stärke auf und verwandelt sich in eine Emulsion. Auch von verdünnten Alkalien und von Säuren wird das Cerebrin nicht aufgelöst. Von kochender Salzsäure, von Schwefelsäure und von Salpetersäure dagegen wird es zersetzt. Das Product der Zersetzung des Cerebrins durch Salpetersäure

ist ein stickstofffreier, weisser wachsartiger, in Alkohol und Aether löslicher Körper. Das Cerebrin ist sehr leicht zersetzbar. Schon bei 80° C. tritt Bräunung und theilweise Zersetzung ein, bei höherer Temperatur verbrennt es mit rother russender Flamme.

Es ist nicht gelungen, das Cerebrin mit Basen oder mit Säuren zu verbinden, obgleich man früher derartige Verbindungen erhalten zu haben glaubte, und die Substanz deshalb auch Cerebrinsäure nannte.

Vorkommen und Darstellung. Das Cerebrin ist bisher mit Sicherheit nur im Gehirn nachgewiesen. Man erhält es daraus, indem man Gehirnmasse mit Barytwasser zu einer dünnen Milch zerreibt, hierauf zum Kochen erhitzt, und das sich ausscheidende Coagulum mit siedendem Alkohol behandelt. Aus dem kochendheiss filtrirten alkoholischen Auszuge scheidet sich ein Gemenge von Cholestearin und Cerebrin nebst anderen Stoffen ab, das man mit kaltem Aether behandelt, wobei Cerebrin ungelöst zurückbleibt, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt wird.

Vorkommen und Darstellung.

Fünfte Gruppe.

Stickstoffhaltige organische Säuren.

Aminsäuren unbekannter Radicale.

Wir begreifen unter dieser Gruppe einige, bisher ausschliesslich im Thierorganismus aufgefundene stickstoffhaltige Säuren, die nach ihrem Verhalten zu urtheilen, Aminsäuren bisher unbekannter Radicale sein könnten.

H a r n s ä u r e.



Die Harnsäure stellt ein weisses leichtes, aus kleinen Krystallen bestehendes Pulver dar, ist geruch- und geschmacklos, in Wasser nur sehr wenig löslich, unlöslich aber in Alkohol und Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Harnsäure ohne Zersetzung aufgelöst, und aus dieser Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen. In kohlen-sauren, borsäuren, phosphorsäuren, milchsäuren und essigsäuren Alkalien ist sie ebenfalls löslich, indem sie diesen Salzen einen Theil ihrer Basis entzieht, damit saure harnsaure Salze bildend. Sowohl feuchte Harnsäure, wie auch heisse wässrige Lösungen derselben röthen Lackmus. Die Harnsäure ist nicht flüchtig. Der trockenen Destillation unterworfen, zersetzt

Eigen-schaften.

Gibt bei der trocknen Destillation Harnstoff und Cyanursäure, sie sich in Harnstoff und Cyanursäure, in freie Cyanwasserstoffsäure und kohlen-saures Ammoniak.

Bleisuperoxyd führt sie in Allantoin, Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure über.

Durch activen Sauerstoff entsteht daraus ebenfalls Allantoin, Harnstoff und wahrscheinlich Kohlensäure. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt die Harnsäure in Cyankalium, cyansaures Kali und kohlen-saures Kali. Salpetersäure zersetzt die Harnsäure unter Gasentwicklung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wir werden die wichtigeren der zahlreichen dabei entstehenden Zersetzungsproducte weiter unten zusammenstellen.

Die Harnsäure ist eine nur sehr schwache zweibasische Säure, die mit Basen zwei Reihen von Salzen bildet. Die neutralen Salze, wovon nur die Alkali- und Erdalkalisalze bekannt sind, sind im Allgemeinen leichter löslich, als die sauren, werden aber schon durch Kohlensäure in saure Salze verwandelt.

Vorkommen. Die Harnsäure ist im Thierorganismus sehr verbreitet. Wie ihr Name schon andeutet, ist sie ein Bestandtheil des Harns, und zwar des Menschen und der fleischfressenden Säugethiere, des Harns noch saugender Kälber, sie ist der Hauptbestandtheil vieler Harnsteine (Blasen- und Nierensteine) und Harnsedimente, des Harns der Vögel (daher auch im Guano enthalten), ferner der Excremente der Schlangen, Schildkröten, Leguanen (*Ordo Sauri*), der Schmetterlinge, vieler Käfer und Raupen, so wie endlich einiger Helixarten. Sie findet sich ausserdem in den Gichtknoten, im Blute, in der Milz, der Lunge, der Leber, wahrscheinlich auch der Pancreas und im Gehirn. In allen diesen Organen, Geweben, Concretionen, Se- und Excreten findet sie sich theils frei, theils an Basen gebunden, und zwar entweder an Alkalien oder an alkalische Erden.

Darstellung. Am bequemsten stellt man sich die Harnsäure aus den Schlangenexcrementen dar, welche fast nur aus harnsauren Salzen bestehen. Man kocht dieselben mit Kali bis zur Vertreibung alles Ammoniaks aus, und leitet in die kalische Lösung Kohlensäure, wobei sich saures harnsaures Kali niederschlägt. Man löst dieses in Wasser auf und zerlegt es mit Salzsäure.

Harnsaure Salze.

Harnsaure Salze. Die Harnsäure hat grosse Neigung saure Salze zu bilden; im Allgemeinen sind die harnsauren Salze nicht leicht löslich, namentlich die sauren, aus den neutralen werden schon durch Kohlensäure saure Salze gefällt. Die in heissem Wasser löslichen sauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden fallen beim Erkalten der Lösungen grösstentheils wieder heraus. Salzsäure und Essigsäure fällt aus den Auflösungen der harnsauren Salze Harnsäure in Krystallen. Waren die Lösungen sehr verdünnt (z. B. Harn) und es geschieht die Ausscheidung sehr allmählich, so

bilden sich grössere Krystalle von sehr charakteristischen Formen: rhombische Tafeln und Prismen. Die harnsauren Salze kommen nicht selten gemengt in Blasensteinen und Harnsedimenten vor. Wir erwähnen hier folgende:

Neutrales harnsaures Kali: $C_{10}H_2N_4O_4, 2KO$. Weisses körnig krystallinisches Pulver, in Wasser schwer löslich, aber leicht löslich in überschüssigem Kali. Kohlensäure fällt daraus saures harnsaures Kali in Gestalt einer durchscheinenden Gallerte, die bald pulverig zusammenfällt. Salmiak fällt saures harnsaures Ammoniak in derselben Form aus dem Kalisalze. Wird eine Lösung von harnsaurem Kali in Kalilauge längere Zeit gekocht, so krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten:

Neutrales
harnsaures
Kali.

Uroxansäures Kali: $C_{10}H_8N_4O_{10}, 2KO$, in grossen leicht löslichen Tafeln. Aus seiner Lösung wird durch Salzsäure die Säure krystallinisch gefärbt. Sie ist in heissem Wasser, jedoch unter partieller Zersetzung löslich.

Uroxan-
säure

Saures harnsaures Natron: $C_{10}H_2N_4O_4, HO, KO$. Ist ein Bestandtheil des gewöhnlichen Fieber-Harnsedimentes neben freier Harnsäure und harnsaurem Ammoniak. Sein Verhalten ist das der sauren harnsauren Salze. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in warmem. Daher die Erscheinung, dass frischgelassener Harn meist klar ist und sich die Sedimente erst beim Erkalten desselben abscheiden.

Saures
harnsaures
Natron.

Saures harnsaures Ammoniak: $C_{10}H_2N_4O_4, HO, NH_4O$. Ist, wenngleich in geringer Menge, ein Bestandtheil der Fiebersedimente und ist der Hauptbestandtheil der Schlangensexcremente. Es bildet in kaltem Wasser kaum lösliche feine Nadeln, oder ein amorphes Pulver.

Saures
harnsau-
res Am-
moniak.

Saurer harnsaurer Kalk: $C_{10}H_2N_4O_4, HO, CaO$. Kommt in Harnsteinen und Sedimenten gewöhnlich in geringer Menge vor, findet sich aber namentlich in den Gichtknoten. Weisses amorphes, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver.

Zersetzungsproducte der Harnsäure durch Salpetersäure.

In mässig concentrirter Salpetersäure löst sich die Harnsäure mit gelber Farbe auf, es entweicht Stickstoff und Kohlensäure, und in der Lösung sind mehrere Zersetzungsproducte enthalten. Wird die salpetersaure Lösung vorsichtig bis zur Trockne abgedampft, so bleibt ein röthlicher Rückstand, der, wenn man ihn mit einer Spur Ammoniak befeuchtet, wunderschön purpurroth wird. Befeuchtet man die rothe Masse: Murexid (s. unten) mit etwa Aetzkali, so wird sie prachtvoll purpurblau. Auf dieses Verhalten gründet sich eine sehr empfindliche Reaction zur Erkennung der Harnsäure.

Empfind-
liche Reaction
auf
Harnsäure.

Die wichtigeren Zersetzungsproducte, theils mittelbare, theils un-

mittelbare, welche Salpetersäure aus Harnsäure erzeugt, sind nachstehende:

Alloxan: $C_8 H_2 N_2 O_8$, aus diesem entstehen durch verschiedene Agentien:

Alloxansäure $C_8 H_4 N_2 O_{10}$

Mesoxalsäure $C_6 H_2 O_{10}$

Mykomelinsäure $C_8 H_5 N_4 O_6$

Dialursäure $C_8 H_4 N_2 O_8$

Parabansäure: $C_6 H_2 N_2 O_6$, aus dieser entsteht:

Oxalursäure $C_6 H_4 N_2 O_8$

Alloxantin: $C_8 H_5 N_2 O_{10}$, aus diesem entsteht:

Alloxan $C_8 H_2 N_2 O_8$

Allitursäure $C_6 H_3 N_2 O_4$

Uramil $C_8 H_5 N_3 O_6$

Thionursäure $C_8 H_5 N_3 O_{12} S_2$

Oxalursäure $C_6 H_4 N_2 O_8$

Murexid $C_{16} H_8 N_6 O_{12}$

Murexid: $C_{16} H_8 N_6 O_{12}$, aus diesem entsteht:

Uramil (Murexan)

Alloxan

Harnstoff: $C_2 H_4 N_2 O_2$, der sich zum Theil in:

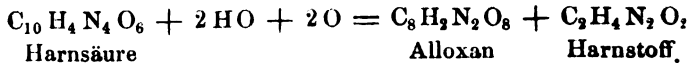
Kohlensäure und

Ammoniak zerlegt.

Eine Uebersicht der Hauptglieder der Zersetzungsproducte der Harnsäure gibt nachstehendes Schema:

Uebersicht der Zersetzungen der Harnsäure durch Salpetersäure und der daraus hervorgehenden Producte.

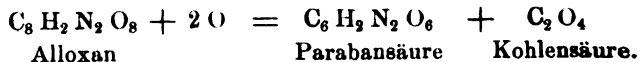
1. Zersetzung der Harnsäure durch Salpetersäure:



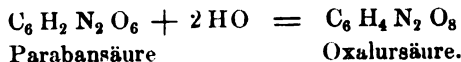
2. Alloxan mit Kali gekocht:



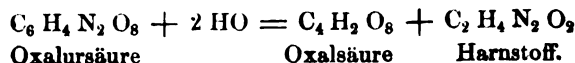
3. Alloxan mit Salpetersäure behandelt:



4. Parabansäure mit Alkalien behandelt:



5. Oxalursäure mit Wasser gekocht:



Von diesen Zersetzungsproducten kennen wir bereits:

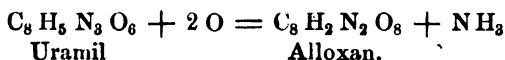
Alloxan, Alloxantin, Alloxansäure, Mesoxalsäure, Oxalursäure, Parabansäure, Thionursäure und Harnstoff.

Eine besondere Erwähnung verdienen von den übrigen:

Mykomelinsäure: $C_8H_4N_4O_4 + aq$. Diese Säure bildet sich wenn man Alloxan mit kaustischem Ammoniak behandelt, oder wenn man Harnsäure mit Wasser bis auf $180^\circ C$. im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt. Es ist ein intensiv gelbes, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter lösliches Pulver, welches sich in Alkalien mit gelber Farbe löst. Die Mykomelinsäure bildet keine krystallinischen Salze. Mykome-
linsäure.

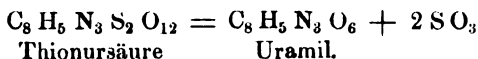
Dialursäure: $C_8H_4N_2O_8$. Bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Alloxantin. Es scheidet sich dabei Schwefel ab, und Dialursäure bleibt gelöst. Die Säure krystallisirt in farblosen, langen Nadeln, die sich an der Luft röthen, und allmählich wieder in Alloxantin verwandelt werden. Sie ist eine starke einbasische Säure. Dialur-
säure.

Uramil: $C_8H_5N_3O_6$. Erhitzt man eine Auflösung von Thionursäure (vergl. S. 567) bis zum Kochen, so zerfällt dieselbe in Schwefelsäure und Uramil, welches in seideglänzenden Kryställchen abgeschieden wird, die in kaltem Wasser unlöslich, aber löslich in Schwefelsäure und Kali sind. In Ammoniak löst es sich ebenfalls leicht, und wird dann an der Luft roth. Salpetersäure verwandelt es in Alloxan und Ammoniak: Uramil.



Beim Kochen mit Quecksilberoxyd geht es in die nächstfolgende Verbindung über.

Die Bildung des Uramils versinnlicht nachstehende Formelgleichung:



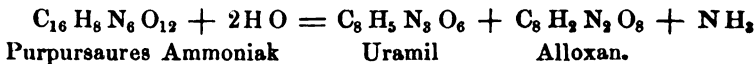
Murexid. Purpursäures Ammoniak: $C_{16}H_8N_6O_{12}$. Diese Verbindung bildet sich auf mehrfache Weise. Die genauer gekannten Bildungsweisen derselben sind folgende: 1. Erhitzen von Uramil mit Quecksilberoxyd und Wasser. 2. Auflösen von Uramil in Ammoniak und längere Einwirkung der Luft. 3. Vermischen einer Lösung von Alloxan und Alloxantin mit Ammoniak. 4. Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure (Harnsäurereaction). Murexid

Das Murexid krystallisirt in vierseitigen Prismen von prachttvoll metallisch-glänzender goldgrüner Farbe, ähnlich der der Cantharidenflügel. Sie sind mit rother Farbe durchscheinend, und geben ein rothes Pulver. Das Murexid löst sich in Wasser schwer, aber mit prachttvoll purpurrother Farbe. In Kali löst es sich mit tief violettblauer Farbe (Harnsäurereaction).

ist saures purpursäures Ammoniak.

Das Murexid findet Anwendung in der Färberei. Während man das Murexid früher für eine amidartige Verbindung hielt, haben neuere Untersuchungen dargethan, dass es das saure Ammoniaksalz einer

Purpursäure genannten Säure von der Formel: $C_{16}H_5N_5O_{12}$ ist. Die Purpursäure ist eine zweibasische Säure, die zwei Reihen wohlcharakterisirter Salze bildet, aber in freiem Zustande nicht bestehen kann, da sie aus ihren Salzen abgeschieden, sogleich in Uramil und Alloxan zerfällt:



K y n u r e n s ä u r e .

Formel nicht festgestellt.

In 100 Thln. gef. Kohlenstoff 61,81, Wasserstoff 4,59, Stickstoff 9,09, Sauerstoff 24,51.

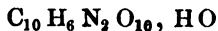
Eigenschaften.

Vierseitige, durchsichtige, glasglänzende Nadeln, oder ein lockeres, seidenglänzendes, aus kleinen Kryställchen bestehendes Pulver. Beim Erhitzen schmelzend, und sich hierauf unter Bildung eines Oels von dem Geruch des Benzonnitrils zersetzend. Die Kynurensäure löst sich in Säuren und in Alkalien auf, auch in kohlen-sauren Alkalien ist sie löslich. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Die Kynurensäure ist eine nur schwache Säure. Das Kali-, Kalk- und Barytsalz krystallisiren leicht allein die Salze reagiren stark alkalisch, und werden schon durch Kohlensäure zersetzt.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Kynurensäure wurde bisher nur im Hundeharn aufgefunden, und durch Versetzen des abgedampften Harns mit Salzsäure erhalten. Zur Reinigung wird die rohe Säure in Kalkwasser gelöst und das Kalksalz wieder durch Salzsäure zersetzt.

I n o s i n s ä u r e .



Eigenschaften, Vorkommen und Darstellung.

Diese bisher nur im Fleischsaft und zwar in geringer Menge aufgefunden Säure stellt eine syrupähnliche Flüssigkeit dar, die durch Alkohol in eine feste, nicht krystallinische Masse verwandelt wird. Sie löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether, röthet Lackmus stark, schmeckt fleischbrühartig, und zersetzt sich beim Erhitzen, auch schon bei längerem Sieden der Lösung.

Die Inosinsäure verbindet sich mit Basen zu Salzen, von denen die inosinsauren Alkalien krystallisirbar und in Wasser löslich sind.

Man erhält die Inosinsäure aus der Mutterlauge der Fleischflüssigkeit, aus der das Kreatin auskrystallisirte, durch Versetzen mit

Alkohol, wobei sich inosinsaures Kali und Baryt abscheiden. Man versetzt mit Chlorbaryum und zerlegt den inosinsauren Baryt durch Schwefelsäure. *der Baryt des inosinsauren Baryts zerfällt*

Säuren der Galle.

Die Galle der meisten Wirbelthiere enthält neben anderen minder wesentlichen Bestandtheilen die Natronsalze zweier stickstoffhaltiger organischer Säuren, von welchen die eine schwefelhaltig ist, die andere nicht, und die beide unter der Einwirkung gewisser Agentien in einen stickstoffhaltigen Paarling und in eine stickstofffreie Säure zerfallen, die bei beiden Säuren identisch ist, während die dabei sich abspaltenden stickstoffhaltigen Stoffe verschieden sind. Dem zu Folge erscheinen diese Säuren der Galle als Verbindungen, die man als gepaarte betrachtet in dem Sinne, in welchem man die Glucoside als gepaarte Zuckerverbindungen betrachtet. Hier wie dort findet die Spaltung unter Wasseraufnahme statt, wie dies auch bei der Spaltung der Hippursäure in Benzoësäure und Glycin stattfindet, und es erscheinen demnach die beiden sogleich zu beschreibenden Gallensäuren als Amidosäuren complexerer Constitution. Allgemeines darüber.

Aus Zweckmässigkeitsgründen werden wir an die stickstoffhaltigen Säuren der Galle auch die stickstofffreien anreihen, die in den Ersteren in gepaarter Verbindung anzunehmen sind, oder aus diesen entstehen.

Glykocholsäure.

Cholsäure Gmelin's.



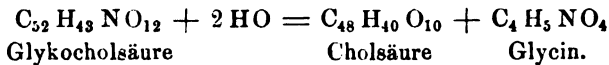
Die Glykocholsäure stellt haarfeine, farblose Nadeln dar, die anfangs voluminös, beim Trocknen zusammenschwinden, und dann eine papierartige, seidenglänzende Masse bilden. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leichter löslich, leicht löslich in Alkohol, aber wenig löslich in Aether. Die wässrige Lösung schmeckt süß, hinterher intensiv bitter und röthet Lackmus. Aus den alkoholischen Lösungen krystallisirt sie beim Verdunsten nicht, sondern scheidet sich als harzartige Masse aus. Beim Erhitzen schmilzt sie, und zersetzt sich sodann. Mit Schwefelsäure und Zucker versetzt, gibt sie eine intensiv purpurroth gefärbte Flüssigkeit. Man benutzt diese Reaction, um die Gegenwart der Galle nachzuweisen. Man versetzt die auf Galle zu prüfende Flüssigkeit mit etwas Zuckerlösung, und hierauf vorsichtig, unter Vermeidung zu starker Erhitzung, mit reiner concentrirter Schwefelsäure. Eigenschaften.
Reaction auf Galle.

In concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung aufgelöst, geht die Glykocholsäure bei längerer Behandlung damit in Stoffe über, die gleich den Chromogenen (s. diese) die Eigenschaft besitzen, durch Sauerstoff-

aufnahme aus der Luft sich zu färben. Zuerst entsteht ein rother, dann ein blauer, endlich ein grüner Farbstoff. Löst man die auf diese Art erzeugten Farbstoffe in Kali, so verhalten sie sich gegen Salpetersäure durchaus so, wie der natürliche Gallenfarbstoff. Dieses Verhalten ist physiologisch wichtig, weil es einen genetischen Zusammenhang zwischen den Gallensäuren und den Gallenfarbstoffen andeutet.

Sie spaltet sich durch Alkalien unter Wasseraufnahme in Glycin und Cholsäure.

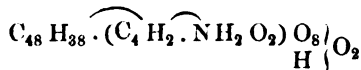
Kocht man Glykocholsäure längere Zeit mit Barytwasser, so spaltet sie sich unter Wasseraufnahme in Glycin (Amidoessigsäure) und eine stickstofffreie Säure: Cholsäure:



Dieser Vorgang ist demnach vollkommen analog dem der Spaltung der Hippursäure in Benzoësäure und Glycin, und es ist die Glykocholsäure als Cholacetamidosaure aufzufassen, d. h. als eine mit Glycin gepaarte Cholsäure.

Ihre Constitution ist daher jener der Hippursäure analog.

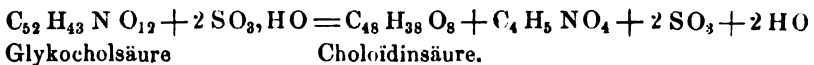
Schreiben wir die Formel der Cholsäure $\text{C}_{48} \text{H}_{40} \text{O}_{10}$, typisch $\text{C}_{48} \text{H}_{39} \text{O}_8 \left\{ \text{O}_2 \right.$, so ist die Formel der Glykocholsäure analog der der Hippursäure:



d. h. sie ist als Cholsäure aufzufassen, in deren Radical: $\text{C}_{48} \text{H}_{39} \text{O}_8$, 1 Aeq. H durch Amidoacetyl vertreten ist.

Sie geht mit Säuren gekocht in Choloïdinsäure und Glycin über.

Kocht man die Glykocholsäure längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so spaltet sie sich in Glycin und eine harzartige stickstofffreie Säure, die Choloïdinsäure:

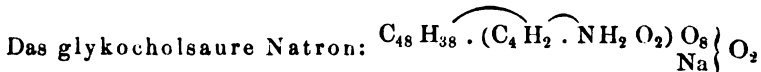


Die Choloïdinsäure steht zur Cholsäure in einem ähnlichen Verhältniss wie das Saliretin zum Saligenin, sie enthält nämlich 2 Aeq. HO weniger.

Glykocholsaure Salze.

Die Glykocholsäure ist, wie es scheint, eine einbasische Säure, und bildet mit Basen neutral reagirende Salze. Die mit den Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, die mit schweren Metalloxyden sind meist unlöslich. Sie krystallisiren nicht, wenn man ihre Lösungen eindampft, wohl aber auf Zusatz von Aether.

Glykocholsaures Natron.



ist ein Bestandtheil der Galle. Aus alkoholischen Lösungen scheidet es sich auf Zusatz von Aether in grossen glänzend weissen, gewöhnlich strahlenförmig gruppirten Nadeln ab.

Darstellung.

Darstellung. Die Glykocholsäure, die an Natron gebunden, wie bereits oben erwähnt, in der Galle der meisten Thiere vorkommt, wird am einfachsten aus Ochsen-galle dargestellt, indem man dieselbe mit Blei-

zucker fällt, und den Niederschlag von glykocholsaurem Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Taurocholsäure.

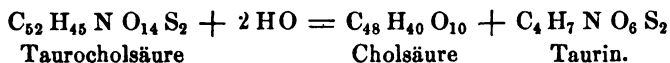
Choleinsäure Liebig's.



So wie man die Taurocholsäure — wie man aus obiger Formel ersieht, eine stickstoff- und schwefelhaltige Verbindung — bisher erhalten hat, stellt sie ein weisses amorphes, hygroskopisches, intensiv bitter schmeckendes Pulver dar, welches in Wasser und Weingeist leicht, in Aether dagegen unlöslich ist. Die Lösungen der Taurocholsäure reagiren deutlich sauer. Beim Erwärmen wird sie zersetzt. Auch beim Eindampfen der wässerigen Lösungen dieser Säure findet eine partielle Zersetzung statt.

Mit Barytwasser gekocht, spaltet sich die Taurocholsäure unter Wasseraufnahme in Taurin (s. dieses S. 167) und Cholsäure:

Zerfällt durch Alkalien in Cholsäure und Taurin.



Eine ähnliche Zerlegung erleidet die Taurocholsäure durch Säuren, sie zerfällt damit in Choloïdinsäure und Taurin.

Die Constitution der Taurocholsäure ist daher eine ähnliche, wie die der Glykocholsäure. Wie die Letztere die Elemente von Glycin und Cholsäure minus Wasser enthält, so die Erstere die Elemente von Taurin und Cholsäure minus Wasser, sie ist eine mit Taurin gepaarte Cholsäure.

Gegen Schwefelsäure und Zucker (Gallenreaction) und gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich die Taurocholsäure ganz so wie die Glykocholsäure.

Mit Basen bildet die Glykocholsäure Salze, von denen die mit Alkalien in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Längere Zeit mit Aether in Berührung krystallisiren sie. Ihre wässerige Lösung wird durch Säuren nicht gefällt, und ebenso wenig durch Bleizucker. Hierauf beruhen Methoden der Trennung der Glykochol- und Taurocholsäure. Aus einem Gemenge von glykochol- und taurocholsaurem Natron fällt nämlich verdünnte Schwefelsäure die Glykocholsäure aus, während die Taurocholsäure aufgelöst bleibt. Und fällt man Galle durch Bleizucker, so enthält der Niederschlag nur glykocholsaures Bleioxyd, und aus dem Filtrate kann dann die Taurocholsäure durch basisch-essigsäures Blei niedergeschlagen werden.

Taurocholsäure Salze.

Die glykocholsauren Salze ebenso wie die taurocholsauren Salze werden durch Fermente in ähnlicher Weise zerlegt (Gallengährung), wie durch Säuren und Alkalien. Die Glykocholsäure zerfällt nämlich dadurch in Cholsäure und Glycin, welches weiter in Ammoniak zerlegt wird; die

Gallengährung.

Taurocholsäure in Cholsäure und Taurin; die Cholsäure ist bei dieser Zersetzung in einer gewissen Periode durch Choloïdinsäure ersetzt.

Vorkommen und Darstellung.

Die Taurocholsäure ist bisher ausser in der Galle des Rindes in der des Menschen, des Fuchses, Bären, Hammels, Hundes, Wolfs, der Ziege, einiger Vögel und Fische, und in der Galle der Schlangen nachgewiesen. Am einfachsten erhält man die Taurocholsäure, indem man aus frischer Ochsen-galle die Glykocholsäure durch neutrales essigsäures Bleioxyd ausfällt, und aus dem Filtrate die Taurocholsäure durch Bleiessig und Ammoniak niederschlägt. Der Niederschlag: taurocholsäures Bleioxyd, liefert bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die freie Taurocholsäure.

Gereinigte Ochsen-galle.

Gereinigte Ochsen-galle. Wenn man Ochsen-galle im Wasserbade zur Trockne abdampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht, so bleibt der Gallenschleim ungelöst. Schüttelt man das Filtrat mit Knochenkohle, so wird die Lösung entfärbt, und enthält nun ausser den Natronsalzen der Glyko- und Taurocholsäure nur noch Fett und gewisse anorganische Salze. Das Fett entfernt man durch Schütteln mit Aether, und hat nun eine Lösung, die nach dem Verdunsten im Wasserbade die gereinigte Ochsen-galle gibt, eine amorphe, in der Wärme knetbare hygroskopische Masse, die vollkommen getrocknet ein gelblich-weisses Pulver darstellt, von intensivem bittersüßem Geschmack. In Wasser löst sich die gereinigte Galle zu einer seifenartig schäumenden Flüssigkeit. Wird die concentrirte Lösung mit Aether versetzt, so fällt eine anfangs zähe amorphe Masse aus, die sich bei längerem Stehen in nadelförmige Krystalle verwandelt, und nun die sogenannte krystallisirte Galle darstellt. Die Krystalle sind ein Gemenge von glyko- und taurocholsäurem Natron.

Krystallisirte Galle.

Die Glykocholsäure und die Taurocholsäure sind gepaarte Säuren, welche beide bei Spaltungen dieselbe stickstofffreie Säure liefern, während das andere Spaltungsproduct bei beiden verschieden ist. Die stickstofffreie Säure, die beiden gemeinschaftlich ist und gewissermaassen ihre Grundlage bildet, ist die Cholsäure, die am zweckmässigsten hier abgehandelt wird.

Cholsäure (Cholalsäure): $C_{48} H_{40} O_{10}$

Die Cholalsäure stellt vollkommen wasserklare, durchsichtige, bald aber undurchsichtig werdende tetraëdrische Krystalle dar, die einen intensiv bitteren, hinterher süßlichen Geschmack zeigen, in Wasser wenig, dagegen ziemlich leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Die alkoholische Lösung röthet Lackmus stark und treibt die Kohlensäure aus kohlen-säuren Alkalien aus. Beim Erhitzen wird sie zersetzt. Gegen Zucker und Schwefelsäure verhält sich die Cholsäure wie die gepaarten Gallensäuren, sie färbt sich nämlich damit schön purpurroth.

Die Cholsäure bildet mit Alkalien leicht lösliche krystallisirbare Salze. Die übrigen Salze sind entweder schwerlöslich oder unlöslich.

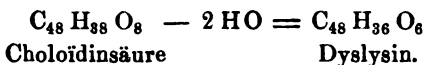
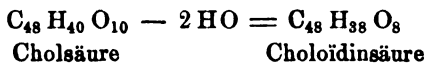
Beim Erhitzen bis auf 200° C. und beim Kochen mit Säuren verwandelt sich die Cholsäure in die amorphe

Choloïdinsäure: $C_{48}H_{38}O_8$, die, wie beistehende Formel zeigt, Choloïdinsäure. 2 H und O weniger enthält als die Cholsäure. Die Choloïdinsäure ist eine amorphe, in kochendem Wasser schmelzbare Masse, die in Wasser unlöslich ist, sich wenig in Aether, aber leicht in Alkohol löst. Ihre Salze sind amorph.

Die Choloïdinsäure wird auch bei der Fäulniss der Galle gebildet.

Erhitzt man Choloïdinsäure auf 300° C., oder kocht man sie anhaltend mit Salzsäure, so verwandelt sie sich in

Dyslysin: $C_{48}H_{36}O_6$. Es treten demnach aus der Cholsäure zuerst Dyslysin. 2, dann 4 Wasseräquivalente aus, wobei sie sich zuerst in Choloïdinsäure und dann in Dyslysin verwandelt:



Das Dyslysin ist ein in Alkohol und Wasser unlösliches, in Aether wenig lösliches Pulver, welches indifferent ist, und, mit weingeistiger Kalilösung behandelt, wieder in Choloïdinsäure übergeht.

Behandelt man Cholsäure oder Choloïdinsäure mit Salpetersäure, so bilden sich zahlreiche Zersetzungsproducte. Wird die Zersetzung in einem Destillationsapparate vorgenommen, so gehen Essigsäure, Valeriansäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Nitrocholsäure und Cholacrol über, während Oxalsäure, Choloïdinsäure und Cholesterinsäure im Rückstande bleiben. Zersetzungsproducte der Chol- und Choloïdinsäure durch Salpetersäure.

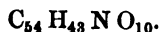
Nitrocholsäure: $C_2H_2N_4O_{10}$. Das Kalisalz dieser Säure erhält man durch Behandlung des bei der Destillation neben den flüchtigen Säuren übergehenden schweren, betäubend wirkenden Oels: eines Gemenges von Cholacrol und Nitrocholsäure. Das nitrocholsaure Kali: $C_2HK N_4 O_{10}$, krystallisirt ähnlich wie Blutlaugensalz in citronengelben Krystallen, die schon bei 100° C. verpuffen. Nitrocholsäure.

Cholacrol: $C_{16}H_{16}N_4O_8$. Blassgelbes, betäubend riechendes schweres Oel, Cholacrol. bei 100° C. unter Explosion sich zersetzend. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Choloïdinsäure: $C_{38}H_{24}O_{14}$. Die Choloïdinsäure krystallisirt in haarfeinen, Choloïdinsäure. sich papierartig zusammenlegenden Prismen, die in Alkohol löslich sind. Sie reagirt sauer und bildet leicht zersetzbare Salze.

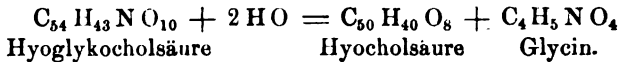
Cholesterinsäure: $C_6H_{10}O_{10}$. Gummiartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Bildet meist unkrystallisirbare Salze, von denen die mit Alkalien leicht löslich sind. Das Silbersalz ist krystallisirbar. Cholesterinsäure.

Hyoglykocholsäure.



Weisse, harzige, in kochendem Wasser schmelzende Masse, leicht Eigenschaften.

in Alkohol, aber nicht in Wasser und Aether löslich. Verhält sich im Uebrigen ähnlich den anderen Gallensäuren. Durch Säuren und Alkalien zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Glycin und Hyocholsäure:



Die Salze der Hyoglykocholsäure sind amorph.

Vorkommen und Darstellung.

Vorkommen und Gewinnung. Die Hyoglykocholsäure ist ein Bestandtheil der Schweinegalle, und in anderen Gallen bisher noch nicht aufgefunden. Man erhält sie aus der entfärbten und eingedampften Schweinegalle, indem man die wässerige Lösung derselben mit schwefelsaurem Natron versetzt, wodurch hyoglykocholsaures Natron gefällt wird, da das hyoglykocholsaure Natron in concentrirten Salzlösungen unlöslich ist. Durch Zerlegung dieses Salzes mit Salzsäure erhält man die freie Säure.

Hyocholsäure: $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{O}_8$.

Nur schwierig in kleinen Warzen krystallisirende Säure, in Alkohol und Aether löslich, mit Basen Salze bildend, von denen nur die mit Alkalien löslich sind.

Durch Kochen mit Säuren wird die Hyoglykocholsäure in einen dem Dyslysin analogen Körper von der Formel: $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{O}_8$ verwandelt, unter Freiwerden von Glycin.

Hyotaurocholsäure.

Hyocholeinsäure.



Eigenschaften.

Diese der Taurocholsäure analoge Säure der Schweinegalle ist darin nur in sehr geringer Menge enthalten, und noch nicht genau studirt. Sie zerfällt leicht in Taurin und Hyocholsäure, und ist demnach der Taurocholsäure vollkommen analog.

Wir reihen hier an die

Lithofellinsäure: $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_8$.

Lithofellinsäure.

Die Lithofellinsäure ist ein Bestandtheil gewisser orientalischer Bezoare. Unter dieser Bezeichnung werden verschiedenartige Concretionen aus den Pansen verschiedener Wiederkäuer verstanden. Die orientalischen Bezoare sollen von *Capra aegagrus* und *Antilope Dorias* stammen.

Die Lithofellinsäure krystallisirt in farblosen kleinen sechsseitigen Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schmeckt bitter, und zersetzt sich beim Erhitzen, nachdem sie zuerst geschmolzen ist. Mit Zucker und Schwefelsäure gibt sie die Reaction der Gallensäuren. Ihre Salze sind nur zum Theil krystallisirbar. Die mit Alkalien sind in Wasser, aber nicht in Kali, und in Salzlösungen löslich.

Sechste Gruppe.

Alkaloide und sonstige organische Basen unbekannter Constitution.

Der Begriff und die allgemeinen Charaktere der organischen Basen wurden bereits im allgemeinen Theile S. 74 erörtert und daselbst auch die Constitution und die Bildungsweisen der künstlich darstellbaren besprochen. Wir haben von der beinahe unübersehbaren Zahl künstlicher organischer Basen diejenigen, welche irgend ein besonderes Interesse beanspruchen, bei den betreffenden Radicalen eingeschaltet, um ihren Zusammenhang mit diesen und anderen Verbindungen der Radicale hervorzuheben.

So wichtig aber auch diese künstlichen organischen Basen in theoretischer Beziehung sind, so wenig praktisches Interesse bieten sie dar.

Gerade umgekehrt verhält es sich mit denjenigen organischen Basen, die in der Natur, im Pflanzenreiche bereits fertig gebildet vorkommen, und Alkaloide genannt werden. Bei diesen ist ihre theoretische Bedeutung vorläufig eine geringe, da es bisher noch nicht gelungen ist, ihre Constitution erschöpfend zu ermitteln. Die meisten derselben sind aber praktisch wichtig, da sie sehr heftige Gifte und äusserst wirksame Arzneimittel sind, so zwar dass die Wirkung zahlreicher als Heilmittel angewandter Pflanzenstoffe zunächst nur durch ihren Gehalt an gewissen Alkaloiden bedingt erscheint.

So wie die organischen Basen überhaupt, sind auch die natürlich vorkommenden ausgezeichnet durch einen mehr oder weniger ausgesprochenen basischen Charakter. Sie verbinden sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen. Die stärkeren Alkaloide bläuen geröthetes Lackmuspapier, und bräunen Curcuma, und haben meist einen intensiv bitteren Geschmack. Sie sind theils flüchtig, theils nichtflüchtig, in Wasser meist nur schwierig löslich, und werden durch Gerbstoffe, Quecksilberchlorid, Platinchlorid (als dem Platinsalmiak ähnliche Doppelverbindungen) und Jodkalium-Jodquecksilber gefällt.

Allgemeine Charaktere der Alkaloide.

Ihrer Zusammensetzung nach bestehen sie entweder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff und sind daher sauerstofffrei, oder sie enthalten ausser den obigen Elementarbestandtheilen auch noch Sauerstoff.

Die sauerstofffreien Alkaloide sind flüchtig, die sauerstoffhaltigen nichtflüchtig.

Die flüchtigen und sauerstofffreien sind Ammoniakbasen, d. h. sie leiten sich vom Typus Ammoniak ab, die nichtflüchtigen und sauerstoffhaltigen sind vielleicht theilweise Ammoniumbasen. Doch ist ihre Con-

stitution noch nicht genügend aufgeklärt. Kein einziges Alkaloïd ist bisher noch künstlich dargestellt, und es unterscheiden sich die natürlich vorkommenden Basen: die Alkaloïde von den künstlichen Basen auch dadurch, dass Erstere circularpolarisirend wirken, eine Eigenschaft, die Letzteren, wie es scheint, abgeht.

Vorkommen.

Die Alkaloïde finden sich in pflanzlichen Organismen ziemlich allgemein verbreitet, doch sind es besonders gewisse Pflanzenfamilien, wie die *Papaveraceae*, *Solaneae*, *Cinchonaceae* und *Apocynae*, in welchen eine besondere Neigung zur Erzeugung von Alkaloïden sich zu erkennen gibt. Bemerkenswerth ist, dass fast jeder Pflanzenfamilie, so weit sie überhaupt Alkaloïde enthalten, eigenthümliche Alkaloïde zukommen, die Bildung derselben sonach mit ihrer besonderen Organisation im Zusammenhange steht. Einige Alkaloïde sind nach unseren bisherigen Kenntnissen auf eine oder wenige Pflanzenspecies beschränkt, dagegen sind auch in vielen Pflanzenfamilien bisher noch keine Alkaloïde nachgewiesen.

Allgemeine Methoden ihrer Gewinnung.

Die flüchtigen Alkaloïde werden im Allgemeinen durch Destillation der sie enthaltenden Pflanzen und Pflanzentheile mit Wasser und einem fixen Alkali dargestellt. Das Kali oder Natron macht sie nämlich aus ihren Salzen, welche eben die betreffenden Pflanzen enthalten, frei, und sie gehen dann mit den Wasserdämpfen über. — Die nichtflüchtigen dagegen erhält man gewöhnlich auf die Weise, dass man die betreffenden Pflanzentheile mit Wasser erschöpft, dem etwas Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure zugesetzt ist. Die das Alkaloïd enthaltenden Auszüge werden eingedampft, und selbes aus dem Rückstand durch kohlen-saures Kali, durch Kalk oder Bittererde gefällt. Der Niederschlag, der das Alkaloïd enthält, wird mit Alkohol ausgekocht, der das Alkaloïd aufnimmt.

Wir handeln die wichtigeren Alkaloïde in folgender Ordnung ab.

a. Eigentliche Alkaloïde.

I. Flüchtige Alkaloïde.

Flüchtige Alkaloïde.

Es gehören hieher:

Coniin	$C_{16}H_{15}N$
Sparteïn	$C_{16}H_{13}N$
Nicotin	$C_{20}H_{14}N_2$

C o n i i n .

$C_{16}H_{15}N$

Eigenschaften.

Farbloses öliges Liquidum von 0,8 specif. Gew. Riecht durchdringend betäubend, schmeckt brennend, und ist ein sehr heftiges Gift. Bei

212° C. siedet es. Das Coniin reagirt bei Gegenwart von Wasser stark alkalisch, ist aber in Wasser wenig löslich, und zwar noch leichter in kaltem als in warmem. In Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse löslich. An der Luft färbt es sich bald braun, und setzt eine harzige Masse ab. Das Coniin ist eine starke Salzbasis, und neutralisirt die Säuren vollständig. Die Coniinsalze sind zum Theil krystallisirbar, aber im Allgemeinen sehr zerfliesslich.

Das Coniin-Platinchlorid: $C_{16}H_{15}N, HCl.PtCl_2$, krystallisirt in gelben Prismen, die in kochendem Alkohol löslich sind. Coniin-Platinchlorid.

Das Coniin ist eine sogenannte Imidbase, d. h. Ammoniak, in welchem 2 Aeq. H entweder durch 2 Aeq. eines einatomigen, oder durch 1 Aeq. eines zweiatomigen Radicals ersetzt sind. Man schliesst auf diese Constitution aus der Thatsache, dass man darin 1 Aeq. H durch Alkoholradicale vertreten kann, so z. B. durch Aethyl. Man erhält das

Aethylconiin: $C_{16}H_{15}N$ } durch Behandlung von Coniin mit Aethylconiin.
 C_4H_5 }

Jodäthyl im zugeschmolzenen Glasrohr. Dass das Aethylconiin aber eine Nitrilbase ist, d. h. eine solche, in welcher kein vertretbarer Wasserstoff des Ammoniaks mehr übrig ist, erhellt daraus, dass, wenn man das Aethylconiin nochmals mit Jodäthyl behandelt, es in die Jodverbindung einer Ammoniumbase übergeht, welche mit Silberoxyd behandelt, ein

Diäthylconiumoxydhydrat: $C_{16}H_{15}N$ } liefert. Die substituirte Diäthylconiumoxydhydrat
 C_4H_5 }
 C_4H_5 }
 H } O_2

Base Methylconiin findet sich häufig im rohen Coniin des Handels, und es kann daraus die Ammoniumbase Methyläthylconiumoxydhydrat dargestellt werden. Aus dem Mitgetheilten ergibt sich, auf welche Weise man zuweilen auf die Constitution gewisser Verbindungen berechnete Schlüsse ziehen kann, ohne selbst ihre Radicale zu kennen. Methylconiin und Methyläthylconiumoxydhydrat.

Vorkommen. Das Coniin findet sich in allen Theilen von *Conium maculatum*, am reichlichsten wie es scheint im Samen, und bedingt die hohe Giftigkeit dieser Pflanze. Vorkommen.

Darstellung. Man erhält das Coniin am leichtesten durch Destillation der Schierlingssamen mit verdünnter Kalilauge. Man neutralisirt das Destillat mit Schwefelsäure, dampft ein, behandelt den Rückstand mit Alkohol, der das schwefelsaure Coniin löst, und zerlegt das durch Verdunsten des Alkohols gewonnene Salz durch Destillation mit Kalilauge. Darstellung.

Conhydrin: $C_{16}H_{17}NO_2$, ist eine in *Conium maculatum* neben Coniin vorkommende organische Base genannt, die farblose, irisirende Krystallblättchen darstellt, welche schon unter 100° C. vollständig sub- Conhydrin.

limiren. Das Conhydrin ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, reagirt stark alkalisch, und kann das Ammoniak aus seinen Salzen austreiben. Durch wasserfreie Phosphorsäure wird es unter Verlust von 2 HO in Coniin übergeführt. Das Conhydrin ist nicht so giftig wie das Coniin.

S p a r t e i n.

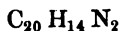


Frisch destillirt ist das Spartein ein farbloses, dickflüssiges Oel, schwerer als Wasser, von einem Geruch, der an den des Anilins erinnert, und von sehr bitterem Geschmack. Es scheint ein narkotisches Gift zu sein, reagirt alkalisch, und neutralisirt die Säuren vollständig. Bei 287° C. siedet es. In Wasser ist das Spartein wenig löslich, und wird in Berührung mit Wasser bald opalisirend. An der Luft bräunt es sich.

Die Sparteinsalze sind noch wenig studirt.

Vorkommen und Darstellung. Das Spartein wurde in *Spartium scoparium* (Pfriemenkraut) nachgewiesen, und daraus dargestellt, indem man das wässrige Decoct der Pflanze, welches beim Erkalten gallertartig erstarrt, mit etwas salzsäurehaltigem Wasser behandelt, die salzsaure Lösung concentrirt, und hierauf mit Natronlauge destillirt. Aus dem Destillat wird die Basis durch Kochsalz abgeschieden, und durch Rectification gereinigt.

N i c o t i n.



Farbloses, an der Luft bald nachdunkelndes, öliges Liquidum von 1,048 specif. Gewicht. Es schmeckt brennend, hat einen schwachen, beim Erhitzen jedoch betäubenden Tabacksgeruch, und ist höchst giftig. Es siedet bei 250° C. unter partieller Zersetzung, lässt sich aber im Wasserstoffgasströme unzersetzt destilliren. Das Nicotin löst sich ziemlich in Wasser, ist aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Es reagirt alkalisch, und bildet mit Säuren leicht lösliche, schwierig krystallisirbare Salze.

Nicotin-
Platin-
chlorid.

Nicotin-Platinchlorid: $\text{C}_{20} \text{H}_{14} \text{N}_2, 2 \text{HCl} \cdot 2 \text{PtCl}$, ist ein gelber, in Weingeist wenig löslicher Niederschlag.

Aethyl-
nicotin-
oxydhydrat.

Das Nicotin muss als eine Nitrilbase des Typus Ammoniak: secundäre Form, betrachtet werden, denn mit Jodäthyl behandelt, geht es in eine stark alkalische, nichtflüchtige Ammoniumbase: Aethylnicotinoxydhydrat, über.

Vorkom-
men.

Vorkommen. Das Nicotin findet sich in den Blättern und Samen der verschiedenen Tabacksarten (*Nicotiana Tabacum*). Die Menge des Ni-

cotins im Taback scheint zwischen 2—7 Proc. zu schwanken. Schlechtere Tabackssorten sind reicher an Nicotin als edlere. Feiner Havannataback enthält nur etwa 2 Proc. Der Tabacksrauch und der Tabackssaft enthält ebenfalls Nicotin, und es rühren die narcotischen Wirkungen des Tabacks jedenfalls von seinem Nicotingehalte her.

Darstellung. Tabacksblätter werden wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung wird eingedampft, hierauf mit kaustischem Kali destillirt, und das Destillat mit Aether, welcher das Nicotin aufnimmt, geschüttelt. Man dunstet den Aether ab, und destillirt das rückständige Nicotin im Wasserstoffgasstrome.

Darstellung.

Wenn wir den Begriff von Alkaloiden im weiteren Sinne auffassen, so gehören zu den flüchtigen sauerstofffreien Alkaloiden noch sämtliche künstliche Ammoniakbasen, von denen wir die wichtigeren bei den betreffenden Radicalen abgehandelt haben; ferner einige bei der trockenen Destillation gewisser organischer Stoffe gebildete Basen, von denen weiter unten die Rede sein wird, und endlich die dem Typus Ammoniak entsprechenden Phosphorbasen.

II. Nichtflüchtige Alkaloïde.

Es gehören hieher die meisten arzneilich wichtigen Pflanzenbasen. Sie sind wahrscheinlich alle fest, meist krystallisirbar, geruchlos, von bitterem Geschmack, in Wasser gewöhnlich wenig löslich, leichter in kochendem Alkohol.

Nicht-flüchtige Alkaloïde

Alkaloïde des Opiums.

Im Opium, dem durch Einritzen der halbreifen Samenkapseln von *Papaver somniferum* ausfließenden und nachher eingedickten Milchsaft, — einem sehr wichtigen Arzneimittel, sind neben Mekonsäure und anderen Pflanzensäuren bisher folgende Alkaloïde nachgewiesen:

Alkaloïde des Opiums.

Morphin	$C_{34} H_{19} N O_6$
Codeïn	$C_{36} H_{21} N O_6$
Thebain	$C_{38} H_{21} N O_6$
Papaverin	$C_{40} H_{21} N O_6$
Narcotin	$C_{46} H_{25} N O_{14}$
Narceïn	$C_{46} H_{29} N O_{18}$

Andere weniger genau untersuchte Alkaloïde des Opiums, deren Zusammensetzung man zum Theil nicht kennt, oder deren Formeln wenigstens zweifelhaft erscheinen, sind: Opianin, Pseudomorphin und Porphyroxin.

Es ist sehr fraglich, ob alle diese Basen als constante Bestandtheile des Opiums anzusehen sind, oder ob sie nicht vielmehr gewissen Entwicklungsphasen und Bodenverhältnissen der Pflanze, oder vielleicht

auch bestimmten Zersetzungen und Uebergängen der constant vorkommenden Alkaloïde entsprechen.

Wir werden nur die wichtigeren Opiumalkaloïde näher besprechen.

M o r p h i n.

Syn. Morpium, Morphina.



Eigen-
schaften.

Das Morphin ist das wichtigste aller Opiumalkaloïde, da von ihm die Wirkung des Opiums abhängig ist, und es eines der wirksamsten und am häufigsten angewandten Arzneimittel darstellt.

Das Morphin krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen, schmeckt schwach bitter, und besitzt deutlich alkalische Reaction. Beim Erwärmen schmilzt es zuerst unter Verlust seines Krystallwassers, und wird in höherer Temperatur zersetzt. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich (1 Thl. bedarf 1000 Thle. Wasser zur Lösung), in Alkohol dagegen ist es viel leichter löslich. In Aether wenig. In Säuren löst es sich zu Salzen auf, und wird aus diesen Lösungen durch Ammoniak als weisses Pulver gefällt, ebenso durch andere Alkalien oder alkalische Erden. Im Ueberschuss der Letzteren aber ist der Niederschlag wieder löslich. Das Morphin wirkt rein narcotisch, und ist daher in grösseren Dosen ein heftiges tödtliches Gift. Weil seine Wirkung mit der des Opiums im Allgemeinen übereinstimmt, so wird es jetzt in der Medicin in vielen Fällen statt diesem angewendet.

Concentrirte Salpetersäure gibt mit Morphin eine anfangs rothe (Erkennungsmittel für Morphin), dann gelbe Färbung, Eisenoxydsalze geben damit eine ebenfalls charakteristische blaue Färbung.

Wird Morphin mit Natronkalk erhitzt, so entwickelt sich Methylamin.

Morphin-
salze.

Das Morphin bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Dieses Umstandes wegen, und da die Wirkungen der Morphinsalze denen des Morphins vollkommen gleichen, werden in der Medicin gewisse Morphinsalze vorzugsweise angewendet, und zwar namentlich das essigsäure und das salzsaure Morphin.

Salzsaures
Morphin.

Salzsaures Morphin: $C_{34} H_{19} N O_6, H Cl + 6 aq.$ Krystallisirt in feinen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Platinchlorid erzeugt in seinen Lösungen einen gelben Niederschlag von Morphin-Platinchlorid: $C_{34} H_{19} N O_6, H Cl. Pt Cl_2.$

Morphium
hydrochloricum.

Das salzsaure Morphin wird officinell als *Morpium hydrochloricum*, oder *Morphina hydrochlorica* bezeichnet.

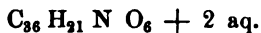
Essigsäures Morphin, das unter dem Namen *Morpium aceticum* wohl am häufigsten angewandte Präparat, bildet zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche kleine Nadeln oder ein weisses, sehr bitter schmeckendes Pulver.

Schwefelsaures Morphin krystallisirt mit 5 Aeq. Krystallwasser in seidenglänzenden Prismen.

Darstellung. Es gibt viele Methoden der Gewinnung des Morphins. Eine der zweckmässigsten ist folgende: Man erschöpft das Opium mit Wasser, setzt Kalkmilch im Ueberschuss zu, wodurch das anfänglich mit der Meconsäure und anderen Basen gefällte Morphin wieder gelöst wird, und setzt zu der concentrirten Lösung Salmiak, wodurch das Morphin gefällt wird, indem der Salmiak sich mit dem Kalk in Chlorealcium und freies Ammoniak umsetzt, in welchem das Morphin unlöslich ist. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt. Darstellung.

Das Morphin ist eine Nitrilbase, denn mit Jodäthyl gibt es das Jodür einer Ammoniumbase, aus dem durch Silberoxyd die Letztere: Aethylmorphiumoxydhydrat, abgeschieden wird.

C o d e i n.



Das Codein, welches im Opium in nur geringer Menge enthalten ist, ist wie obige Formel zeigt, dem Morphin homolog. Doch fehlt die grosse Uebereinstimmung der Eigenschaften, die wirklich homologen Verbindungen zukommt. Eigenschaften

Das Codein krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen des rhombischen Systems mit 2 Aeq. Krystallwasser. Es zeichnet sich vor den übrigen Opiumalkaloïden durch seine viel leichtere Löslichkeit in Wasser aus; es schmilzt bei 150° C., zersetzt sich in höherer Temperatur, reagirt alkalisch, und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Es scheint ebenfalls narcotisch zu wirken.

Die Codeinsalze sind neutral, krystallisirbar und in Wasser löslich.

Aehnlich dem Anilin, liefert das Codein mit Chlor, Brom, Cyan und Salpetersäure mehrfache Substitutionsproducte. Beim Erhitzen mit Natronkalk gibt es Methylamin und Trimethylamin.

Darstellung. Das Codein wird durch Ammoniak nicht gefällt, es bleibt daher bei der Darstellung des Morphins in der Lösung, aus der man Morphin und Narcotin durch Ammoniak abgeschieden hat. Die Lösung wird eingedampft, aus der concentrirten Lösung das Codein durch Kali gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, der das Codein aufnimmt und beim Verdunsten in Krystallen absetzt. Darstellung.

Auch das Codein scheint nach seinem, dem Morphin analogen Verhalten zu Jodäthyl eine Nitrilbase zu sein.

N a r c o t i n.



Das Narcotin krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, ist ohne Eigenschaften.

Geschmack und ohne Reaction auf Pflanzenfarben, in Wasser und Alkalien unlöslich, dagegen löslich in Alkohol und Aether. Bei 170° C. schmilzt es, wird aber in höherer Temperatur zersetzt. Die physiologischen Wirkungen des Narcotins sind nicht genügend constatirt, jedenfalls ist es weniger giftig, als das Morphin. Das Narcotin ist eine nur schwache Salzbasis, die mit Säuren krystallisirbare Salze bildet, die theilweise durch Wasser schon zersetzt werden. Sie schmecken bitter und werden aus ihren Auflösungen durch Kali und Kalk gefällt. Auch mit gewissen Metalloxyden verbindet sich das Narcotin, verhält sich daher gewissermassen wie ein Amid.

Darstellung.

Darstellung. Das Narcotin wird aus dem Opiumauszuge durch Ammoniak zugleich mit Morphin gefällt. Behandelt man diesen Niederschlag mit Aether, so löst dieser das Narcotin auf. Ein grosser Theil des Narcotins, welches im Opium enthalten ist, bleibt aber bei der Extraction desselben mit Wasser ungelöst zurück, und kann daraus durch salzsäurehaltiges Wasser ausgezogen werden. Aus dieser Lösung fällt man es durch kohlen-saures Natron aus.

Zersetzungsproducte.

Zersetzungsproducte des Narcotins. Das Narcotin gibt einige theoretisch sehr interessante Zersetzungsproducte. Behandelt man es mit Oxydationsmitteln, so spaltet es sich in eine starke Salzbasis: Cotarnin und einen stickstofffreien Körper, dessen Zusammensetzung nach der Stärke der Oxydation wechselt. Bei der ersten Einwirkung bildet sich Opianyl und Cotarnin:



Das Opianyl aber: $\text{C}_{20} \text{H}_{10} \text{O}_8$, geht durch weitere Oxydation über in Opiansäure: $\text{C}_{20} \text{H}_{10} \text{O}_{10}$, und diese in Hemipinsäure: $\text{C}_{20} \text{H}_{10} \text{O}_{12}$.

Cotarnin.

Cotarnin: $\text{C}_{26} \text{H}_{13} \text{N O}_6$, ist eine starke, in farblosen Prismen krystallisirende organische Base, die deutlich alkalisch reagirt, sehr bitter schmeckt, in kochendem Wasser leicht löslich ist, und sich mit Säuren zu wohl krystallisirten Salzen vereinigt. Das Platindoppelsalz erhält man auch unmittelbar durch Behandlung von Narcotin mit Platinchlorid.

Opianyl.

Opianyl (Meconin): $\text{C}_{20} \text{H}_{10} \text{O}_8$, stellt in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle dar, die bei 110° C. schmelzen. Das Opianyl ist ein indifferenten Körper, und wird mit Schwefelsäure erwärmt purpurfarben gelöst. Es findet sich fertig gebildet im Opium, und wurde früher Meconin genannt.

Opiansäure.

Opiansäure: $\text{C}_{20} \text{H}_{10} \text{O}_{10}$. Farblose kleine prismatische Krystalle von schwach bitterem Geschmack und saurer Reaction. Die Opiansäure schmilzt beim Erwärmen und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Mit Basen bildet sie neutrale krystallisirbare Salze, die 1 Aeq. Metall enthalten. Sie ist sonach einbasich. Mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure behandelt, geht die Opiansäure in

Hemipinsäure: $C_{20}H_{10}O_{12}$, über. Diese Säure krystallisirt in grossen geschoben vierseitigen Prismen, schmeckt schwach sauer, und ist sublimirbar. Sie ist schwer löslich, und verbindet sich mit Basen zu zwei Reihen von Salzen: neutralen mit 2 Aeq. und sauren mit 1 Aeq. Metall. Sie ist sonach zweibasisch. Von der Opiansäure sind mehrere Derivate gekannt, darunter das sogenannte Opiummon, ein amidartiger Körper, und die Sulfopiansäure. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cotarnin erhält man die

Hemipin-
säure.

Apophyllinsäure: $C_{16}H_7NO_8$, eine ebenfalls krystallisirbare Säure.

Apophyl-
linsäure.
Narco-
genin.

Narcogenin: $C_{36}H_{19}NO_{10}$, hat man eine organische Basis genannt, die man bei der Einwirkung von einer zur Umwandlung in Cotarnin unzureichenden Menge von Platinchlorid auf Narcotin in Gestalt eines Platindoppelsalzes erhält. Durch Ammoniak zerlegt sich diese Base in Narcotin und Cotarnin.

Von den übrigen Alkaloiden des Opiums ist zu bemerken, dass sie weniger genau studirt sind als die obigen, und auch kein praktisches Interesse bisher darbieten. Wir werden nur ganz kurz ihre allgemeinen Charaktere angeben:

Thebain: $C_{38}H_{31}NO_6$. Farblose Krystalle, alkalisch reagirend, von scharfem Geschmack, und wenig löslich in Wasser.

Narcein: $C_{46}H_{29}NO_{18}$. Farblose, kleine Prismen, von schwach bitterem Geschmack, leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Aether. Schon in kochendem Wasser schmelzbar.

Papaverin: $C_{40}H_{21}NO_8$. In Wasser unlösliche, farblose Prismen, gibt schön krystallisirte Salze, wird mit concentrirter Schwefelsäure blau und ist nicht giftig.

Opianin. Lange Prismen, unlöslich in Wasser. Schmeckt bitter und wirkt narkotisch. Starke Salzbase.

Porphyroxin. Feine Nadeln. Seine Lösung in Salzsäure wird beim Erhitzen roth.

Alkaloide der Cinchoneen.

In den Rinden verschiedener Cinchonaarten, die unter der generellen Bezeichnung Chinarinden in den Handel gebracht werden, und sehr wirksame Arzneimittel darstellen, kommen neben Chinasäure, Chinagerbsäure, Chinarothe, anorganischen Salzen u. dgl. sehr wichtige Alkaloide vor, nämlich:

Alkaloide
der Cin-
choneen.

Chinin $C_{40}H_{24}N_2O_4$

Cinchonin $C_{40}H_{24}N_2O_2$

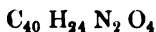
Chinidin $C_{36}H_{22}N_2O_2$

Aricin $C_{46}H_{26}N_2O_8$

Man nimmt an, dass in den gelben Rinden, besonders *China regia* das Chinin vorherrsche, in den grauen das Cinchonin, während in den rothen beide Basen etwa in gleicher Menge vorhanden wären. Die anderen Alkaloide scheinen auf einzelne Rinden beschränkt zu sein. Das wichtigste von allen diesen Alkaloiden ist das

C h i n i n.

Syn. Chininum, Chinina.



Eigen-
schaften.

Aus einer ätherischen Lösung krystallisirt das Chinin mit 6 Aeq. Krystallwasser in seideglänzenden Nadeln, aus seinen Lösungen in Säuren wird es aber als weisser käsiger Niederschlag gefällt, der zu einer weissen erdigen Masse eintrocknet.

In kaltem Wasser ist das Chinin sehr wenig löslich, auch in kochendem ist es ziemlich schwierig löslich, 1 Thl. Chinin bedarf nämlich 200 Thle. kochendes Wasser zur Auflösung, leichter löslich ist es übrigens in Kalkwasser und solchem, welches etwas Ammoniak oder Chlorkalium enthält. In Alkohol und Aether löst es sich leicht auf.

Das Chinin schmeckt intensiv und nachhaltig bitter, reagirt alkalisch, und schmilzt erhitzt zu einer harzartigen Masse bei etwa 120° C., in höherer Temperatur zersetzt es sich.

Ist ein
sehr wich-
tiges,
durch kein
anderes zu
ersetzen-
des Fieber-
mittel.

Das Chinin und namentlich seine Salze, gehören zu den wirksamsten und segensreichsten Arzneimitteln. Das Chinin wirkt nämlich mit grosser Sicherheit fiebertreibend, und dem Gehalte an diesem Alkaloide verdanken auch die Chinarinden ihren Ruf als Fiebermittel. Aus diesem Grunde werden letztere gegenwärtig, wo es sich um ein Fiebermittel handelt, selten mehr angewendet, da bei dem schwankenden Gehalte der Chinarinden der Arzt die Dosis an wirklichem Heilmittel, die er gibt, gar nicht kennt. Man wendet daher das Chinin lieber gleich selbst an, und zwar gewöhnlich in Form eines löslicheren Chininsalzes.

Chinin-
salze.

Das Chinin verbindet sich mit Säuren zu zwei Reihen von Salzen: neutralen und sauren. Die Meisten sind krystallisirbar, sie schmecken intensiv bitter, und werden ausser durch Alkalien, Platinchlorid und Gerbsäure, auch durch Oxalsäure gefällt. Die neutralen Salze sind in Wasser ziemlich schwierig löslich, die sauren reagiren sauer und sind leicht löslich.

Reaction
auf Chinin.

Setzt man zur Lösung eines Chininsalzes Chlorwasser, und hierauf sogleich kaustisches Ammoniak, so färbt sie sich schön grasgrün. Man benutzt dieses Verhalten zur Erkennung des Chinins, da es sehr charakteristisch und in hohem Grade empfindlich ist.

Schwefel-
saurer
Chinin.

Schwefelsaures Chinin, neutrales: $\text{C}_{40} \text{H}_{24} \text{N}_2 \text{O}_4 \cdot \text{HO}, \text{SO}_3$
+ 7 aq. Dieses Salz ist das in der Medicin als *febrifugum* am häufigsten gebrauchte Chininpräparat. Es krystallisirt in langen glänzenden

Nadeln, die an der Luft bald 5 Aeq. Krystallwasser verlieren, und zu einem weissen Pulver zerfallen. In reinem Wasser ist es schwierig, in angesäuertem leicht löslich, ebenso in Alkohol. Es schmeckt intensiv bitter.

Schwefelsaures Chinin, saures: $C_{40}H_{24}N_2O_4, 2SO_3, HO$, ist ebenfalls krystallisirbar. Längere Zeit bei $100^\circ C$. getrocknet, leuchtet es im Dunkeln. Es ist leicht löslich, und seine Lösung zeigt die Erscheinung der Fluorescenz (schillert blau).

Salzsaures Chinin, neutrales: $C_{40}H_{24}N_2O_4, HCl$, krystallisirt in seideglänzenden, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln. Auch dieses Salz wird in der Medicin viel verordnet. Von Salzen mit organischen Säuren ist das baldriansaure Chinin ärztlich angewendet.

Salzsaures
Chinin.

Versetzt man die Lösung von schwefelsaurem Chinin mit Essigsäure und alkoholischer Jodtinctur, so scheiden sich alsbald Krystalle einer ebensowohl durch ihre Zusammensetzung wie durch ihr optisches Verhalten merkwürdigen Verbindung: des

Schwefelsauren Jodchinins: $C_{40}H_{24}N_2O_4, J_2 \cdot 2SO_3, HO$ + 10 aq. aus. Dasselbe krystallisirt in grossen dünnen Platten, welche das Licht wie Turmalin polarisiren. Im reflectirten Lichte erscheinen sie grün metallglänzend, wie die Flügeldecken der Canthariden, im durchfallenden fast farblos. Legt man zwei Platten so aufeinander, dass sich ihre Längsrichtungen im rechten Winkel schneiden, so lassen sie kein Licht mehr durch.

Schwefel
saures
Jodchinn.

Darstellung des Chinins. Das Chinin ist am reichlichsten in der Königschinarinde: *China regia* von *China Calisaya*, enthalten, und wird daraus gewonnen, indem man die Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpft, aus der Lösung durch kohlenensaures Natron oder Magnesia die Basen ausfällt, und aus dem Niederschlage das Chinin durch Aether auszieht. Das schwefelsaure Chinin erhält man im Grossen, indem man die Chinarinden mit salzsäurehaltigem Wasser erschöpft, die Lösung durch kohlenensaures Natron füllt, und den Niederschlag mit kochendem Alkohol behandelt. Man neutralisirt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, und erhält beim Verdunsten schwefelsaures Chinin krystallisirt, während schwefelsaures Cinchonin in der Mutterlauge bleibt.

Darstel-
lung.

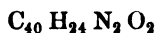
Das Chinin ist ebenfalls eine Nitrilbase, denn es gibt mit Jodmethyl und Jodäthyl nichtflüchtige stark alkalische Ammoniumbasen.

Chinoïdin. Unter dieser Bezeichnung wird ein Fiebermittel angewendet, welches man in den Chininfabriken durch Fällung der Mutterlauge des Chinins mit Alkalien als harzartigen, braunen, intensiv bitteren Niederschlag erhält. Das Chinoïdin ist im Wesentlichen Chinin, verunreinigt durch gewisse harzartige Stoffe, und es kann daraus wieder krystallisirbares Chinin gewonnen werden. Dasselbe unterscheidet sich aber von dem gewöhnlichen dadurch, dass seine Lösungen den polarisirten

Chinoïdin

Lichtstrahl nach rechts ablenken, während das gewöhnliche Chinin lävo-gyr ist, ferner durch den Krystallwassergehalt seiner Salze.

C i n c h o n i n .

Eigen-
schaften.

Das Cinchonin krystallisirt in kleinen vierseitigen Prismen, die intensiv bitter schmecken, in kochendem Wasser schwer, in Alkohol leichter, aber gar nicht in Aether löslich sind. Die Lösungen reagiren alkalisch. Bei 165°C. schmilzt das Cinchonin, und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es wirkt weniger fiebertreibend als das Chinin, gleicht ihm aber in seinem übrigen Verhalten sehr. Mit Kalihydrat erhitzt, liefert es wie auch das Chinin Chinolin und homologe Basen, es bildet mit Säuren zwei Reihen von Salzen, die denen des Chinins gleichen, aber leichter löslich sind als diese. Das neutrale schwefelsaure Cinchonin bildet grosse perlmutterglänzende Krystalle.

Darstel-
lung.

Darstellung. Am reichsten an Cinchonin sind die grauen Chinarinden (*China Loza*, *China Huanyco*). Die Darstellung des Cinchonins, resp. die Trennung desselben von Chinin ist beim Chinin angegeben. Sie beruht auf der leichteren Krystallisirbarkeit des schwefelsauren Chinins, oder auf der Löslichkeit des Chinins in Aether.

Auch das Cinchonin ist eine Nitrilbase.

Mit Chlor und Brom gibt es mehrere Substitutionsderivate.

C h i n i d i n .

Eigen-
schaften.

Diese Basis findet sich vorzüglich in einigen im Handel vorkommenden Chinarinden, die unter dem Namen *China Bogota* und *China Maracaibo* bekannt und der *China Huamalies* ähnlich sind.

Das Chiuidin krystallisirt in grossen glasglänzenden Prismen, die in Aether sehr schwer, in Alkohol aber leicht löslich sind, beim Erhitzen schmelzen, und sich in höherer Temperatur zersetzen.

Die Chinidinsalze unterscheiden sich von den Chininsalzen hauptsächlich dadurch, dass sie in Wasser leichter löslich sind.

Das Chinidin wird im Grossen in den Chininfabriken dargestellt und dem Chinin nicht selten beigemischt. Ueber seine arzneilichen Wirkungen scheinen keine Erfahrungen vorzuliegen.

Cinchoni-
cin.

Wenn man Chinidin oder auch wohl Cinchonin längere Zeit mit Schwefelsäure erwärmt, so verwandeln sich diese Basen in eine dem Cinchonin isomere harzartige amorphe Base, die man Cinchonicin genannt hat.

A r i c i n.



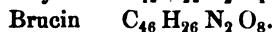
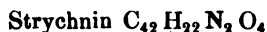
Diese Base kommt in der Cusco- und Jaën-China vor und krystallisirt in langen Prismen, die in Alkohol leicht, in Aether schwierig und in Wasser beinahe gar nicht löslich sind. Das Aricin schmeckt schwach bitter, reagirt alkalisch und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Eigen-
schaften.

Concentrirte Salpetersäure löst das Aricin mit charakteristisch grüner Farbe. Die Salze des Aricins sind leicht löslich und meist krystallisirbar. Durch Alkalien werden sie gefällt.

Die Darstellung des Aricins ist der der übrigen Basen analog.

Alkaloïde der Strychneen.

In den Früchten und auch anderen Theilen der Strychnosarten (Familie Apocynae), namentlich in den Samen und der Rinde von *Strychnos nux vomica*, in *Strychnos Tieuté* und *Strychnos Ignatii*, ferner in dem Holze von *Strychnos colubrina* sind zwei sehr giftige Alkaloïde enthalten, nämlich: Alkaloïde
der
Strych-
neen.



S t r y c h n i n.

Strychninum, Strychnina.



Das Strychnin ist vorzugsweise in den sogenannten Brechnüssen: *Nux vomica*, oder Krähenaugen enthalten: den in den Früchten des Krähenaugenbaums (*Strychnos nux vomica*) liegenden platten Samen, die bekanntlich sehr giftig sind und auch als Arzneimittel gebraucht werden. Der in den Wäldern Java's vorkommende Strauch: *Upas Tieuté*, aus welchem die Eingeborenen ein furchtbares Pfeilgift zur Vergiftung ihrer Waffen bereiten, das unter dem Namen *Upas Tieuté* bekannt ist, enthält ebenfalls Strychnin, ebenso ist in den Samen von *Strychnos Ignatii*, eines Schlingstrauches der Philippinen, die unter dem Namen Ignatiusbohnen (*fabae St. Ignatii*) bekannt sind, Strychnin enthalten und zwar reichlicher als in den übrigen Strychneen. Vorkom-
men.

Das Strychnin krystallisirt in farblosen vierseitigen Säulen, die einen ausserordentlich bitteren Geschmack besitzen und in Wasser und wasserfreiem Alkohol kaum löslich sind, in kochendem wasserhaltigen Alkohol sich dagegen auflösen, beim Erkalten der Lösungen aber wieder herausfallen. Die Lösungen reagiren alkalisch und lenken den polarisirten Licht-

strahl nach links ab. Beim Erhitzen zersetzt sich das Strychnin ohne zu schmelzen. Das Strychnin ist eines der furchtbarsten Gifte, mit einer besonderen Beziehung zum motorischen Theil des Nervensystems. Schon sehr kleine Mengen genügen, um bei Thieren heftige tetanische Krämpfe hervorzurufen, und wenige Grane tödten Menschen unter den Erscheinungen des Starrkrampfs. In Minimaldosen findet es aber als Arzneimittel bei Nervenlähmungen u. s. w. Anwendung.

Furchtbar
giftig, und
ruft Tetanus
hervor.

Strychnin-
salze.

Mit Säuren verbindet sich das Strychnin zu krystallisirbaren Salzen, die leichter löslich sind als das reine Strychnin, so wie dieses höchst bitter schmecken und selbem an giftigen Wirkungen nicht nachstehen. Schwefelcyanwasserstoff scheidet aus ihren Lösungen schwefelcyanwasserstoffsaures Strychnin in sternförmig gruppirten Krystallen ab.

Von den Strychninsalzen werden folgende ärztlich angewendet:

Salpeter-
saures
Strychnin.

Salpetersaures Strychnin: $C_{42}H_{22}N_2O_4, NO_3, HO$. Krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Nadeln, verpufft beim Erhitzen schwach, und ist in Wasser und Weingeist löslich. Es ist das am häufigsten ärztlich angewendete Strychninsalz.

Schwefel-
saures
Strychnin

Schwefelsaures Strychnin: $2 C_{42}H_{22}N_2O_4, 2 SO_3, HO + 14 aq$. stellt kleine, in kaltem Wasser lösliche Prismen dar.

Salzsaures
Strychnin

Salzsaures Strychnin: $C_{42}H_{22}N_2O_4, HCl + 3 aq$. In Wasser leicht lösliche Krystallwarzen. Platinchlorid fällt aus der Lösung Strychnin-Platinchlorid: $C_{42}H_{22}N_2O_4, HCl. PtCl_2$.

Essigsaures
Strychnin.

Essigsaures Strychnin ist ein sehr leicht lösliches Salz.

Erken-
nung des
Strych-
nins.

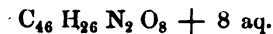
Das Strychnin lässt sich durch zwei sehr charakteristische Reactionen erkennen, auch wenn nur sehr geringe Mengen desselben vorhanden sind. Fügt man nämlich zu reinem Strychnin etwas chromsaures Kali und dann etwas concentrirte Schwefelsäure, so tritt eine schön violettblaue Färbung ein, die allmählich in Roth übergeht. Durch Bleisuperoxyd und concentrirte Schwefelsäure, die eine Spur von Salpetersäure enthält, tritt eine intensive dunkelblaue Färbung ein, die alsbald in violettroth übergeht. Auch mit Strychninsalzen treten beide Reactionen ein.

Das Strychnin ist nach seinem Verhalten zu den Jodverbindungen der Alkoholradicale eine Nitrilbase.

Darstel-
lung.

Darstellung. Man stellt das Strychnin gewöhnlich aus den Krähenaugen dar. Dieselben werden gepulvert mit kochendem Wasser erschöpft, die Lösung zur Syrupsdicke abgedampft und mit Kalkhydrat vermischt. Der Niederschlag, welcher Strychnin und Brucin enthält, wird mit Alkohol ausgekocht und die Lösung verdampft, wobei das Strychnin zuerst auskrystallisirt.

B r u c i n .



Das Brucin ist steter Begleiter des Strychnins, findet sich aber beson-

ders reichlich, und nach Einigen ohne Strychnin in der falschen Angusturarinde.

Das Brucin krystallisirt mit 8 Aeq. Krystallwasser in farblosen vierseitigen Prismen, die in Wasser wenig, nicht in Aether, aber leicht in Alkohol löslich sind. Das Brucin zersetzt sich beim Erhitzen, nachdem es sein Krystallwasser verloren hat, es schmeckt intensiv bitter und wirkt auf den thierischen Organismus ähnlich wie Strychnin, nur minder heftig. Seine Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Durch Salpetersäure wird es charakteristisch roth gefärbt, eine Eigenschaft, die dem Strychnin abgeht. Um zu sehen, ob Strychnin Brucin beigemischt enthält, hat man daher nur mit Salpetersäure zu behandeln. Bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure entwickelt sich dabei Salpetrigsäure-Methyläther, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine schwache Nitrobase: $C_{40}H_{22}(NO_4)_2O_{10}$: Cacotelin, in gelben Krystallen aus, während die Lösung Oxalsäure enthält. Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert das Brucin Methylalkohol.

Die Salze des Brucins sind krystallisirbar und denen des Strychnins sehr ähnlich, nur löslicher.

Darstellung. In der Mutterlauge, aus der bei der Darstellung des Strychnins dieses auskrystallisirt ist, bleibt noch Brucin und ein Theil des Strychnins. Man neutralisirt mit sehr verdünnter Salpetersäure, und lässt die Salze auskrystallisiren, wobei ebenfalls wieder zuerst das salpetersaure Strychnin krystallisirt, während das salpetersaure Brucin in der Mutterlauge bleibt. Man löst das salpetersaure Brucin in Wasser und fällt das Brucin durch Ammoniak aus.

Alkaloide der Solaneen.

Es gehören hieher im Allgemeinen: Nicotin, Atropin, Hyoscyamin und, wie man früher glaubte, auch Solanin. Seitdem aber Solanin als ein Glucosid erkannt ist, fällt es hier weg. Da nun das Nicotin zu den flüchtigen und sauerstofffreien Alkaloiden gehört, die bereits abgehandelt sind, so handeln wir hier nur zwei ab, nämlich:

Atropin: $C_{34}H_{23}NO_6$

Hyoscyamin ?

A t r o p i n.

Atropinum, Atropina.

$C_{34}H_{23}NO_6$

Das Atropin ist in allen Theilen von *Atropa Belladonna* und *Datura Stramonium* enthalten, welche beide Pflanzen, namentlich aber der Saft sehr giftig sind und als Arzneimittel mehrfach angewandt werden.

Eigen-
schaften.

Das Atropin krystallisirt in feinen weissen Prismen, schmeckt unangenehm bitter und scharf, und ist in Wasser und Alkohol löslich. Beim Erwärmen schmilzt es und zersetzt sich in höherer Temperatur. In Auflösung, auch seiner Salze, ist das Atropin leicht zersetzbar, unter Bildung von Ammoniak.

Das Atropin ist ein heftiges Gift, und bewirkt in kleinster Menge schon Erweiterung der Pupille, wenn es in die Augen gebracht wird.

Die Salze des Atropins sind leicht löslich und nur schwierig krystallisirbar. Sie wirken so wie das reine Atropin.

Das Atropin ist ein mehrfach angewandtes Arzneimittel.

Darstel-
lung.

Darstellung. Sie ist eine ähnliche wie die der übrigen nichtflüchtigen Alkaloïde. Die zu Anfang der Blüthezeit gesammelte Tollkirsche wird ausgepresst, das Albumin des Saftes durch Aufkochen coagulirt und das Filtrat, bis auf ein geringes Volumen eingedampft, mit Kalilauge und Chloroform geschüttelt. Hiebei nimmt das Chloroform das Atropin auf, und lässt es nach dem Abdestilliren des Ersteren zurück. Durch Binden an Schwefelsäure, Fälln aus der Lösung durch kohlen-saures Kali, und Umkrystallisiren aus Weingeist wird es rein erhalten.

Das früher unter dem Namen Daturin bekannte, aus Stechapfel dargestellte Alkaloïd ist mit Atropin identisch.

H y o s c y a m i n.

Formel unbekannt.

Vorkom-
men und
Eigen-
schaften.

Es kommt im Bilsenkraut: *Hyoscyamus niger*, und anderen Hyoscyamusarten vor, und zwar in Kraut und Samen, die als giftig bekannt sind.

Das Hyoscyamin krystallisirt in feinen seideglänzenden Prismen, die im reinen Zustande geruchlos sind, aber noch unrein, den widrigen betäubenden Geruch der Pflanze besitzen. Das Hyoscyamin schmeckt widrig scharf, ist in Wasser ziemlich löslich, leicht in Alkohol und Aether. reagirt alkalisch, und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Auch beim Kochen mit Wasser verflüchtigt sich ein Theil. In Berührung mit Alkalien wird es sehr rasch zersetzt. Seine Salze sind krystallisirbar.

Sehr gif-
tig und
Erweite-
rung der
Pupille be-
wirkend.

Auch das Hyoscyamin ist höchst giftig, und bewirkt äusserlich applicirt, anhaltende Erweiterung der Pupille. Man stellt es in ähnlicher Weise wie das Atropin dar.

Alkaloïde der Ranunculaceen und Colchiceen.

Alkaloïde
der Ra-
nuncula-
ceen und
Colchi-
ceen.

Diese sind gewöhnlich sehr scharf und bewirken heftige Entzündungen der Schleimhäute. Sie finden sich in verschiedenen Theilen der hieher gehörigen Pflanzen, namentlich aber in den Wurzeln und Samen. Es gehören hieher:

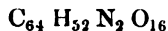
Veratrin: $C_{64} H_{52} N_2 O_{16}$ Jervin: $C_{60} H_{46} N_2 O_6$ Delphinin: $C_{54} H_{32} N_2 O_4$

Colchicin ?

Aconitin ?

Der Name dieser Alkaloide deutet vielfach schon ihr Vorkommen an.

V e r a t r i n .

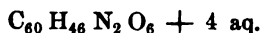


Dieses Alkaloid kommt im Sabadillsamen (*Veratrum Sabadilla*) und in der weissen Niesswurzel (*Veratrum album*) vor. Eigen-
schaften

Das Veratrin krystallisirt in farblosen kleinen, an der Luft verwitternden Prismen, die unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether sind. Es schmeckt scharf, ist sehr giftig, und erregt in sehr geringer Menge als Staub und in Auflösung heftiges Niesen. In der Wärme schmilzt es leicht zu einer harzartigen Masse, und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit Schwefelsäure wird es gelb, roth, und zuletzt violett. Seine Salze sind noch wenig gekannt.

Die Darstellung dieser Base ist ähnlich der der vorhergehenden.

J e r v i n .



Ist zugleich mit Veratrin in der weissen Niesswurzel enthalten, und krystallisirt in farblosen, in Wasser kaum löslichen, in Alkohol löslichen, beim Erhitzen schmelzenden, in höherer Temperatur sich zersetzenden Prismen. Seine Salze sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol.

D e l p h i n i n .



Kommt in den Samen von *Delphinium Staphisagria* (scharfer Rittersporn), die unter dem Namen Stephanskörner oder Lausekörner bekannt sind, und zur Vertreibung des Kopfungeziefers angewendet werden, vor. Eigen-
schaften

Das Delphinin ist ein amorpher, gelblicher, harziger Körper, der sich zu einem weissen Pulver zerreiben lässt, in Wasser kaum, aber in Alkohol und Aether löslich ist und unerträglich scharf schmeckt.

Das Delphinin reagirt alkalisch, und bildet mit Säuren Salze, die schwierig oder nicht krystallisiren. Seine Darstellung ist die der nichtflüchtigen Alkaloide überhaupt.

C o l c h i c i n .

Vorkom-
men und
Eigen-
schaften.

Dieses Alkaloid, dessen Zusammensetzung noch nicht festgestellt ist, kommt in allen Theilen der Herbstzeitlose, *Colchicum autumnale*, vor.

Farblose Prismen, ohne Geruch und von sehr bitterem kratzend scharfem Geschmack. In Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich. Concentrirte Salpetersäure färbt es blau, hernach grüngelb. Das Colchicin reagirt alkalisch und bildet mit Säuren krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze. In kleiner Dosis schon bewirkt es Erbrechen und Diarrhöe und ist sehr giftig. Es ist wahrscheinlich der wirksame Stoff in den officinellen Präparaten: *Vinum Colchici radidis* und *Vinum Colchici seminis* (hauptsächlich bei Gicht und Rheumatismus angewandt).

A c o n i t i n .

Vorkom-
men und
Eigen-
schaften.

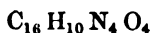
Auch die Zusammensetzung dieses Alkaloids ist noch nicht festgestellt. Es findet sich in mehreren Aconitumarten, insbesondere im Kraut und Samen von *Aconitum Napellus*, einer in unseren Alpen gedeihenden Giftpflanze (blauer Sturmhut).

Es stellt eine körnig krystallinische oder amorphe Masse dar, die ein harzartiges Ansehen besitzt, reagirt stark alkalisch, schmeckt bitter-scharf, schmilzt schon bei 80° C. und ist in kochendem Wasser und in Alkohol löslich. Es soll Erweiterung der Pupille veranlassen, und wirkt innerlich giftig. Mit Säuren bildet es wie es scheint, unkrystallisirbare Salze. In neuerer Zeit ist es als Heilmittel empfohlen und angewendet.

In ihrem Vorkommen bis jetzt noch vereinzelt stehende Alkaloide.

C a f f e i n .

Syn. Thein, Guaranin.



Vereinzelt
stehende
Alkaloide.
Vorkom-
men und
Eigen-
schaften.

Dieses Alkaloid findet sich zunächst in den Kaffeebohnen, man hat es aber ausserdem im Thee (in den Blättern des Theestrauchs), in den Blättern von *Ilex paraguayensis* (Paraguay-Thee) und in den Früchten von *Paullinia sorbilis*, (Guarana) nachgewiesen. Der Thee enthält bis zu 6 Proc., der Kaffee nur 1/2 Proc. davon.

Das Caffein krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln, die bei 177° C. schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Es schmeckt schwach bitter, ist in kaltem Wasser schwer löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Seine basischen Eigenschaften sind nur schwach

ausgesprochen, und es bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, die aber schon durch Wasser zersetzt werden.

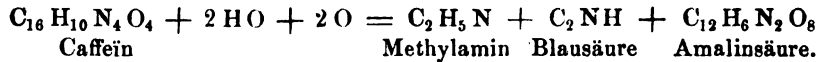
Wird das Caffein mit Kalihydrat erhitzt, so liefert es Methylamin.

Das Caffein bewirkt in grösserer Dose erhöhte Herzthätigkeit, Congestionen, Schlaflosigkeit, Zittern und Erscheinungen allgemeiner Nerven-^{Physiologische Wirkungen des Caffeins.} aufregung. Es hat daher an den bekannten Wirkungen des Thee's und Kaffee's wesentlichen Antheil. Zugleich verlangsamt es aber den Stoffwechsel, und daher kommt es, dass Kaffee und Thee ihren Wirkungen nach als indirecte Nahrungsmittel angesehen werden können.

Das in Brasilien aus der *Paullinia sorbilis* bereitete Arzneimittel Guarana verdankt, wie es scheint, auch dem Caffein seine Wirksamkeit.

Darstellung. Man erhält das Caffein aus dem Thee, indem man den wässerigen Auszug desselben mit basisch-essigsauerm Bleioxyd fällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, und das Caffein krystallisiren lässt. Auch durch Sublimation eines Theeextractes in einem Sublimationsapparate lässt es sich gewinnen. ^{Darstellung}

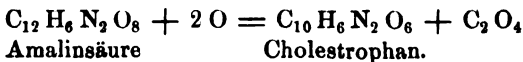
Wichtigere Zersetzungsproducte des Caffeins. Behandelt man das Caffein mit Chlor oder mit Salpetersäure, sohin mit Oxydationsmitteln, so wird es unter Bildung von Methylamin und Cyanwasserstoffsäure, welche Letztere durch das Chlor sogleich eine weitere Veränderung erleidet, in Amalinsäure verwandelt:



Amalinsäure: $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_8$. Farblose, in Wasser schwer, in Alkohol unlösliche Krystalle, die durch Alkalien veilchenblau, durch Ammoniak bei Gegenwart von Luft violett gefärbt werden. ^{Amalinsäure.}

Die Verbindung mit Ammoniak löst sich in Wasser mit der Farbe des Murexids auf, und gibt beim Verdunsten zinnberrothe Prismen. Auf der Haut erzeugt die Amalinsäure wie das Alloxantin rothe Flecke. Durch längere Einwirkung von Chlor geht die Amalinsäure in

Cholestrophan: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6$, über, einen dem Cholestearin ähnlichen, in breiten silberglänzenden Blättern krystallisirenden sublimirbaren Körper. Die Bildung des Cholestrophans aus Amalinsäure erfolgt nach der Formelgleichung: ^{Cholestrophan.}



Es ist nicht uninteressant, dass die Zersetzungsproducte des Caffeins mit denen der Harnsäure eine nicht zu verkennende Aehnlichkeit zeigen.

Praktische Bemerkungen über Thee und Kaffee.

Thee.

Mit diesem Namen bezeichnet man im Allgemeinen einen heissen ^{Thee.}

Aufguss verschiedener, zum Theil heilkräftiger Pflanzen (Fliederthee, Chamillenthee u. s. w.), im engeren Sinne aber versteht man darunter jenes den Culturvölkern unentbehrlich gewordene Genussmittel, welches einen heissen Aufguss der Blätter von *Thea viridis* und *Thea Chinensis* darstellt, zwei Arten desselben staudenartigen Gewächses, des namentlich in China cultivirten Theestrauchs. Im Handel unterscheidet man zwei Arten des Thees, grünen und schwarzen.

Die Bestandtheile der Theeblätter sind: ein eigenthümliches ätherisches Oel (das Arom bedingend), Caffein, ein käsestoffähnliches Albuminat, Gerbsäure (in bedeutender Menge) und die allgemeinen Pflanzenbestandtheile. Von diesen Bestandtheilen gehen in den heissen Aufguss, den Thee, vorzugsweise ätherisches Oel, Gerbsäure und Caffein über, und von ihnen sind auch die Wirkungen dieses Getränkes abhängig. Ein ähnliches Getränk wie der chinesische Thee ist der Paraguay-Thee, aus den Blättern einer Setchpalme, *Ilex paraguayensis*, gewonnen, und in einem Theile Südamerika's, Chile, Peru, la Plata etc. sehr allgemein gebraucht. Man genießt ihn wie den chinesischen Thee. Unter dem Namen Ziegelthee benutzen endlich gewisse nomadische Völkerschaften des mittleren Asiens den Thee in Substanz, mit Blutwasser des Ochsen oder Schafes zu Kuchen geformt als Nahrungsmittel. In diesem Ziegelthee ist das eigentlich Nährende der käsestoffähnliche Bestandtheil des Thees, der durch Auskochen mit Salzwasser, Asche und Wasser u. dgl. von den Nomaden instinctmässig in Lösung gebracht wird.

Paraguay-Thee.

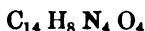
K a f f e e .

Kaffee.

Die Samen von *Coffea arabica*, die Kaffeebohnen, liefern das Material für die Bereitung des Kaffees. Die Bestandtheile der Kaffeebohnen sind ausser den allgemeinen Pflanzenstoffen, Caffein, Kaffeegerbsäure, Fett, Legumin und Zucker. Durch die Operation des Röstens werden aromatische brenzliche Producte erzeugt, die noch nicht näher studirt sind, aber zu den Eigenschaften und Wirkungen des Kaffees wesentlich beitragen.

Die Wirkungen des Kaffees auf den thierischen Organismus sind denen des Thees analog. Es ist bemerkenswerth, dass in beiden das Caffein von einer Gerbsäure, und von einem eiweissartigen Körper begleitet wird, und dass auch im Paraguay-Thee das Caffein die Hauptrolle spielt, so dass also der Volksinstinct in allen Theilen der Welt nach Genussmitteln griff, die bei aller sonstigen Verschiedenheit dieselben wirksamen Bestandtheile enthalten. Was für eine Bedeutung das Caffein für den Organismus hat, ausser diejenige, den Stoffwechsel zu verlangsamem, und dadurch indirect zum Nahrungsmittel zu werden, ist vorläufig noch unaufgeklärt.

T h e o b r o m i n .



Dieses Alkaloïd ist in den Cacaobohnen, den Samen des Cacao- oder Chocobadaums: *Theobroma Cacao*, enthalten. Wie obige Formel zeigt, ist es dem Caffeïn homolog, und zeigt auch grosse Uebereinstimmung der Eigenschaften.

Vorkommen und Eigenschaften

Das Theobromin ist ein weisses krystallinisches Pulver von schwach bitterem Geschmack, wenig löslich in Wasser, kaum in Alkohol und Aether, und zum Theil unzersetzt sublimirbar. Es ist eine schwache Salzbase, und liefert krystallisirbare aber leicht zersetzbare Salze. Seine Zersetzungsproducte sind denen des Caffeïns ähnlich.

Die Darstellung des Theobromins ist der des Caffeïns entsprechend.

Die Cacaobohnen werden, wie bekannt, zur Bereitung der Chocobade angewendet, die durch Rösten, Entschälen und Zerreiben der entschälten Bohnen in einem erwärmten Reibapparat (Chocobademmaschine), und Versetzen mit Zucker und Gewürzen dargestellt wird. Dabei bildet das Mehl der Samen mit dem flüssig gewordenen, bei 40° C. schmelzendem Fett einen Brei, der in Formen zu Tafeln erstarrt. Die Cacaobohnen enthalten nämlich ausser Theobromin an 40 — 50 Proc. eines milde schmeckenden Fettes: Cacaobutter, ausserdem Gerbsäure, viel Legumin und etwas Stärkmehl.

Chocobade

B e r b e r i n .



Dieses schwache Alkaloïd ist in der Wurzel von *Berberis vulgaris*, in der Columbowurzel (*Cocculus palmatus*), und in *Menispermum fenestratum* enthalten.

Es krystallisirt mit 12 Aeq. Krystallwasser in lebhaft gelben Nadeln, schmilzt bei 120° C., und wird bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Es löst sich in Wasser, und bildet mit Säuren gelbgefärbte Salze, die leicht krystallisiren.

P i p e r i n .



Das Piperin ist in den verschiedenen Pfefferarten, namentlich *Piper nigrum et longum*, enthalten.

Eigenschaften und Vorkommen.

Das Piperin krystallisirt in farblosen, wohl ausgebildeten Prismen, ist geruch- und geschmacklos (die bekannten Eigenschaften des Pfeffers sind also davon nicht abhängig), löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Es reagirt neutral, und verbindet sich überhaupt nur schwierig mit Säuren.

Wird Piperin mit Natronkalk erhitzt, so entweicht eine flüchtige organische Base: das Piperidin $C_{10}H_{11}N$, und im Rückstand bleibt eine harzartige stickstoffhaltige Säure.

Man erhält das Piperin durch Auskochen der Piperarten mit Alkohol, Eindampfen unter Zusatz von Kalk und abermaliges Auflösen in Weingeist.

Wir erwähnen ferner noch folgende Pflanzenbasen, von denen einige genau studirt sind, während dies bei anderen nicht der Fall und es möglich ist, dass sie bei genauerer Untersuchung ähnlich dem Solanin sich als Glucoside herausstellen werden:

Chelidonin, im Milchsaft von *Chelidonium majus* und in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis*.

Glaucin und Pikroglaucin, in *Glaucium luteum*.

Corydalin, in mehreren Corydalisarten.

Pelosin, in der Wurzel von *Cissampelos Pareira*.

Bebeerin, in der Rinde von *Nectandra Rodiaei*.

Harmalin und Harmin, im Samen von *Peganum Harmala*.

Jamaicin, in der Rinde von *Geoffroya jamaicensis*.

Surinamin, in der Rinde von *Geoffroya surinamensis*.

Pereirin, in der Rinde einer Cerberaart.

Sanguinarin, in der Wurzel von *Chelidonium majus*.

Emetin, in der Wurzel von *Cephaelis Ipecacuanha*.

Agrostemmin, in den Samen von *Agrostemma Githago*.

Menispermin, in den Kokkelskörnern (*Menispermum cocculus*).

b. Durch chemische Umsetzungen entstehende organische Basen unbekannter Constitution.

Wir handeln hier ab:

Pyridinbasen,

Chinolinbasen.

Piperidin,

Furfurin.

Die Pyridin-, Chinolinbasen und das Piperidin sind sauerstofffreie flüchtige Basen, das Furfurin ist sauerstoffhaltig und nicht flüchtig.

P y r i d i n b a s e n .

Pyridin-
basen.

Diese Basen finden sich im Steinkohlentheer und in dem durch trockene Destillation thierischer stickstoffhaltiger Stoffe erhaltenen sogenannten Thieröle: *Oleum Dippelii animale*.

Sie sind mit den Basen der Anilinreihe in der Zusammensetzung

vollkommen übereinstimmend, ihnen sonach isomer, wie aus nachstehender Parallele sich ergibt:

		Anilinreihe.
Pyridin	$C_{10} H_5 N$	unbekannt
Picolin	$C_{12} H_7 N$	Anilin
Lutidin	$C_{14} H_9 N$	Toluidin
Collidin	$C_{16} H_{11} N$	Xylidin
Parvolin	$C_{18} H_{13} N$	Cumidin

Alle diese Basen sind Nitrilbasen, wie ihr Verhalten gegen Jod-äthyl, mit dem sie die Jodüre von Ammoniumbasen geben, zeigt. Ihre Radicale sind aber noch unbekannt.

Man erhält diese Basen aus dem rectificirten Steinkohlentheer und dem Thieröl, indem man selbe mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, die saure Lösung bis zur Austreibung nicht basischer flüchtiger Stoffe kocht, und hierauf mit Kalihydrat destillirt, wobei die gemengten Basen übergehen; man befreit sie durch Schütteln mit Kalihydrat von Wasser, und trennt sie hierauf durch fractionirte Destillation. Zuerst destillirt Methylamin, Trimethylamin, Butylamin und Amylamin, hierauf folgen sich in nachstehender Ordnung die Basen:

Pyridin: $C_{10} H_5 N$.

Farblose, in jedem Verhältniss in Wasser lösliche, und bei $115^{\circ} C$. Pyridin, siedende Flüssigkeit, von stechendem Geruch. Bildet mit Säuren in Wasser leicht lösliche Salze.

Picolin: $C_{12} H_7 N$.

Diese mit Anilin isomere Base kommt zugleich mit diesem und Leu- Picolin. colin im Steinkohlentheer und Knochenöl vor.

• Es ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch und brennend bitterem Geschmack, die bei $133^{\circ} C$. siedet, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich verdunstet. Es löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Weingeist und Aether, reagirt alkalisch, und bildet mit Säuren schwierig krystallisirbare, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze. Chlorkalk färbt es nicht violett wie Anilin.

Lutidin: $C_{14} H_9 N$.

Bei $154^{\circ} C$. siedendes, leichtes, in Wasser wenig lösliches Oel, Lutidin. aromatisch riechend, und mit Säuren leicht lösliche Salze bildend.

Collidin: $C_{16} H_{11} N$.

Farbloses, bei $179^{\circ} C$. siedendes, in Wasser unlösliches Oel, von Collidin. alkalischer Reaction, leicht löslich in Alkohol und Aether, und mit Säuren zerfliessliche Salze bildend.

Parvolin: $C_{18}H_{13}N$.

Parvolin. Ist, noch nicht genau studirt, in den bei höherer Temperatur übergehenden Antheilen der obengenannten Oele enthalten.

C h i n o l i n b a s e n .

Chinolin-
basen.

Bei der Destillation von Chinin, Cinchonin, Strychnin und verschiedener anderer nichtflüchtiger Basen mit Kalihydrat erhält man als Destillat eine ölige Flüssigkeit von basischen Eigenschaften. Man hat sie früher für eine bestimmte Base gehalten, und Chinolin genannt, es hat sich aber später gezeigt, dass es ein Gemenge mehrerer Basen ist, worunter Picolin, Lutidin und Collidin, die bei der fractionirten Destillation zuerst übergehen; über $200^{\circ}C$. aber destilliren andere flüchtige Basen über, nämlich:

Leucolin: $C_{18}H_7N$.

Leucolin.

Bei $216^{\circ} - 221^{\circ}C$. siedende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, von 1,085 specif. Gewicht, mit Säuren meist leicht krystallisirende Salze bildend. Bei etwa $260^{\circ}C$. destillirt

Lepidin: $C_{30}H_9N$,

und bei $268^{\circ}C$.

Cryptidin: $C_{32}H_{11}N$.

Beides ölige Flüssigkeiten von basischen Eigenschaften.

P i p e r i d i n .

$C_{10}H_{11}N$

Das Piperidin, welches beim Erhitzen von Piperin mit Natronkalk gebildet wird, ist eine farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die bei $106^{\circ}C$. siedet. Es reagirt stark alkalisch, und gibt mit Basen neutrale, meist leicht krystallisirbare Salze. Das Piperidin ist eine Amidbase, denn mit Jodäthyl behandelt gibt es die flüchtige Base Aethylpiperidin: $C_{14}H_{18}N$, welche erst bei abermaliger Einwirkung von Jodäthyl sich in die nichtflüchtige Ammoniumbase Diäthyl-Piperidin: $C_{18}H_{21}NO_2$, übergeführt wird.

F u r f u r i n .

$C_{30}H_{12}N_2O_6$

Diese Base ist wegen ihrer sonderbaren Entstehung besonders interessant. Wenn man nämlich Weizenkleie mit schwefelsäurehaltigem Was-

ser destillirt, so geht mit dem Wasser ein Oel von eigenthümlichem Geruch über, das Furfurol: $C_{10}H_4O_4$.

Behandelt man dieses Oel mit Ammoniak, so verwandelt es sich in

Furfuramid: $C_{30}H_{12}N_2O_6$, farblose Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und vollkommen neutral. Kocht man sie mit Kalilauge, so gehen sie ohne Aenderung der Zusammensetzung in die starke Base Furfurin über.

Das Furfurin bildet farblose kleine Prismen, ist geschmack- und geruchlos, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei $100^{\circ}C.$, reagirt alkalisch und bildet mit Säuren leicht krystallisirbare Salze. Es scheint eine Nitrilbase zu sein.

Siebente Gruppe.

Albuminate. Eiweissartige Körper. Proteinstoffe.

Unter dem Namen Albuminate begreift man eine Gruppe stickstoffhaltiger Verbindungen, die im Thier- und Pflanzenreiche sehr allgemein verbreitet sind, und daselbst theils gelöst (in Wasser, theilweise unter Beihülfe von Salzen), theils ungelöst, und dann entweder histologisch organisirt, oder vollkommen amorph und aufgeschwemmt vorkommen.

Allgemeiner Charakter.

In Lösung gehören sie zu den wichtigsten Bestandtheilen der thierischen Nahrungssäfte (Blut, Chylus, Lymphe), im organisirten Zustande nehmen sie an der Bildung der meisten thierischen Gewebe unter der Form von Körnchen, Kernen, Zellen und Fasern Theil.

Alle bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, und zwar ist die procentische Zusammensetzung der einzelnen Albuminate eine ziemlich übereinstimmende. Bei ihrer Verbrennung bleibt stets etwas Asche zurück, welche hauptsächlich aus phosphorsaurem Kalk besteht.

Die Albuminate sind indifferente Verbindungen, d. h. sie besitzen weder einen sauren noch basischen Charakter, sie sind nichtflüchtig, und es ist zweifelhaft, ob sie krystallisirbar sind.

Die Albuminate erscheinen meist in zwei Modificationen: in einer löslichen und einer unlöslichen.

In der löslichen Modification finden sie sich in den Säften des Thier- und Pflanzenleibes, in der unlöslichen entweder organisirt oder amorph.

Die lösliche Modification geht zuweilen von selbst unter Mitwirkung der atmosphärischen Luft in die unlösliche über, oder sie kann in dieselbe künstlich durch Kochen, und Behandlung mit Säuren oder gewissen Fermenten übergeführt werden.

Albuminate sind meist in zwei Modificationen bekannt, einer löslichen und einer unlöslichen.

Die lösliche Modification, bei niederer Temperatur verdunstet stellt gelbliche, durchscheinende, dem arabischen Gummi äusserlich ähnliche Massen dar, die ohne Geruch und Geschmack, in Wasser löslich, aber in Alkohol und Aether unlöslich sind.

Die unlösliche Modification ist im frisch gefällten Zustande weiss, flockig, klumpig, geruch- und geschmacklos, und erscheint unter dem Mikroskop als ein amorphes körniges Gerinnsel. Im getrockneten und gereinigten Zustande stellt die unlösliche Modification gelblich hornartig durchscheinende, zu einem gelblichen Pulver zerreibliche, geruch- und geschmacklose, in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren unlösliche Massen dar.

Die wässrige Lösung der Albuminate wird durch die meisten Metalloxyde gefällt. Die Niederschläge sind Verbindungen der Albuminate mit den Oxyden, die gewöhnlich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder zum Theil löslich, und auch in überchüssigen Albuminaten nicht unlöslich sind. Wegen ihrer Eigenschaft, Metalloxyde aus ihren Auflösungen zu fällen, hat man Albumin und Albuminate überhaupt als Gegengifte bei Metallvergiftungen vorgeschlagen und angewendet, allein durch den soeben erörterten Umstand, dass diese Niederschläge nichts weniger als unlöslich sind, wird ihre Anwendbarkeit zu diesem Zwecke sehr beschränkt.

Die wässrige Lösung der Albuminate wird ferner durch Alkohol, Mineralsäuren, zuweilen auch durch Essigsäure, durch Gerbsäure gefällt und dreht die Polarisationssebene des Lichtes nach links.

Von kaustischen Alkalien werden dieselben sämmtlich zu gesättigten gelben Flüssigkeiten gelöst, wobei jedoch eine partielle Zersetzung stattfindet. Durch Säuren entstehen in den kalischen Lösungen Niederschläge: concentrirte Salzsäure löst sie mit violetter Farbe, concentrirte Essigsäure löst sie ebenfalls, in der essigsauren Lösung bewirken Ferrocyankalium und Ferridcyankalium Niederschläge. Concentrirte Salpetersäure färbt sie beim Erhitzen gelb (Xanthoproteinsäure), Jod bewirkt ebenfalls eine intensivgelbe Färbung (gutes Reagens unter dem Mikroskop), salpetersaures Quecksilberoxyd, welches salpetrige Säure enthält, bewirkt damit beim Erwärmen bis auf 100° C. eine charakteristisch rothe Färbung.

Mit Zucker und Schwefelsäure behandelt, färben sie sich schön purpurviolett.

Beim Erhitzen schmelzen sie, bräunen sich, blähen sich auf unter Ausstossung eines Geruchs nach verbranntem Horn, und hinterlassen eine grauweisse, Kalk und Phosphorsäure enthaltende Asche.

Bei der trockenen Destillation geben sie empyreumatische Oele (Dippels-Oel) und reichliche Mengen von kohlensaurem Ammoniak.

Mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt, geben die Albuminate zahlreiche Zersetzungsproducte, von denen folgende mit Sicherheit nachgewiesen sind:

Zer-
setzungs-
producte
der Albu-
minate.

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Benzoëssäure, die Aldehyde der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Benzoëssäure (Bittermandelöl).

Neben Ammoniak werden dabei ausserdem organische flüchtige Basen gebildet.

Durch Säuren, Alkalien und durch Fäulniss werden die Albuminate in ganz analoger Weise zersetzt.

Mit Schwefelsäure gekocht liefern sie Leucin und Homologen desselben, Tyrosin, Ammoniak, flüchtige Fettsäuren, worunter Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure, und wahrscheinlich auch Benzoëssäure oder Bernsteinsäure.

Durch Kalihydrat entstehen unter Entwicklung von Wasserstoffgas und reichlicher Mengen von Ammoniak dieselben Producte.

Durch die Fäulniss werden ebenfalls bedeutende Mengen flüchtiger Fettsäuren, Ammoniak und flüchtige organische Basen, Leucin, Tyrosin, und ein flüchtiger krystallisirbarer Körper von dem Geruch der Faeces erzeugt.

Salpetersäure bewirkt neben Zucker- und Kleesäure die Bildung eines gelben in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Stoffes, den man Xanthoproteinsäure genannt hat, durch Königswasser werden daraus mehrere Producte erzeugt, worunter zwei chlorhaltige: ein flüchtiger, Chlorazol, und ein nichtflüchtiger syrupartiger.

Die Albuminate sind eminent fäulnissfähige Körper; hiemit steht ihre Wirkung als Fermente, zu deren wirksamsten sie gehören, jedenfalls im Zusammenhange. Man glaubte früher aus den Albuminaten durch Kochen derselben mit Kalilauge den Schwefel, welchen sie enthalten, als Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali vollständig eliminiren zu können, und nannte den aus diesen gekochten kalischen Lösungen durch Essigsäure sich abscheidenden für schwefelfrei gehaltenen Körper Protein (von *πρωτεῖον*, ich nehme den ersten Platz ein), indem man ihn für das Radical sämmtlicher Albuminate ansah, und letztere als Verbindungen dieses Radicals mit Sauerstoff, Schwefel, Phosphor(?), Amid u. s. w. betrachtete. Daher der Name Proteinverbindungen für die Albuminate.

Die Albuminate sind sehr wirksame Fermente, und gehen leicht in Fäulniss über.

Proteintheorie.

Ein schwefelfreies Protein gibt es aber nicht, und es ist gegenwärtig die Theorie und so ziemlich auch die Bezeichnung verlassen.

Ueber die chemische Constitution der Albuminate lässt sich trotz zahlreicher Untersuchungen gegenwärtig kaum noch eine Vermuthung wagen. Da die Albuminate so sehr leicht zersetzbar sind, und alsbald in sehr tief eingreifender Weise zersetzt werden, so gelingt es nicht, aus den Zersetzungsproducten eine rationelle Formel der Albuminate zu construiren, denn es fehlen bei allen diesen Zersetzungen immer die Anfangsglieder, und die Producte sind secundäre. Auch das Aequivalent der Körper ist so hoch, dass selbst die Aufstellung einer empiri-

schen Formel Schwierigkeiten findet. Alles was aus den verschiedenen Zersetzungsproducten der Albuminate hervorgeht, ist die Thatsache, dass diese Zersetzungsproducte zum Theil auf ein Kohlehydrat, und zum Theil auf einen stickstoffhaltigen Paarling bezogen werden könnten, und es wäre daher möglich, dass sie als gepaarte Verbindungen eines Kohlehydrats mit einem stickstoffhaltigen und schwefelhaltigen Körper zu betrachten wären.

Physiologische Bedeutung.

Die Albuminate besitzen eine sehr hervorragende physiologische Bedeutung: einerseits als die Hauptbestandtheile aller Säfte und Gewebe des Thierkörpers und ein auch nie fehlender Bestandtheil des Pflanzenorganismus, und andererseits als wesentlicher Bestandtheil aller wirklichen Nahrungsmittel. Nahrungsstoffe, welche keine Albuminate enthalten, können einfach darum schon als vollkommene Nahrungsmittel nicht gelten, weil aus ihnen weder Blut noch Fleisch sich bilden kann, da der thierische Organismus die Albuminate nicht zu construiren vermag, sondern sie bereits fertig gebildet von aussen aufnehmen muss. Die pflanzenfressenden Thiere erhalten die für die Erneuerung ihres Fleisches und Blutes nöthigen Albuminate ebenfalls schon in ihrer Nahrung, da auch in den Pflanzen die Albuminate sehr verbreitet sind. Für die Theorie der Ernährung war der Nachweis, dass die Albuminate der Thier- und Pflanzenfresser nicht allein identisch sind, sondern dass auch in den Pflanzen Stoffe vorkommen, die in ihrer Zusammensetzung und den meisten ihrer Eigenschaften den thierischen Albuminaten genau parallel gehen, von grosser Wichtigkeit.

Eintheilung der Albuminate.

Die Albuminate lassen sich je nach den Momenten, durch die sie in die unlösliche Modification übergehen, in drei Hauptgruppen bringen:

1. Albuminate, die sich aus ihren Lösungen ohne Einwirkung von aussen, ausser der der Luft von selbst niederschlagen, sobald sie dem lebenden Organismus entzogen sind:

Die verschiedenen Arten des Faserstoffs oder Fibrins.

2. Albuminate, welche beim Erhitzen ihrer Lösungen auf 60° — 70°C. unlöslich werden, gerinnen:

Die verschiedenen Arten des Albumins.

3. Albuminate, welche nicht oder unvollständig durch Kochen, aber durch gewisse Fermente (Labmagen der Kälber) und durch organische Säuren aus ihren Auflösungen gefällt, und in die unlösliche Modification übergeführt werden: Casein und ähnliche Stoffe.

Da von einer Formel der Albuminate nicht die Rede sein kann, so geben wir in Nachstehendem eine schematische Zusammenstellung der aus den besten Analysen abgeleiteten mittleren procentischen Zusammensetzung der genauer studirten Albuminate: des Albumins aus Thieren und Pflanzen, des Fibrins, Syntonins und Klebers, des Thier- und Pflanzencaseins und des Globulins.

	Thieralbumin	Pflanzenalbumin	Thierfibrin	Syntonin	Procentische Zusammensetzung der Albuminate.
Kohlenstoff	53,5	53,4	52,6	54,1	
Wasserstoff	7,0	7,1	7,0	7,3	
Stickstoff	15,5	15,6	17,4	16,0	
Sauerstoff	22,4	23,0	21,8	21,5	
Schwefel	1,6	0,9	1,2	1,1	
	100,0	100,0	100,0	100,0	
	Kleber	Thiercasein	Pflanzen-casein	Globulin	
Kohlenstoff	53,4	58,6	50,5	54,5	
Wasserstoff	7,1	7,1	6,8	6,9	
Stickstoff	15,6	15,7	18,0	16,5	
Sauerstoff	22,8	22,6	24,2	20,9	
Schwefel	1,1	1,0	0,5	1,2	
	100,0	100,0	100,0	100,0	

Unter den Bestandtheilen einiger Albuminate, des Fibrins und Albumins, wurde früher auch Phosphor angegeben und sogar quantitativ bestimmt; es ist aber sehr zweifelhaft geworden, ob die Albuminate Phosphor als solchen enthalten.

A l b u m i n .

Syn. Eiweissstoff, Eiweiss.

In der löslichen Modification stellt das Albumin eine gelbliche durchsichtige Masse dar von allen den Eigenschaften, die den Albuminaten überhaupt zukommen. Auf Zusatz von Wasser quillt es zuerst auf und löst sich dann. Die Lösung reagirt alkalisch, und enthält eine gewisse Menge von freiem Alkali und anorganischen Salzen. Durch diesen Gehalt an Alkali scheint die Löslichkeit des Albumins bedingt zu sein, denn neutralisirt man die Lösung mit Essigsäure, und verdünnt stark mit Wasser, so fällt der grösste Theil des Albumins nieder, und löst sich nun in reinem Wasser nicht mehr auf. Wird eine Albuminlösung auf 75° C. erhitzt, so trübt sie sich zuerst, und bald darauf scheidet sich ein flockiges Coagulum von unlöslichem Albumin ab. Reagirte die Albuminlösung stark alkalisch, so erfolgt beim Erhitzen nicht selten nur eine unbedeutende Trübung. Setzt man aber vor dem Erhitzen so viel Essigsäure zu, dass das freie Alkali neutralisirt wird, so erfolgt die Ausscheidung des Albumins beim Kochen vollständiger und grobflockig. Wendet man dagegen mehr Essigsäure an, so tritt gar keine Gerinnung ein. Das durch Kochen entstandene Albumincoagulum, die unlösliche Modification des Albumins, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, und unlöslich in verdünnten Säuren in der Kälte. In der Wärme wird es von Essigsäure und Salzsäure, von Letzterer mit rothblauer Farbe gelöst. Albuminlösungen werden ferner durch verdünnte Salpetersäure, von Pyro- und Metaphosphorsäure, Schwefel- und Salzsäure gefällt. Organische Säuren, namentlich Essigsäure, bewirken in Albuminlösungen keine Fällung, setzt man jedoch zu

Eigen-schaften des löslichen Albumins.

Albuminlösungen gerinnen beim Erwärmen auf 75° C.

diesen Lösungen Alkalisalze wie schwefelsaures Natron, Kochsalz oder Salmiak, so scheidet sich das Albumin in Flocken aus. Eine mit Chlornatrium oder mit einem anderen neutralen Alkalisalze versetzte Lösung von Albumin wird durch Phosphorsäure, Essigsäure und andere Säuren gefällt. Die Albuminlösungen werden ferner durch Gerbsäure, einen Strom von Kohlensäure (zum Theil), durch Alkohol und die meisten Metalloxyde gefällt und zwar so, dass im Niederschlag entweder eine Verbindung eines basischen Salzes mit Albumin, oder ein Gemenge zweier Verbindungen enthalten ist, von denen die eine die Säure mit Albumin, die andere die Basis mit Albumin verbunden enthält. Doch sind diese Niederschläge im überschüssigen Fällungsmittel und im überschüssigen Albumin keineswegs unlöslich, und die Wirksamkeit des Eiweisses als Gegengift bei Vergiftungen mit Metallsalzen ist daher eine nur beschränkte.

Activer Sauerstoff oder Ozon führt das Albumin zuerst in eine dem Faserstoff ähnliche Modification über, bei längerer Einwirkung entsteht ein den Peptonen (s. d.) ähnlicher Körper, der beim Kochen seiner Lösung nicht mehr gerinnt und weder durch Säuren noch durch Metallsalze mehr gefällt wird.

Das Albumin des Blutes unterscheidet sich vom gewöhnlichen Albumin durch die Eigenschaft, durch verdünnte Schwefelsäure nicht gefällt zu werden.

Unlösliche
Modification
des
Albumins.

In der unlöslichen Modification zeigt das Albumin alle diejenigen Eigenschaften, die der unlöslichen Modification der Albuminate überhaupt zukommen.

Vorkom-
men.

Vorkommen. Das Albumin ist einer der allgemeinsten Bestandtheile des Thier- und Pflanzenorganismus. Es findet sich im Blute, im Chylus und der Lymphe, in allen serösen Flüssigkeiten, in den Flüssigkeiten des Fleisches und Zellgewebes, im Weissen des Eies der Vögel und auch im Dotter desselben, und in der Amniosflüssigkeit. Pathologisch in Transsudaten, im Eiter, nicht selten im Harn u. s. w. Das Weisse des Eies ist eine concentrirte Auflösung von Albumin in Wasser, eingeschlossen in Zellen oder fächerige Räume, deren Wandungen ein äusserst zartes Gewebe darstellen. Wird das Weisse des Eies mit Wasser verdünnt, und innig damit gemengt, so fällt eine häutig-flockige, weisse undurchsichtige Masse zu Boden, welche nichts Anderes ist, als jenes die genannten Zellenwandungen bildende Häutchen. Auch in den meisten Pflanzensäften kommt Albumin gelöst vor, und kann daraus in der löslichen oder in der unlöslichen Modification gewonnen werden.

Darstel-
lung.

Darstellung. Das lösliche Albumin erhält man, indem man Hühnereiweiss mit Wasser verdünnt, die Lösung filtrirt, und das Filtrat bei einer unter 50° C. liegenden Temperatur verdunstet. Der Rückstand wird zur Entfernung der Fette mit Alkohol und Aether ausgezogen.

Die unlösliche Modification stellt man dar, indem man das aus Albuminlösungen durch Kochen erhaltene Coagulum mit Wasser, Alkohol,

Aether und salzsäurehaltigem Wasser erschöpft, und den Rückstand trocknet. Als Modificationen des Albumins sind zu betrachten:

Paralbumin. Der in den Lösungen dieses Körpers durch Alkohol entstandene Niederschlag löst sich in Wasser wieder auf, Kochen ruft in der Lösung des Paralbumins nur eine Trübung hervor, auf Zusatz von Essigsäure aber zur kochenden Lösung erfolgt starke Trübung, und es scheidet sich ein Niederschlag ab, wird dieser abfiltrirt, so erscheint das Filtrat noch trübe, und lässt sich nicht klären. Salpetersäure bewirkt in Paralbuminlösungen einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Diese Modification des Albumins wurde im Inhalt hydropischer Ovarien gefunden. Paralbu-
min.

Metalbumin. Diese Modification des Albumins unterscheidet sich vom gewöhnlichen Albumin und vom Paralbumin durch folgende Charaktere. Der durch Alkohol in seinen Lösungen erzeugte Niederschlag ist in Wasser wieder löslich, Essigsäure und Ferrocyankalium bewirken keine Fällung. Beim Kochen der Lösung erfolgt ebenfalls nur Trübung, auch unter Zusatz von Essigsäure. Metalbu-
min.

F i b r i n.

Blutfaserstoff.

Im Blute, im Chylus, der Lymphe und pathologisch in einigen serösen Exsudaten findet sich, so lange sich die genannten Flüssigkeiten im Bereiche des lebenden Organismus befinden, ein Albuminat aufgelöst, welches, wenn diese Flüssigkeiten dem Lebenseinflusse entzogen werden, unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft, und vielleicht noch anderer bisher ungekannter Momente nach längerer oder kürzerer Zeit von selbst in die unlösliche Modification übergeht, und dann jenen Körper darstellt, den wir Faserstoff nennen, und auf dessen Unlöslichwerden die Gerinnung des aus der Ader gelassenen oder des in den Adern von Leichen befindlichen Blutes beruht. Ob jener aufgelöste Stoff identisch ist mit dem freiwillig geronnenen, ist nicht ermittelt, da er durch seine Eigenschaft, an der Luft alsbald zu gerinnen, sich jeder genaueren Untersuchung im löslichen Zustande entzieht. Vorkom-
men.

Der geronnene Faserstoff stellt im feuchten frischen Zustande eine gelblich-, auch wohl graulich-weiße, fest-weiche, elastisch-zähe Masse von scheinbar faseriger Structur dar, welche geruch- und geschmacklos, und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Getrocknet besitzt sie alle den unlöslichen Albuminaten zukommenden Eigenschaften, und lässt sich in diesem Zustande auch von anderen Gliedern der Gruppe durchaus nicht unterscheiden. Eigen-
schaften
des geron-
nenen Fa-
serstoffs.

Der feuchte geronnene Faserstoff löst sich in Essigsäure und Alkalien leichter auf, als andere Albuminate, in salzsäurehaltigem Wasser

quillt er zu einer gallertartigen Masse auf, ohne sich zu lösen, dagegen löst er sich in gewissen Salzen mit alkalischer Basis, namentlich in Salpeterlösung, wenn er mehrere Stunden lang bei 30° — 40° C. damit digerirt wird. Die Lösung des Fibrins in Salpeterwasser verhält sich wie eine Albuminlösung, sie ist etwas schleimig, und gerinnt beim Kochen, auch durch Essigsäure wird sie übrigens gefällt. Nicht jedes Fibrin besitzt die Eigenschaft, sich in Salpeterwasser zu lösen.

Wird Faserstoff im feuchten Zustande in einem verschliessbaren Gefässe mit Wasser übergossen, und mehrere Wochen sich selbst überlassen, so verwandelt er sich zum Theil in lösliches Albumin, oder doch jedenfalls in einen Körper, der gleiche Eigenschaften und gleiche Zusammensetzung mit dem Albumin zeigt.

In Berührung mit Wasserstoffsperoxyd bewirkt er eine sehr lebhaft Zersetzung desselben, wobei unter Aufbrausen Sauerstoff entweicht.

Das Unlöslichwerden des Faserstoffs, und demnach die Gerinnung des Blutes kann durch verdünnte Lösungen von schwefelsauren, salpetersauren, salzsauren und kohlen-sauren Alkalien verlangsamt, ja wohl gar gänzlich gehindert werden.

Darstellung.

Man erhält den Faserstoff am besten, indem man Blut (Menschen- oder Ochsenblut) gleich nach dem Ausfliessen aus der Ader mit einem Quirl oder Glasstabe so lange peitscht, bis die Ausscheidung des Farbstoffs erfolgt ist, welcher sich in Fasern und Flocken gewöhnlich an den Quirl oder Glasstab anhängt. Der so ausgeschiedene Faserstoff, welcher noch viel Blutzellen einschliesst, wird in ein Leinwandsäckchen gebunden, und unter Wasser so lange ausgeknetet, bis er ganz farblos geworden ist. Dann wird er bei 110° C. getrocknet, gepulvert, und mit salzsäurehaltigem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen.

S y n t o n i n .

Syn. Muskelfibrin.

Vorkommen und Eigenschaften.

Das Syntonin ist der wesentlichste Bestandtheil der Muskelfaser der quergestreiften Muskeln, findet sich aber auch in den sogenannten glatten Muskeln des Magens, Darmcanals und der Harnblase, und in allen contractilen Geweben.

Im feuchten Zustande stellt das Syntonin eine cohärente, elastische, schneeweisse Masse dar, die in Kalkwasser und verdünnten Alkalien leicht löslich ist; die Auflösung in Kalkwasser gerinnt beim Kochen wie Albumin. Aus dieser Auflösung, sowie auch aus der in Alkalien, wird es durch concentrirte Lösungen neutraler Alkalisalze präcipitirt.

Auch in Essigsäure und salzsäurehaltigem Wasser von $\frac{1}{10}$ Procent Säuregehalt löst sich das Syntonin auf, dagegen ist es in Salpeterwasser unlöslich. Die alkalischen Auflösungen des Syntonins werden durch

Salpetersäure und Chromsäure gefällt, ebenso beim Kochen damit durch Chlorcalcium und schwefelsaure Magnesia.

Darstellung. Mit Wasser erschöpftes fettarmes Fleisch wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug filtrirt, und die saure Flüssigkeit durch ein Alkali neutralisirt, wobei die ganze Flüssigkeit zu einer opalisirenden Gallerte erstarrt, allmählich setzt sich das Syntonin aber in weissen Flocken zu Boden, abfiltrirt wird es durch Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt.

Parasyntonin. Dieses Albuminat wurde in einer durch Thoracentese aus der Brusthöhle eines Tuberculösen entleerten Flüssigkeit aufgefunden. Dieselbe erstarrte alsbald nach der Entleerung zu einer zitternden Gallerte, allmählich setzte sich aber ein Gerinnsel zu Boden, welches auf dem Filter zu einer papierähnlichen weissen Masse zusammenschwand. Das Parasyntonin stimmt in seinen Eigenschaften mit denen des Syntonins überein, unterscheidet sich aber davon durch seine Unlöslichkeit in Kalkwasser und verdünnten Alkalien.

Pflanzenfibrin.

In den Cerealien ist eine Substanz enthalten: der Kleber, der nach unseren bisherigen Kenntnissen aus zwei Albuminaten besteht: aus einem in Alkohol unlöslichen, dem Pflanzenfibrin, und einem in Alkohol löslichen, das man Pflanzenleim genannt hat.

Man erhält den Kleber in grösster Menge aus dem Weizenmehl, indem man selbes mit Wasser zu einem Teige anmacht, diesen hierauf in ein Leinwandsäckchen einbindet, und dann mit Wasser so lange knetet, bis das Stärkemehl und andere Stoffe vollkommen entfernt sind. Im Säckchen bleibt dann zurück der Kleber, eine gelblich-graue, zähe, elastische Masse. Behandelt man den Kleber mit Alkohol, so löst sich der Pflanzenleim auf, und das Pflanzenfibrin bleibt zurück.

Das Pflanzenfibrin stellt eine grauweisse, elastisch-zähe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse dar, die in verdünnten Alkalien leicht löslich ist, und daraus durch Neutralisation mit Essigsäure gefällt wird. Auch in sehr verdünnter Salzsäure ist es löslich, und wird aus diesen Lösungen durch Neutralsalze gefällt.

Der Pflanzenleim (Gliadin) ist eine in Alkohol lösliche, zähe, knetbare Masse von einer Zusammensetzung, die mit der der übrigen Albuminate, und namentlich der des Pflanzenfibrins vollkommen übereinstimmt.

C a s e i n.

Syn. Käsestoff.

Das Casein ist ein wesentlicher Bestandtheil der Milch aller

Säugethiere, und ist darin wahrscheinlich, ähnlich wie dies beim Albumin der Fall ist, unter Beihülfe von freiem Alkali aufgelöst.

Lösliche
Modifica-
tion.

Die lösliche Modification des Caseïns stellt im unter 50° C. getrockneten Zustande eine bernsteingelbe, geruchlose Masse dar, von fadem, schleimigem Geschmack, die sich in Wasser zu einer gelben, schleimigen Flüssigkeit löst, welche sehr rasch in Fäulniss übergeht.

Caseïnlösungen gerinnen beim Kochen nicht, in offenen Gefässen aber abgedampft, überziehen sie sich mit weissen Häuten, die weggezogen, sich immer wieder erneuern und aus unlöslich gewordenem Caseïn bestehen (Milchhaut).

Caseïnlösungen werden ferner durch Mineralsäuren, durch Alkohol, Gerbsäure und Metallsalze, ähnlich dem Albumin gefällt, allein sie werden auch, was beim Albumin nicht der Fall ist, durch organische Säuren, namentlich Essigsäure, niedergeschlagen.

Wird Chlorcalcium zu einer Caseïnlösung gesetzt und die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so scheidet sich eine Verbindung von Caseïn mit Kalk aus. Aehnlich verhält sich schwefelsaure Bittererde.

Verhalten
der Ca-
seïnlö-
sun-
gen gegen
Lab.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigen endlich Caseïnlösungen gegen jenen Kälbermagen, den die Zoologen Lab nennen. Bringt man nämlich Caseïnlösungen mit Lab in Berührung, so schlägt sich alsbald das Caseïn nieder, indem es durch ein im Lab, und zwar in der Schleimhaut desselben, enthaltenes Ferment in die unlösliche Modification verwandelt wird. Die Ausscheidung erfolgt am raschesten bei etwa 50° C. Dieses Verhalten charakterisirt das Caseïn vor allen übrigen Albuminaten, und wird auch praktisch bei der Bereitung der Molken- und Käsefabrikation verwerthet.

Unlösliche
Modifi-
cation.

Die unlösliche Modification oder das geronnene Caseïn ist frisch gefällt eine weisse flockige Masse, die getrocknet hart, hornartig, gelblich und pulverisirbar wird. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, quillt aber in Wasser etwas auf.

Behandelt man den löslichen Käsestoff mit Alkohol, so wird er undurchsichtig, und bekommt das Ansehen von geronnenem Albumin. Ein Theil löst sich dabei in Alkohol, in noch grösserer Menge beim Kochen. Das gelöste Caseïn scheidet sich aber beim Erkalten grossentheils wieder aus. Das mit Alkohol behandelte Caseïn löst sich beim Erwärmen ziemlich leicht in Wasser.

Vor-
kommen.

Vorkommen. Das Caseïn wurde ausser in der Milch auch in einigen pathologischen Secreten nachgewiesen. Mit dem Caseïn viele Eigenschaften theilende Albuminate fand man ferner im Eidotter (*Vitellin*), im Blute, im Interstitialsaft der mittleren Arterienhaut, in dem des Zellgewebes und Nackenbandes, in allen contractilen Geweben und in der Allantoisflüssigkeit.

Darstel-
lung.

Darstellung. Den löslichen Käsestoff erhält man durch Abdampfen von Milch bei niederer Temperatur, und Behandlung des Rückstan-

des mit Aether, bis alles Fett entfernt ist. Man löst das so behandelte Casein in Wasser auf, und schlägt es durch Alkohol nieder. Das Coagulum wird mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gepulvert. In der unlöslichen Modification erhält man das Casein durch Fällen des Caseins aus abgerahmter Milch durch Essigsäure, Auswaschen des Niederschlags mit Wasser, Auspressen desselben, und Behandlung des so gewonnenen Caseins, welches noch viel Fett enthält, mit Alkohol und Aether.

Praktische Bemerkungen. Das Casein wird nicht nur in der Milch als eigentlich nährender, d. h. blutbildender Bestandtheil derselben genossen, sondern auch in einer mehr compacten Form, in der Form von Käse. Der Käse besteht im Wesentlichen aus zum grossen Theil veränderten und in kaltem Wasser wieder löslich gewordenen, geronnenen Casein, welches diese Veränderungen während des Reifens erleidet, und aus ebenfalls grossentheils verändertem Fett; in Folge der Zersetzung des Letzteren ebensowohl, wie vielleicht auch des Ersteren sind in dem Käse als wesentliche nie fehlende Bestandtheile flüchtige Fettsäuren enthalten, worunter Buttersäure, Baldriansäure, Caprin- und Capronsäure, wovon der eigenthümliche Geruch und Geschmack des Käses zum Theil abhängig erscheinen. In den schlechteren Käsesorten, wie im sogenannten Handkäse, rührt der Geruch von schwefel- und ammoniakhaltigen Fäulnissproducten her.

Praktische Bemerkungen.

Käse.

Die Käse werden aus abgerahmter Milch (magere Käse) oder aus nicht abgerahmter (fette Käse) bereitet. Die Milch wird durch Lab bei ungefähr 40° C. coagulirt. Das abgeschiedene Casein wird zur möglichst vollständigen Entfernung der Molken (vgl. S. 580) in Formen geschöpft, die so eingerichtet sind, dass der Rest der Molken abtropfen kann, was man durch Pressen befördert. Hierbei gewinnt der Käsestoff (die Käsematte) allmählich so viel Zusammenhang, dass er aus den Formen herausgenommen und zum Reifen hingestellt werden kann. Letzteres geschieht in kühlen Räumen, Kellern, und es wird während der Periode des Reifens der Käse täglich mit Salz oder Salzlake eingerieben. Eine sorgfältige Entfernung der Molken und eine niedrige Temperatur während der Zeit des sogenannten Reifens sind Hauptbedingung zur Bereitung edler Käsesorten.

Pflanzencasein.

Syn. Legumin.

In den Hülsenfrüchten, den Bohnen, Erbsen und Linsen, ferner in vielen ölreichen Samen, wie den Mandeln, kommt ein Albuminat vor, welches mit dem Casein der Milch alle wesentlichen Eigenschaften gemein hat. Es wird aus seinen Auflösungen durch Lab, durch Essigsäure, durch Alkohol u. s. w. niedergeschlagen, und seine Lösung gerinnt beim Sieden nicht, sondern bildet wie die Milch beim Abdampfen eine sich

Vorkommen und Eigenschaften.

immer wieder erneuernde Haut. Durch längeres Stehen wird sie unter Bildung von Milchsäure sauer.

Darstellung.

Man stellt das Legumin dar, indem man Bohnen, Erbsen oder Linsen in warmem Wasser aufquellen lässt, hierauf zu einem Brei zerreibt, mit Wasser verdünnt, das Stärkemehl, die Membranen u. s. w. sich absetzen lässt, und aus der decantirten Flüssigkeit das Pflanzencasein durch Essigsäure fällt.

Globulin.

Syn. Blutcasein, Krystallin.

Vorkommen und Eigenschaften.

Dieses Albuminat ist ein wesentlicher Bestandtheil des Blutes und bildet mit dem Farbstoffe desselben, dem Hämatin, die Blutzellen. Auch in der Krystalllinse des Auges ist das Globulin nachgewiesen.

Das Globulin verhält sich im Allgemeinen ähnlich dem Albumin, die differentiellen Charaktere sind folgende:

Unterscheidet sich vom Albumin durch die Fällbarkeit der angesäuerten oder alkalischen Lösungen durch Neutralisation, und durch die vollständige Fällung durch Kohlendioxidgas. Hämatokrystallin.

Werden Globulinlösungen erhitzt, so scheiden sich erst bei 93° C. klumpige Coagula aus, während die Flüssigkeit trübe bleibt. Setzt man zu Globulinlösungen einige Tropfen verdünnte Essigsäure, so erfolgt Trübung. Wird die mit Essigsäure versetzte Flüssigkeit mit Ammoniak genau neutralisirt, so erfolgt Gerinnung; ebenso, wenn die mit Essigsäure versetzte Lösung bis auf 50° C. erhitzt wird. Ammoniak bewirkt in Globulinlösungen nichts, wird aber die mit Ammoniak versetzte Lösung mit einer Säure genau neutralisirt, so trübt sich dieselbe stark. Globulinlösungen werden endlich durch Kohlendioxidgas vollständig gefällt.

Hämatokrystallin. Man bezeichnet mit diesem Namen einen in den Blutkörperchen der Wirbelthiere vorkommenden eiweissartigen Körper, der unter gewissen Umständen in schönen rothgefärbten Krystallen erhalten werden kann. Die aus dem Blute verschiedener Thiere erhaltenen Krystalle gehören aber verschiedenen Systemen an, und besitzen verschiedene Grade der Löslichkeit; sie sind ferner nicht aschenfrei dargestellt, und ihre rothe Färbung nicht als ihnen eigenthümlich zu betrachten. Löst man sie endlich in Wasser auf, so kann man die Krystalle nicht wieder erhalten. Nach allen diesen Verhältnissen muss es als zweifelhaft erscheinen, ob die unter dem Namen Hämatokrystallin zusammengefassten Stoffe wirklich identisch sind, und da sie überhaupt noch nicht rein dargestellt und einer eingehenderen Untersuchung unterworfen werden konnten, so muss es der Zukunft überlassen bleiben, ihre eigentliche Natur und die aus den übrigen Thatsachen unwahrscheinliche Möglichkeit der Krystallisationsfähigkeit der Albuminate als solcher festzustellen.

Die von dem Hämatokrystallin angegebenen Eigenschaften sind folgende: Seine Lösung gerinnt beim Erhitzen, wird durch Alkohol und Salpetersäure gefällt. Salzsäure und Schwefelsäure bewirken keine Fällung. Essigsäure und Ammoniak lösen die Krystalle leicht, dagegen werden sie von concentrirter Kalilauge nicht gelöst.

Achte Gruppe.

Histogene und andere Derivate der Albuminate.

Unter dieser Ueberschrift handeln wir eine Reihe dem Thierorganismus eigenthümlicher stickstoffhaltiger unkrystallisirbarer Stoffe ab, die nach ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten ebensowohl, wie auch nach ihrer physiologischen Stellung zu den Albuminaten in sehr naher Beziehung stehen, aber im Allgemeinen dadurch charakterisirt sind, dass sie nicht wie die eigentlichen Albuminate vorzugsweise in Lösung und als Cytoblastem vorkommen, sondern meist selbst organisirt sind, und Bestandtheile der verschiedenen thierischen Gewebe bilden.

Allgemeiner Charakter.

Ihre Zusammensetzung nähert sich einigermassen jener der Albuminate, doch enthalten sie weniger Kohlenstoff. In ihrem Verhalten unterscheiden sie sich von den eigentlichen Albuminaten vorzüglich durch ihre Nichtfällbarkeit durch Salpetersäure und Ferrocyankalium. Ihre Zersetzungsproducte stimmen im Allgemeinen mit jenen der Albuminate überein.

Ihre Constitution ist unbekannt.

Knochenleim.

Syn. Glutin. *syn. mit Collagen*

Zusammensetzung in 100 Thln.:	Kohlenstoff	50,76
	Wasserstoff	7,15
	Stickstoff	18,32
	Schwefel	0,56
	Sauerstoff	23,21

Unter dem Namen Leim begreift man Substanzen, die als solche im thierischen Organismus keineswegs fertig gebildet vorkommen, sondern sich erst durch die Einwirkung kochenden Wassers auf gewisse thierische Gewebe, die man deshalb leimgebende nennt, bilden. Zu den leimgebenden Geweben gehört das Knorpelgewebe, der Knochenknorpel, das Bindegewebe, das Gewebe der Hornhaut und zum Theil das elastische Gewebe. Durch längeres Kochen gehen alle diese Gewebe unter Zerstörung ihrer histologischen Structur in Leim über.

Bildung und Vorkommen.

Mit dem Namen Glutin oder Knochenleim bezeichnen wir den Leim, der durch Kochen der Knochenknorpel, der Sehnen, des Bindegewebes, des Hirschhorns, der Kalbsfüsse und der Fischschuppen erhalten wird. Ein mit dem Glutin in allen Eigenschaften übereinstimmender Stoff wurde im leukämischen Blute aufgefunden.

Eigen-
schaften.

Der vollkommen reine getrocknete Knochenleim ist spröde, glasartig durchsichtig, nahezu farblos, ohne Geruch und Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich in höherer Temperatur. In kaltem Wasser quillt er auf, wobei er seine Durchsichtigkeit verliert, in kochendem löst er sich zu einer dicklichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Gallerte geseht. Wasser, welches nur 1 Proc. Leim enthält, wird beim Erkalten noch gallertartig. Durch länger fortgesetztes Kochen verliert der Leim die Eigenschaft, bei Erkalten zu gelatiniren, dasselbe bewirkt concentrirte Essigsäure.

In Alkohol und Aether ist der Leim unlöslich.

Von Alaunlösung, sowie von Silber-, Kupfer-, Blei-, Quecksilberoxydul- und Eisensalzen werden Glutinlösungen nicht gefällt, ebenso wenig durch Ferro- und Ferridcyankalium. Versetzt man aber eine Glutinlösung mit Alaun und hierauf mit mehr Kali, als zur Fällung der reinen Alaunlösung nöthig wäre, so entsteht ein Niederschlag, der eine Verbindung von Leim mit basisch-schwefelsaurer Thonerde ist.

Gerbsäure erzeugt auch in sehr verdünnten Leimlösungen einen starken gelblichen Niederschlag von gerbsaurem Leim. Auch die leimgebenden Gewebe selbst vereinigen sich mit Gerbstoff, den sie aus einer wässerigen Lösung vollständig aufnehmen, zu Verbindungen, die nicht mehr fäulnißfähig sind: Leder (vergl. Gerbstoffe S. 550).

Bei der trockenen Destillation liefert der Leim zahlreiche ammoniakalische Zersetzungsproducte, worunter die Alkoholbasen Methylamin, Butylamin etc., die Picolin- und die diesen ähnlichen Pyrrholbasen.

An der Luft geht der Knochenleim leichter und rascher in Fäulniß über, als irgend eine andere Thiersubstanz. Mit Oxydationsmitteln behandelt, liefert er dieselben Producte wie die Albuminate, mit Schwefelsäure und Alkalien Glycin (Amidoessigsäure vergl. d. S. 222), woher der Name Leimzucker oder Glycocoll für diesen Körper, — und Leucin, nebst anderen nicht näher studirten Producten.

Gewin-
nung.

Gewinnung. Der Knochenleim wird als sogenannter Tischlerleim vielfach und in bekannter Weise angewendet. Zu den besseren Sorten verwendet man Pergament oder Thierhäute, zu den schlechteren Sehnen oder Knochen. Letztere werden vor dem Kochen zur Entfernung der Knochenerde wohl auch mit roher Salzsäure ausgezogen. Die klare Leimlösung lässt man in hölzernen Formen erkalten. Am reinsten erhält man das Glutin, wenn man Bindegewebe, Hirschhorn, Kalbsfüsse oder Hausenblase bis zur völligen Lösung mit Wasser kocht, heiss filtrirt und durch längeres Behandeln der Gallerte mit kaltem Wasser von den in kaltem Wasser löslichen Beimengungen befreit.

Der sogenannte Mundleim ist feiner Knochenleim mit Gummi und Zucker. Ausser seinen übrigen Anwendungen als Klebmittel dient der Knochenleim auch als Klärungsmittel für gerbstoffhaltige Flüssigkeiten.

K n o r p e l l e i m.

Syn. Chondrin. *knorpel aus Chondrogen*

Zusammensetzung in 100 Thln.:

Kohlenstoff	49,93
Wasserstoff	6,61
Stickstoff	14,47
Sauerstoff	28,58
Schwefel	0,41.

Diese Leimart bildet sich beim Kochen der permanenten Knorpel, der Knochenknorpel vor der Ossification, der Hornhaut des Auges und vieler pathologischer Geschwulste, insbesondere des sogenannten Enchondroms mit Wasser.

Vorkommen und differentielle Charaktere.

Die Eigenschaften des Chondrins stimmen mit denen des Glutins vielfach überein, namentlich gilt dies für das physikalische Verhalten, die Löslichkeitsverhältnisse und die Fähigkeit der Lösungen, beim Erkalten zu gelatiniren. Das Verhalten der Lösungen aber gegen Reagentien ist ein verschiedenes. Während nämlich Chondrin durch Essigsäure, Alaun und Metallsalze gefällt wird, ist dies bei Glutinlösungen nicht der Fall. Umgekehrt bringt Quecksilberchlorid in Glutinlösungen einen starken Niederschlag hervor, während in Chondrinlösungen nur eine Trübung entsteht.

Chondrin soll durch Schwefelsäure zersetzt nur Leucin, und kein Glycin geben.

H o r n s t o f f. K e r a t i n.

Zusammensetzung in 100 Thln.:

	Epithelium	Epidermis	Nagel	Horn	Haare	Federn
Kohlenstoff . .	51,53 . .	50,28 . .	51,00 . .	51,03 . .	50,65 . .	52,46
Wasserstoff . .	7,03 . .	6,76 . .	6,94 . .	6,8 . .	6,36 . .	6,96
Stickstoff . .	16,64 . .	17,21 . .	17,51 . .	16,24 . .	17,14 . .	17,72
Sauerstoff . .	22,32 . .	25,01 . .	21,75 . .	22,51 . .	20,85 } . .	22,86
Schwefel . .	2,48 . .	0,74 . .	2,80 . .	3,42 . .	5,00 }	

Chemisch rein ist der Hornstoff noch nicht dargestellt, und es ist überhaupt die chemische Natur des Horngewebes noch nicht genügend erforscht. Zum Horngewebe rechnet man verschiedene Theile des thierischen Organismus, die in ihrer histologischen Structur mit jener der Hörner der wiederkäuenden Säugethiere Uebereinstimmung zeigen. Im jugendlichen Zustande bestehen sie alle aus kernhaltigen Zellen, welche aber bei späterer Entwicklung in kernlose Schüppchen oder Blättchen übergehen. Zellenmembran, Inhalt und Kern scheinen anfangs chemisch different zu sein. Es gehören hierher Epithelium, Epidermis, Nägel, Klauen, Horn, Haare, Wolle, Federn, Fischbein und Schildpatt.

Vorkommen und Eigenschaften.

Alle diese Gewebe sind ihrem grössten Theil nach unlöslich in

Wasser, Alkohol und Aether, durch Kochen mit Wasser werden sie zum Theil weich, geben aber keinen Leim. Werden einige davon unter einem Drucke von mehreren Atmosphären mit Wasser gekocht, so gehen sie grösstentheils in Lösung (Haare). In sehr concentrirter Essigsäure quellen sie gallertartig auf und lösen sich, mit Ausnahme der Haare. In Alkalien lösen sie sich leicht auf; die alkalische Auflösung gibt mit Essigsäure versetzt, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, einen Niederschlag. Horn entwickelt schon mit Wasser gekocht Schwefelwasserstoff. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt diese Gewebe unter Bildung von Tyrosin und Leucin. Salpetersäure färbt sie gelb (Xanthoproteinsäure).

Die Vogelfedern und Haare geben eine Asche, die nicht unbedeutliche Mengen von Kieselerde enthält.

F i b r o ï n.

Zusammensetzung in 100 Thln.:	Kohlenstoff	48,61
	Wasserstoff	6,50
	Stickstoff	17,34
	Sauerstoff	27,55

Das Fibroïn ist ein Bestandtheil der Seide und der sogenannten Herbstfäden.

Vorkommen und Eigenschaften.

Getrocknet stellt es eine weisse, glänzende, zerreibliche, geruch- und geschmacklose, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in Essigsäure nur wenig lösliche Masse dar, die sich in basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak löst, und ebenso beim Kochen mit caustischen Alkalien. Wird die alkalische Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich das Fibroïn wieder unverändert in Flocken aus. Concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen das Fibroïn ebenfalls auf, und aus der mit Wasser verdünnten Auflösung wird es durch Gallustinctur wieder niedergeschlagen.

Eine Eigenthümlichkeit des Fibroïns ist es, dass es aus seinen Lösungen gefällt, stets wieder in Fadenform abgeschieden wird.

Durch längeres Kochen mit Schwefelsäure wird es unter Bildung von Tyrosin und Leucin zersetzt.

Am bequemsten erhält man das Fibroïn aus Rohseide, indem man dieselbe mit kalter Natronlauge beandelt, die farblos gewordene nach etwa 18 Stunden abpresst, vollständig auswäscht, und sie hierauf mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der Rückstand ist Fibroïn.

Spongïn.

Spongïn ist eine ähnliche im Badeschwamm enthaltene Substanz, die aber bei der Zersetzung mit Schwefelsäure Glycin und Leucin liefert.

Schleimstoff. *Mucin*

Zusammensetzung in 100 Thln :	Kohlenstoff	52,17
	Wasserstoff	7,01
	Stickstoff	12,64
	Sauerstoff	28,18

Der flüssige Schleimstoff findet sich im thierischen Schleim, dem Secrete der Schleimhäute, ausserdem wurde er in mit Schleimhäuten ausgekleideten Cysten und in der Ranulaflüssigkeit gefunden.

Vorkommen und Eigenschaften.

Der Schleimstoff besitzt im hohen Grade die Eigenschaft, den Flüssigkeiten, in welchen er sich, wenn auch in geringer Menge aufgelöst befindet, eine zähe klebrige, stark fadenziehende Consistenz zu verleihen.

Seine Lösung gerinnt beim Kochen nicht, wohl aber durch Zusatz von Alkohol. Essigsäure erzeugt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag, Mineralsäuren fällen den Schleim ebenfalls aus seinen Lösungen, im Ueberschuss der Säure löst sich aber der Niederschlag wieder auf. Die salzsaure Lösung wird durch Ferrocyankalium nicht gefällt, auch Gerbsäure und Quecksilberchlorid gibt keine Fällung. Die Lösungen des Schleims drehen die Polarisationsenebene des Lichtes nach links.

P y i n.

Zusammensetzung in 100 Thln.:	Kohlenstoff	51,69
	Wasserstoff	6,64
	Stickstoff	15,09
	Sauerstoff	26,58

Das Pyin, eine noch sehr wenig studirte Verbindung, findet sich im Eiter, und in dem in Wasser löslichen Theile vieler Geschwülste. Essigsäure erzeugt in den Lösungen des Pyins einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag, ebenso wird die Lösung durch Alaun und Metallsalze, nicht aber durch Mineralsäuren und Ferrocyankalium gefällt. Durch Kochen wird die Lösung des Pyins nicht verändert.

Vorkommen und Verhalten der Lösung.

P e p t o n e.

Zusammensetzung unbekannt.

Unter der Bezeichnung Peptone versteht man die Umwandlungsproducte der Albuminate bei der Magenverdauung. Die Peptone sind weise amorphe Körper ohne allen Geruch, fast in jedem Verhältniss in Wasser löslich, unlöslich dagegen in Alkohol. Ihre wässerigen Lösungen röthen Lackmus, und werden weder durch Kochen, noch durch Säuren noch durch Ferrocyankalium gefällt, auch die meisten Metallsalze bewirken keine Veränderung. Nur Quecksilberchlorid, basisch-essigsäures Bleioxyd und Gerbsäure erzeugen Niederschläge.

Vorkommen und Eigenschaften.

Die Peptone haben den Charakter schwacher Säuren, sie verbinden

sich nämlich mit Basen, und zwar mit Alkalien ebensowohl wie mit Erden zu in Wasser sehr leicht löslichen Verbindungen.

Darstellung.

Man erhält die Peptone, indem man reines Albumin so lange bei geeigneter Temperatur mit künstlicher Verdauungsflüssigkeit behandelt, (einem mit etwas Salzsäure angesäuerten Auszuge der Magenschleimhaut des Schweines), bis der grösste Theil gelöst ist. Man kocht, filtrirt und concentrirt die saure Flüssigkeit. Durch Zusatz von Alkohol wird daraus die Kalkpeptonverbindung gefällt, und Letztere durch kohlenensaures Kali in die Kaliverbindung übergeführt. Aus der Barytverbindung kann man die Peptone durch verdünnte Schwefelsäure abscheiden.

Dass die Albuminate unserer Nahrung während der Verdauung in eine leicht resorbirbare Lösung übergeführt werden, die durch die meisten Fällungsmittel, namentlich aber durch Säuren nicht mehr fällbar ist, ist von physiologischer Bedeutung.

Emulsin. Synaptase.

Zusammensetzung in 100 Thln.:	Kohlenstoff	42,9
	Wasserstoff	7,1
	Stickstoff	11,5
	Sauerstoff	37,3
	Schwefel	1,2.

Vorkommen und Eigenschaften.

Ist das Ferment des Salicins, Amygdalins und anderer Glucoside.

Seine Wirksamkeit wird durch Kochen aufgehoben.

Das Emulsin ist ein in den süssen und bitteren Mandeln enthaltenes sehr wirksames Ferment, durch welches wie wir bereits wissen, die Gährung des Salicins, Amygdalins und mehrerer anderer Glucoside eingeleitet wird. Es ist in jedem Mandelauszuge, daher auch in der Mandelmilch enthalten. Rein erhält man es, indem man durch Pressen von fettem Oel befreite süsse Mandeln längere Zeit mit Wasser digerirt, das Unlösliche von der klaren Lösung trennt, und Letztere zur Abscheidung des Legumins mit Essigsäure versetzt, aus dem Filtrate fällt man das Emulsin durch Alkohol. Man erhält es so in Gestalt einer weissen bröcklichen Masse, die an 20 bis 30 Proc. phosphorsauren Kalk enthält. Nach dem Trocknen ist es in Wasser nicht mehr vollkommen löslich. Seine wässerigen Lösungen werden durch Kochen nicht gefällt, ebenso wenig durch organische oder anorganische Säuren, wohl aber durch essigsäures Bleioxyd. Ueberlässt man die wässerige Lösung sich selbst, so zersetzt sich das Emulsin bald unter Bildung einer reichlichen Menge von Milchsäure. Durch Kochen wird übrigens die Wirksamkeit des Emulsins, wie überhaupt die aller Fermente aufgehoben.

D i a s t a s e.

Vorkommen und Eigenschaften.

Unter dieser Bezeichnung versteht man ein, während des Keimens der Gerstenkörner sich entwickelndes Ferment, welches daher im Malze enthalten ist, und die Fähigkeit besitzt, Stärke in Zucker zu verwandeln. Es beruht hierauf das Maischverfahren bei der Bier- und Branntwein-

fabrikation. Jeder Malzauszug wirkt zuckerbildend auf Stärke; es ist aber noch nicht gelungen, die Diastase vollkommen rein darzustellen. So wie man sie durch Fällen eines von Albumin durch Coaguliren befreiten Malzauszuges mit Alkohol, Wiederauflösen in Wasser, und abermaliges Fällen mit Alkohol erhält, stellt sie eine weisse amorphe, in Wasser und verdünntem Weingeist lösliche Masse dar, die aus ihren Lösungen durch absoluten Alkohol gefällt wird. Sowohl in der Siedhitze als auch beim längeren Stehen ihrer Lösungen zersetzt sich die Diastase und wirkt dann nicht mehr auf Stärke ein.

Ist das
Ferment
für Stärke
Dextrin
und
Glycogen

Ein Theil Diastase reicht hin, um 2000 Thle. Stärke in Dextrin und Zucker zu verwandeln.

H e f e.

Die Bierhefe, *Torula cerevisiae*, besteht aus mikroskopischen Zellen, deren Hülle oder Zellwand aus Cellulose besteht, während ihr Inhalt ein sehr leicht zersetzbares Albuminat darzustellen scheint.

Man unterscheidet Oberhefe und Unterhefe. Erstere scheidet sich an der Oberfläche der gährenden Flüssigkeiten ab, Letztere sammelt sich am Grunde derselben an. Die Oberhefe pflanzt sich durch Knospenbildung fort, Letztere durch Sporen. Die durch Oberhefe veranlasste Gährung verläuft rasch und stürmisch, die durch Unterhefe eingeleitete ruhig und langsam. Beide Arten von Hefe können aber ineinander übergeführt werden. Unterhefe geht nämlich in gährenden Flüssigkeiten bei einer Temperatur von 18° — 20° C. in Oberhefe über, und Letztere verwandelt sich bei einer Temperatur von 0° bis 7° C. in Unterhefe.

Beide Arten von Hefe sind aber in chemischer Beziehung nicht verschieden. Behandelt man Hefe mit Kalilauge, so bleibt ein celluloseähnlicher Körper zurück, während ein Albuminat sich auflöst. Bei der Gährung des Zuckers verändert sich die Hefe selbst in ihrer Zusammensetzung, sie wird dabei immer ärmer an Stickstoff, indem Ammoniak austritt.

Die Hefe ist bekanntlich das Ferment für Zucker, veranlasst aber noch zahlreiche andere Gährungsvorgänge. Beim Aufbewahren verliert sie ziemlich rasch ihre Wirksamkeit, wenn die Temperatur keine sehr niedere ist, ebenso durch Kochen. Mit Wasser geht sie bald in Fäulniss über, und liefert ähnliche Zersetzungsproducte wie die Albuminate. Ihre Anwendungen sind bekannt. In der Bäckerei dient sie zum Gehenmachen des Brotteiges.

Das Brot ist ein aus Mehl und Wasser angeknetetes und mittelst Hefe in leichte Gährung versetztes, endlich bei einer bestimmten Wärme im Backofen ausgebackenes Nahrungsmittel.

Das Mehl besteht hauptsächlich aus Stärke und Kleber. Durch Anmachen des Mehls mit Wasser zu einem Teige wird eine gewisse Menge Stärke in Dextrin und Zucker verwandelt. Bei dem Gehen-

lassen erfolgt nun durch den Zusatz von Hefe oder Sauerteig eine Zerlegung dieses Zuckers in Alkohol und Kohlensäure, wobei letztere durch den zähen Teig nicht entweichen kann, sondern selbst, namentlich der eigenthümlichen Beschaffenheit des Klebers halber nur auftreibt, oder locker und porös macht. Der Zweck dieses Verfahrens ist nicht die Erzeugung von Alkohol und Kohlensäure, sondern die Ueberführung des Teiges in eine leichter verdauliche, den Magen weniger beschwerende Form. Der in die bekannten Gestalten gebrachte Teig wird hierauf in den Backöfen bei 200° — 220°C. gebacken, wobei Alkohol und Kohlensäure gänzlich entweichen, und an der Oberfläche des Brotes eine Röstung stattfindet, in Folge deren ein Theil der Stärke, die Kruste bildend, in Dextrin und Assamar verwandelt wird. Auch im Innern scheint ein Theil der Stärke durch das Backen eine Veränderung zu erleiden. Man hat Versuche gemacht, in grossen Bäckereien den Alkohol, der beim Brotbacken entweicht, nicht verloren gehen zu lassen. In der That beträgt der beim Brotbacken in die Luft gejagte Alkohol für den jährlichen Brotbedarf des deutschen Bundes nicht weniger wie 250000 Ohm. Doch sind alle derartige Versuche am Kostepunkte der Verdichtungsapparate gescheitert. Auch das Gehen durch Gährung durch eine Kohlensäureentwicklung aus einem kohlen-sauren Salze zu ersetzen, hat man namentlich viel in England versucht. Das sogenannte Schwarzbrot enthält nicht unbeträchtliche Mengen freier Milchsäure aus dem Sauerteig stammend.

Ptyalin und Pepsin

sind zwei noch keineswegs genügend gekannte Stoffe, die ebenfalls hierher gehören. Es sind nämlich den Albuminaten nahe stehende, durch Alkohol fällbare, höchst wirksame Fermente. Das Ptyalin ist das Ferment des Speichels, und wirkt zuckerbildend auf Amylum, das Pepsin ist das Ferment, der die Verdauung hervorrufende Stoff des Magensaftes. Das Pepsin wird durch Alkohol und Bleisalze aus dem wässrigen Auszug der Magenschleimhaut gefällt. Die Isolirung chemisch-reiner Verbindungen aus diesen merkwürdigen Substanzen ist noch nicht gelungen.

Neunte Gruppe.

Chromogene und Farbstoffe.

Unter dieser Ueberschrift handeln wir eine Reihe organischer Verbindungen ab, welche nur durch ein sehr äusserliches und loses Band zusammengehalten werden. Sie sind nämlich entweder durch eine be-

stimmte Farbe ausgezeichnet, die auch gewöhnlich ihren Verbindungen zukommt, (Pigmente), oder es sind ungefärbte Stoffe, die aber unter gewissen Einflüssen in gefärbte übergehen (Chromogene). In ihrer Zusammensetzung, und in ihrem chemischen Charakter zeigen sie nur sehr geringe Uebereinstimmung. Einige sind ternär zusammengesetzt, und bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, andere dagegen sind stickstoffhaltig. Einige sind indifferent, andere von basischer Natur (z. B. Berberin), im Allgemeinen aber zeigen die meisten den Charakter schwacher Säuren, und verbinden sich mit den meisten Metalloxyden. Besonders gross ist ihre Verwandtschaft zu Bleioxyd, Zinnoxid und Thonerde, womit sie unlösliche Verbindungen bilden, die von ausgezeichneter Farbe sind, und unter dem Namen Lacke oder Lackfarben in der Malerei angewendet werden. Ein eigenthümliches Verhalten zeigen ferner die Farbstoffe zur pflanzlichen und thierischen Faser, sie fixiren sich nämlich darauf, d. h. färben sie, direct und dauernd, substantive Farben, oder sie bedürfen, um sich darauf fixiren zu können, ein Bindemittel, welches selbst ebensowohl mit der Faser, wie mit dem Pigmente sich verbinden kann. Derartige Pigmente heissen adjectivische Farben, und die sie auf Geweben fixirenden Bindemittel Beizen oder Mordants. Die gewöhnlichsten Beizen sind Alaun, dem man Bleizucker oder Weinstein zusetzt, ausserdem essigsäure Thonerde, Zinnsalz, Eisensalze u. dgl. m.

Lack-
farben.

Substan-
tive
Farben.

Adjective
Farben.

Die Chromogene und Pigmente sind durch den Lebensprocess erzeugte Materien, und die Ursache der charakteristischen Färbung pflanzlicher und thierischer Organe und Gewebe. Dass in den meisten Fällen ihre Färbung von ihrer Zusammensetzung abhängig ist, ergibt sich daraus, dass die geringste chemische Veränderung, die sie erleiden, auch ihre Farbe verändert, oder aufhebt, und dass umgekehrt die Chromogene in vielen Fällen nachweisbar durch chemische Vorgänge, durch Gährung, durch Sauerstoffaufnahme, durch Ammoniak, in Farbstoff, d. h. gefärbte Materien übergehen. Die meisten Pigmente und Chromogene sind pflanzlichen Ursprungs, verhältnissmässig wenige kommen im Thierkörper vor. Die charakteristischen Färbungen der Blumen, Blätter und anderer Pflanzenorgane rühren von ihnen her. Viele Pflanzen enthalten aber nur Chromogene, die erst künstlich in Farbstoffe übergeführt werden können, oder die sich in bestimmten Phasen der Entwicklung der Pflanze in Pigmente verwandeln. Ob wirklich jedem Pigmente ein Chromogen entspricht, ist nicht mit Sicherheit ermittelt, aber gewiss ist es, dass gewisse Pigmente in ihre Chromogene zurückverwandelt werden können.

Ogleich einige Farbstoffe sehr eingehenden chemischen Untersuchungen unterworfen und daraus zahlreiche interessante chemische Verbindungen isolirt sind, so ist doch ihre chemische Constitution noch wenig aufgeklärt, und schon aus diesem Grunde erscheint es geboten, sie

unter einem mehr praktischen Gesichtspunkte zusammenzufassen. Ihre Bedeutung ist in der That eine vorwiegend technische und physiologische.

So wie die Farbstoffe, die technische Anwendung als Färbematerial finden, in den Handel kommen und angewendet werden, sind sie keine chemische Individuen, sondern Gemenge mehrerer Verbindungen, die daraus isolirt werden können. Die rohen Farbstoffe sind gewöhnlich Gemenge mehrerer gefärbter Verbindungen; sie enthalten daher häufig verschiedene und nicht selten verschieden gefärbte Pigmente, und für ihre Färbung unwesentliche Stoffe. Meist sind sie fest, geruch- und geschmacklos, zum Theile sublimirbar, selten krystallisirt, viele lösen sich in Wasser, einige aber auch in Alkohol, in Aether und fetten oder ätherischen Oelen.

Die Farbstoffe werden gebleicht:

Veränderungen der Farbstoffe. Die Farbstoffe werden gebleicht, d. h. in ihrer chemischen Zusammensetzung geändert und dadurch zu farblosen Materien:

durch Licht, Wärme, Sauerstoff, Chlor und schweflige Säure.

a. Durch Licht, unter Mitwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft. Es beruht hierauf die Rasenbleiche, und das sogenannte Verschiessen der Farben.

b. Durch Wärme. Viele Farbstoffe erleiden meist bei Gegenwart von Luft durch eine geringe aber andauernde Erwärmung, namentlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit Veränderungen in der Farbenstärke, bisweilen bis zur völligen Entfärbung sich steigernd.

c. Durch Sauerstoff. Durch die Einwirkung des Sauerstoffs gehen viele Chromogene in Pigmente über, andererseits aber trägt der Sauerstoff am meisten zu ihrer Vernichtung bei. Namentlich durch Sauerstoff im *status nascens*, und durch activen Sauerstoff: Ozon, werden alle Pigmente sehr rasch zerstört, indem sich ungefärbte Oxydationsproducte bilden.

d. Dass freies Chlor auf gefärbte organische Materien bleichend wirkt, wurde bereits im I. Bande dieses Werkes erörtert. Die bleichende Wirkung des Chlors ist eine Folge seiner energischen Verwandtschaft zum Wasserstoff. Indem es den Farbstoffen Wasserstoff entzieht, bewirkt es eine chemische Veränderung derselben. Bei Gegenwart von Wasser wirkt es aber zugleich oxydirend, und es scheinen bei der Chlorbleiche in der That beide Momente zur Wirkung zu concurriren. Durch Chlor gebleichte Farbstoffe können nicht mehr restituirt werden.

e. Auch schweflige Säure wirkt bleichend auf viele organische Farbstoffe. In einigen Fällen scheint die bleichende Wirkung darauf zu beruhen, dass sich die schweflige Säure mit den Farbstoffen zu farblosen Verbindungen vereinigt. In diesen Verbindungen ist der Farbstoff noch unzerstört enthalten, denn behandelt man die so gebleichten Materien mit verdünnter Schwefelsäure, so kommt die Farbe wieder zum Vorschein. In dieser Weise verhalten sich namentlich die rothen und blauen Farbstoffe der Blumen. Andere Farbstoffe dagegen werden

durch schweflige Säure in der Art gebleicht, dass die ursprüngliche Farbe nicht mehr restituirt werden kann. Die Wirkung der schwefligen Säure beruht in solchen Fällen darin, dass selbe dem Farbstoffe Sauerstoff entzieht, und sich in Schwefelsäure verwandelt. Dies geschieht namentlich unter Mitwirkung des Lichts. Schüttelt man schweflige Säure mit Farbstoffen und Luft, so wird zugleich mit der schwefligen Säure auch der Farbstoff oxydirt. Zu derartigen Farbstoffen gehört unter anderen der Indigo.

Farbenveränderungen erleiden die Pigmente:

a. durch Säuren. Durch Säuren werden manche blaue Farbstoffe (z. B. Lackmus) roth, rothe gelb gefärbt. Ihre Wirkung im Allgemeinen hängt aber von ihrem Concentrationsgrade und anderen Verhältnissen ab.

Farben-
Änderun-
gen der
Farbstoffe

b. Durch Alkalien. Die durch Säuren hervorgerufenen Veränderungen der Farbstoffe werden durch Alkalien wieder aufgehoben. So werden durch Säuren geröthete blaue Pigmente durch Alkalien wieder blau. Sie verwandeln ferner mehrere gelbe Farbstoffe in Braun oder Roth, einige blaue und rothe in Grün u. s. w.

c. Durch andere Metalloxyde. Die durch Metalloxyde in den Auflösungen der Pigmente erzeugten Niederschläge: die Lacke, zeigen häufig nicht die Farbe des ursprünglichen Pigments, sondern davon verschiedene. Die Färberei macht von dieser Thatsache vielfachen Gebrauch.

Noch muss endlich des Verhaltens der Farbstoffe gegen thierische Kohle Erwähnung geschehen. Wie bereits im I. Bande dieses Werkes, S. 277, erörtert wurde, besitzt die Thierkohle, d. h. die durch Verkohlen thierischer Substanzen erhaltene Kohle, ein eminentes Entfärbungsvermögen für organische Farbstoffe, wobei der Farbstoff in der Kohle unverändert fixirt bleibt, denn zieht man die Kohle mit Kalilauge aus, so löst diese den Farbstoff wieder auf. Von dem Entfärbungsvermögen der Thierkohle macht man vielfache technische Anwendungen. Auch im Kleinen wird die Thierkohle in den Laboratorien angewendet, wenn es sich darum handelt, gefärbte Lösungen zu entfärben, gefärbte Krystalle farblos zu erhalten u. s. w.

Verhalten
der Farb-
stoffe ge-
gen thieri-
sche
Kohle.

Wir wollen nun die wichtigeren Farbstoffe, so wie sie praktische Anwendung finden, und ihre näheren wichtigeren Bestandtheile abhandeln.

a. Pflanzliche Farbstoffe.

Farbstoffe des Krapps.

Der sogenannte Krapp ist die Wurzel der Färberröthe, *Rubia tinctorum*, deren Cultur in manchen Gegenden einen sehr wichtigen Zweig der Landwirthschaft ausmacht, da der Krapp unter allen ächten rothen Farben die wohlfeilste ist. Vorzugsweise wird er in der Levante, in

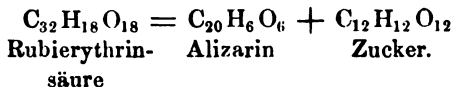
Frankreich und in Holland cultivirt. Das Färben mit Krapp ist einer der wichtigeren Zweige der Färbekunst.

Die frische Krappwurzel enthält keine Farbstoffe, wohl aber ein Chromogen, welches unter gewissen Einwirkungen in Pigmente übergeht. Bei dem Aufbewahren des Krapps findet bereits ein derartiger Uebergang des Chromogens in Farbstoff statt, und man wendet daher in der Färberei niemals frische Krappwurzel an, sondern lässt sie erst zwei bis drei Jahre lang liegen, wobei unter Mitwirkung eines nicht näher gekannten Fermentes der Uebergang des Chromogens in Farbstoff erfolgt.

Das in den frischen Krappwurzeln enthaltene Chromogen ist die bereits unter den Glucosiden beschriebene und zu diesen zählende

Rubierythrinsäure. S. S. 548.

Diese Säure spaltet sich nämlich durch ein im Krapp enthaltenes Ferment, ebenso aber auch beim Kochen mit verdünnter Salzsäure und Alkalien in Alizarin und Zucker:



Das Alizarin aber und das Purpurin, ein im alten Krapp ebenfalls vorkommender Körper, sind die Pigmente des Krapps.

Alizarin: $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_6 + 4 \text{ aq.}$

Das Alizarin stellt, aus Alkohol krystallisirt, morgenrothe Prismen dar, die beim Erwärmen auf 100°C. ihr Krystallwasser verlieren, dabei rein roth werden, bei höherer Temperatur aber in langen orangerothern Prismen sublimiren. Das Alizarin ist in kaltem Wasser kaum löslich, wohl aber in kochendem, in Alkohol und Aether. In Alkalien ist es mit Purpurfarbe löslich, und Alaunlösung erzeugt in den alkalischen Auflösungen einen schön rothen Niederschlag, den Krapplack. Kalk und Baryt geben blaue Lacke. Die alkalischen Auflösungen erscheinen in durchfallendem Lichte purpurroth, in reflectirtem violett. Concentrirte Schwefelsäure löst das Alizarin mit blutrother Farbe ohne Veränderung auf. Mit Thonerde gebeizte Zeuge werden durch Alizarin tiefroth, mit Eisenoxyd gebeizte violett gefärbt.

Purpurin: $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{O}_6 + \text{ aq.}$

In alter Krappwurzel ist neben Alizarin auch Purpurin enthalten; man erhält diesen Körper auch durch eine Gährung des Krapps, die durch Hefe eingeleitet, alles Alizarin in Purpurin verwandelt. Das Purpurin bildet rothgelbe Prismen, verliert bei 100°C. sein Krystallwasser, und wird ähnlich wie das Alizarin roth, ist leicht schmelz- und sublimirbar, und in Wasser, Alkohol und Aether löslich. In Alkalien löst es sich mit johannisbeerrother Farbe auf, mit Kalk und Baryt gibt es purpur-

Das im Krapp enthaltene Chromogen ist die Rubierythrinsäure.

Alizarin.

Purpurin.

rothe Lacke, und färbt gebeizte Zeuge ähnlich wie Alizarin. Mit Salpetersäure behandelt liefert es, wie auch das Alizarin Oxalsäure und Phtalsäure.

Anwendung des Krapps. Der Krapp findet eine ausgedehnte Anwendung in der Färberei. Das Wirksame beim Färben mit Krapp ist stets das Alizarin, doch hat an der Wirkung auch das Purpurin einen Antheil. Es ist daher die Aufgabe gegeben, die Rubierythrinsäure möglichst vollständig in Alizarin zu verwandeln. Dies ist bei dem Ablagern der Krappwurzel der Fall, und geschieht auch wohl durch Behandlung des Krapps mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch alles Chromogen in Alizarin verwandelt wird. Mit Schwefelsäure behandelter Krapp führt im Handel den Namen Garancine.

Anwendung des Krapps.

Bei dem gewöhnlichen Krappfärben wird das gebeizte Zeug mit Wasser, in welchem Krappwurzel (getrocknet und gemahlen) fein vertheilt ist, allmählich bis zum Sieden erhitzt, wobei das Alizarin, zum Theil erst während des Erhitzens aus der Rubierythrinsäure gebildet, sich im kochenden Wasser löst, und von der Faser aufgenommen wird. Bei der Türkischroth-Färberei wird ebenfalls der Krapp als Färbemittel angewendet, und das Alizarin auf der mit Oel und Alaun (auch wohl Pottasche, Schafmist) gebeizten Baumwolle fixirt.

Garancine

Türkischroth Färberei.

Die Waschwässer von der Krappfärberei enthalten, da die Rubierythrinsäure sich in Alizarin und Zucker spaltet, und nur Ersteres von der Faser aufgenommen wird, viel Zucker. Man hat neuerer Zeit angefangen, sie durch Hefe in geistige Gährung zu versetzen, und daraus Alkohol zu gewinnen. Eine eigenthümliche Beziehung zeigt die Färberröthe zu den Knochen. Bei der Fütterung von Thieren mit Färberröthe nehmen die Knochen derselben eine röthliche Färbung an.

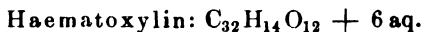
Verarbeitung der Waschwässer vom Krapp auf Alkohol.

Beziehung der Färberröthe zu den Knochen.

Farbstoffe des Campechenholzes.

Im Campechenholze: *Haematoxylon campechianum* (Blauholz), von einem Baume Mexico's stammend, und als Färbematerial von ausgedehnter Anwendung ist das

Das Blauholz



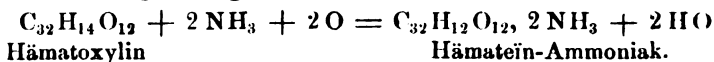
enthalten, ein Chromogen, welches durchsichtige, glänzende, strohgelbe Säulen bildet. Es schmeckt süß, ist in Wasser in der Kälte wenig löslich, löst sich aber leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether.

enthält das Chromogen Hämatoxylin.

Die wässerige Lösung wird durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert, aber bei der Gegenwart der geringsten Menge Ammoniak wird es roth, indem es dabei in die Ammoniakverbindung des Hämateins übergeht. Das Hämatein-Ammoniak stellt violettgefärbte mikroskopische Krystalle dar, die sich in Wasser mit purpurrother Farbe lösen. Die Lösung gibt mit Metalloxyden blaue und violette Lacke.

Dieses geht an ammoniakhaltiger Luft in den Farbstoff Hämatein über.

Den Uebergang des Hämatoxylin in Hämatein-Ammoniak erläutert nachstehende Formelgleichung:



Hämatein. $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{O}_{12}$.

Hämatein.

Aus dem Hämatein-Ammoniak, der Verbindung, die sich bei Einwirkung ammoniakhaltiger Luft auf Hämatoxylin bildet, erhält man das Hämatein durch Kochen der Lösung mit Essigsäure, wobei sich das Hämatein als braunrother voluminöser Niederschlag ausscheidet, der beim Trocknen eine grüne Farbe mit metallischem Reflex annimmt, aber zerrieben ein rothes Pulver gibt. Das Hämatein ist in Wasser, in Alkohol und in Aether löslich.

Aehnlich verhalten sich die Farbstoffe des Fernambukholzes, von *Caesalpinia brasiliensis*, welches als rothes Färbematerial vielfach angewendet wird, unter anderem zur Bereitung der rothen Dinte. Der in dem Fernambuk- und Brasilienholz enthaltene und dem Hämatein vielfach ähnliche Farbstoff wurde Brasilin genannt.

Aehnlich wie die Farbstoffe des Blauholzes verhalten sich jene des Fernambukholzes, von *Caesalpinia brasiliensis*, welches als rothes Färbematerial vielfach angewendet wird, unter anderem zur Bereitung der rothen Dinte. Der in dem Fernambuk- und Brasilienholz enthaltene und dem Hämatein vielfach ähnliche Farbstoff wurde Brasilin genannt.

Farbstoffe des Sandelholzes.

Das Sandelholz enthält Santalin.

In dem Sandelholze (*Pterocarpus santalinus*), welches zum Färben und als Zahnpulver häufig gebraucht wird, ist ein rother Farbstoff enthalten, das

Santalin: $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$.

Man erhält dasselbe durch Extraction des Holzes mit Weingeist. Füllen des Auszuges mit Bleizucker, und Zersetzung des Niederschlags mit Schwefelsäure und Alkohol.

Das Santalin stellt schön rothe mikroskopische Krystalle dar, die in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol, Aether und concentrirter Schwefelsäure sind. Die alkalischen Lösungen haben eine violette Farbe, und geben mit Chlorcalcium einen violetten Lack. Auch mit Bleioxyd ist das Santalin verbindbar.

Farbstoffe des Safflors.

Der Safflor

Die Blüten des Safflors (*Carthamus tinctorius*) enthalten einen rothen und einen gelben Farbstoff. Letzterer lässt sich aus den Blüten durch Wasser ausziehen und führt den Namen

Safflorgelb.

enthält Safflorgelb

Das Safflorgelb gehört zu den schönsten gelben organischen Farbstoffen, seine Lösung färbt stark, reagirt sauer, zersetzt sich aber an der Luft sehr bald unter Bräunung. Durch Bleizucker und Ammoniak erhält man in seinen Lösungen einen gelben Niederschlag.

Behandelt man den mit Wasser erschöpften Safflor mit kohlen-
saurem Natron, so zieht dieses das

Carthamin: $C_{28}H_{16}O_4$

oder Safflorroth aus, welches, wenn man in die Lösung etwas Baumwolle und Citronensäure bringt, sich auf die Baumwolle niederschlägt. Man löst es abermals in Sodalösung auf, und fällt es aus der Lösung durch Essigsäure oder Citronensäure. und Carthamin.

Nach dem Trocknen stellt das Carthamin ein metallisch glänzendes, in dünnen Schichten purpurrothes krystallinisches Pulver dar, welches unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, aber leicht in Alkalien löslich ist. Seine Lösungen sind schön roth gefärbt, gehen aber bald in Gelb über.

Man bedient sich des Carthamins zum Rosenrothfärben von Seide und Baumwolle. Die flüssige Schminke (*rouge vert*), und die rothen Schminkeblätter (*rouge en feuille*) enthalten hauptsächlich Carthamin. Ist in der flüssigen Schminke und in den rothen Schminkeblättern enthalten.

Als weitere rothe pflanzliche Farbstoffe erwähnen wir:

Drachenblut. Dunkelrothes Harz aus *Calamus Draco*, *Dracaena Draco*, und *Pterocarpus Draconis*. Der Farbstoff wurde Draconin genannt. Drachenblut.

Alkanna. Die Wurzelrinde der *Anchusa tinctoria* oder Orcanette. Aether zieht daraus einen schönen rothen Farbstoff aus, das Anchusin, welcher sehr wenig beständig ist. Man benutzt die Alkanna in der Pharmacie zum Färben von Tincturen, Oelen, Zahnpulver u. dgl. Alkanna

Rottlerafarbstoff. Aus *Rottlera tinctoria*, einem Baume Ostindiens, wird ein Farbmaterial gewonnen, welches in Gestalt eines ziegelrothen sandigen Pulvers in den Handel kommt. Alkalien lösen dasselbe mit rother Farbe. Aether zieht daraus das Chromogen Rottlerin: $C_{22}H_{11}O_6$, aus, welches in gelben Nadeln krystallisirt, die in Alkalien mit tieferer Farbe löslich sind. Der Rottlerafarbstoff wird zum Färben von Seide verwendet. Rottlerafarbstoff

P u r r é e.

Unter diesem Namen kommt aus Indien und China ein gelber Farbstoff in den Handel, dessen Abstammung noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist. Der färbende Bestandtheil ist eine Verbindung von schwach saurem Charakter, das Euxanthin (Euxanthinsäure), seideglänzende gelbliche in Wasser, Alkohol und Aether in der Wärme leichtlösliche Nadeln. Mit Alkalien vereinigt es sich zu leichtlöslichen gelben Verbindungen, die mit den übrigen Metalloxydsalzen gelbe Lacke geben. Bei der trockenen Destillation liefert es ein krystallinisches Sublimat: Euxanthon. Mit Salpetersäure liefert es mehrere Nitrokörper, worunter die Das Pur-
rée
enthält
Euxan-
thin.

Styphninsäure.

Styphninsäure oder Oxypikrinsäure: $C_{12}H_6(NO_4)_3O_4$

Diese Säure entsteht ausserdem bei der Behandlung zahlreicher anderer Stoffe, namentlich Harze und Farbstoffe, mit Salpetersäure. Sie ist als die Nitroverbindung einer noch unbekanntenen Säure zu betrachten: $C_{12}H_6O_4$, welche sich von der Phenylsäure durch $+2O$ unterscheidet. In ihren Eigenschaften zeigt sie grosse Aehnlichkeit mit der Trinitrophenylsäure (vergl. S. 290). Sie krystallisirt in blassgelben sechseckigen Säulen, die beim Erhitzen wie Schiesspulver abbrennen. In Wasser ist sie schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Von der Trinitrophenylsäure oder Pikrinsäure unterscheidet sie sich namentlich dadurch, dass sie mit Eisenvitriol und Baryt grün wird, während die Trinitrophenylsäure dadurch eine blutrothe Farbe annimmt.

Die Styphninsäure ist zweibasisch, und bildet meist gelbgefärbte, beim Erhitzen verpuffende Salze.

Farbstoffe des Gelbholzes.

Gelbholz, der färbende Bestandtheil ist Moringerbsäure.

Das Gelbholz, das Holz von *Morus tinctoria*, einem in Westindien wachsenden Baume, enthält als gelbes Pigment die bereits weiter oben S. 554 beschriebene gelbe Moringersäure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Moringersäure mit brauner Farbe auf, aus dieser Lösung setzen sich nach einiger Zeit ziegelrothe krümlische Massen ab, welche, mit der kleinsten Menge Ammoniak oder Kali zusammengebracht, prächtig carminrothe Lösungen bilden.

Das Gelbholz färbt mit Alaun gebeizte Zeuge schön gelb.

Farbstoffe der Curcuma.

Curcuma

Die Wurzel von *Curcuma longa* und *Curcuma rotunda* gibt an Aether einen harzigen gelbrothen Farbstoff: das Curcumin. Durch caustische Alkalien, durch kohlen- und phosphorsaure Alkalien, durch einige Alkaloide und durch Borsäure geht die Farbe des Curcumins in Braunroth über. Auf diese Eigenschaft gründet sich die Anwendung der Curcuma zu Reagenspapieren (Curcumapapier), die man durch Eintauchen ungeleimten Papiers in einen weingeistigen Auszug der Curcuma und Trocknen erhält, und zur Constatirung alkalischer Reaction in bekannter Weise anwendet. Zum Färben von Seide und Wolle wird namentlich die *Curcuma rotunda* angewendet; die Farbe ist aber wenig haltbar.

dient zur Bereitung des Curcumapapiers.

Weitere pflanzliche gelbe Farbstoffe sind:

Quercitron.

Farbstoff des Quercitron, aus der Rinde von *Quercus tinctoria*. Sie enthält das Glucosid Quercitrin, vergl. S. 543 als färbenden Bestandtheil.

Der **Wau**. Die Blüten von *Reseda luteola* enthalten ein gelbes Wau schönes Pigment, das Luteolin, gelb, krystallisirbar und ohne Zersetzung sublimirbar. In Wasser wenig, leichter in Alkohol und Aether löslich.

Der gelbe Farbstoff des Mangostabaumes. Die Fruchtschalen Mangostan enthalten das Mangostin, goldgelbe glänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Blättchen.

Der gelbe Farbstoff des Gummi-Gutts, ein von *Hebradendron Cambogioides* stammendes Harz, als Malerfarbe viel angewendet, und giftig. Gummi-Gutt In Ammoniak löst es sich mit tiefrother Farbe.

Der **Orlean**, ein gelber Farbstoff, den man aus dem Fruchtfleische Orlean der Samen von *Bixa orellana*, eines südamerikanischen Baumes, erhält. Er kommt in getrockneten Kuchen in den Handel, und enthält ein gelbes und ein rothes Pigment.

Der Orlean wird in der Färberei angewendet.

Gelbe Pigmente enthalten ferner:

Rhamnus tinctoria und *cathartica* (Xanthorhamnin, Chryso- Weitere gelbe Pigmente. rhamnin und Rhamnoxanthin); — *Gentiana lutea* (Gentianin); *Morinda citrifolia* (Morindin); — *Spartium scoparium* (Scoparin); — *Radix Pipitzahoa* (Pipitzahoiensäure); — *Genista tinctoria*, *Serratula tinctoria*, *Datisca cannabina*, und andere Pflanzen mehr.

I n d i g o.

Das unter dem Namen Indigo bekannte wichtige Farbmateriale Indigo des Handels ist Kunstproduct und ein Gemenge verschiedener Stoffe.

Man erhält es aus verschiedenen Pflanzen, die das Chromogen des blauen Pigmentes des Indigo's enthalten, durch eine eigenthümliche Behandlung dieser Pflanzen, die wir weiter unten näher schildern werden.

Die Pflanzen, aus denen der Indigo gewonnen wird, sind sehr verschiedenartig. Vorzugsweise gehören dazu mehrere Species der Gattung *Indigofera*, der *Waid*: *Isatis tinctoria*, dann *Polygonum tinctorium*, *Galega tinctoria*, *Nerium tinctorium*, *Wrightia tinctoria*.

Der daraus gewonnene käufliche Indigo enthält ausser seinem Bestandtheile des rohen Indigo's. wesentlichen Bestandtheile, dem blauen Farbstoff (Indigblau) noch Indigleim, Indigbraun und Indigroth.

Wird der rohe Indigo mit verdünnter Essigsäure behandelt, so löst diese den

Indigleim auf. Der Indigleim hat viele Aehnlichkeit mit dem in Indigleim Alkohol löslichen Theil des Klebers (s. diesen), und ist jedenfalls eine zu den Albuminaten gehörende Verbindung.

Der mit Essigsäure erschöpfte Indigo, mit Kali behandelt, gibt an dieses

Indig-
braun.

Indigbraun ab, welches aus der kalischen Lösung durch Säuren als eine braune, amorphe, flockige Masse gefällt wird.

Behandelt man endlich den von Indigleim und Indigbraun befreiten Indigo mit Alkohol, so zieht dieser in der Kochhitze

Indigroth.

Indigroth aus, ein rothes Pigment, nach Einigen in den, Indigo liefernden, Pflanzen bereits fertig gebildet enthalten, welches nach dem Verdunsten des alkoholischen Auszugs als ein rothbraunes in Aether und Alkohol lösliches Pulver zurückbleibt.

Alle diese Bestandtheile des rohen Indigo's sind für seine Anwendung als Färbmittel unwesentlich, und auch nur sehr wenig gekannt.

Indigblau. Indigotin: $C_{16}H_5NO_2$.

Indigblau.

Dieser wesentliche Bestandtheil des Indigo's bleibt nach der Behandlung des Indigo's mit Essigsäure, Alkalien und siedendem Alkohol zurück, und besitzt vollkommen rein dargestellt folgende Eigenschaften: Das Indigblau stellt entweder ein rein dunkelblaues amorphes Pulver, oder purpurfarbige Krystallblätter von Kupferglanz dar; beim Reiben, oder wenn compacte Stücke mit dem Nagel geritzt werden, wird es metallisch kupferglänzend, es ist geruch- und geschmacklos, und unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es unzersetzt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Indigblau leicht in der Kälte, und ohne alle Gasentwicklung mit schön dunkelblauer Farbe. Die Lösung des Indigo's in Schwefelsäure (Indigo-Schwefelsäure) wird in der Färberei angewendet. Sie enthält verschiedene gepaarte Verbindungen der Schwefelsäure mit Indigblau.

Ueber-
gang des
Indig-
blaus in
Indigweiss
durch re-
ducirende
Agentien.

Sehr wichtig ist das Verhalten des Indigblau's gegen reducirende Agentien: alkalische Eisenvitriol enthaltende Flüssigkeiten — ein Gemisch von Traubenzucker, Weingeist und concentrirter Natronlauge — faulenden Harn u. dgl. Unter der Einwirkung dieser Agentien verwandelt sich nämlich das Indigblau in sein Chromogen: das Indigweiss (s. unten), welches sich in den alkalischen Flüssigkeiten mit gelber Farbe auflöst, aber in Berührung mit Luft und Sauerstoff sogleich wieder in Indigblau unter Sauerstoffaufnahme übergeht.

• Dieses Verhalten wird in der Färberei und zur Darstellung eines reinen Indigblau benutzt.

Darstel-
lung.

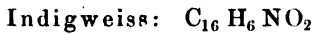
Man erhält das reine Indigblau durch vorsichtiges Erhitzen des rohen in einem passenden Sublimationsapparate, wobei es in kupferrothen Krystallen sublimirt. Leichter aber wird es auf nassem Wege dargestellt, indem man gepulverten Indigo mit einer Mischung von Traubenzucker, Alkohol und Natronlauge in einer verschliessbaren und vollkommen gefüllten Flasche bis zur Entfärbung stehen lässt.

Man giesst die gelbe, nur das Chromogen des Indigo's enthaltende Flüssigkeit klar ab, und lässt sie nun an der Luft stehen, wobei sich das Indigweiss allmählich wieder in Indigblau verwandelt, welches sich niederschlägt.

Im Organismus scheint nach innerlichem Gebrauche des Indigo's ein Theil desselben zu Chromogen reducirt und in den Harn übergeführt zu werden, da man beobachtet hat, dass in solchen Fällen der Harn nach einigem Stehen an der Luft blau wird und Indigblau fallen lässt. Man hat übrigens auch schon die Abscheidung von Indigblau aus dem Harn in Gestalt blauer Sedimente beobachtet, wo kein Indigo genossen worden war. Die Entstehung des Indigo's in solchen Fällen ist unaufgeklärt. Auch in der Kuhmilch hat man Indigblau an der Luft sich abscheiden gesehen. Dies würde sich aus einem Gehalte des Futters an Indigo liefernden Pflanzen erklären lassen.

Indigblau findet sich zuweilen im Harn nach Indigogenuss, aber auch ohne diesen.

nach in der Kuhmilch.



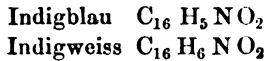
Man hat Grund anzunehmen, dass das Chromogen des Indigblaus, welches man durch die Behandlung des Letzteren mit reducirenden Agentien erhält (s. oben), identisch mit demjenigen ist, welches in den Indigo liefernden Pflanzen vorkommt.

Das Chromogen des Indigo ist

Das rein dargestellte Indigweiss ist weiss, krystallisirbar, geruch- und geschmacklos vollkommen neutral, unlöslich im Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Werden seine Lösungen der Luft ausgesetzt, so schlägt sich alsbald Indigblau nieder.

Indigweiss.

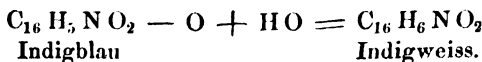
Vergleicht man die Formeln des Indigweisses und Indigblaus:



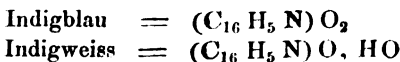
Ansichten über seine Constitution.

so ergibt sich, dass das Indigweiss nur 1 Aeq. H mehr enthält.

Man kann daher das Indigweiss als das Hydrür des Indigblaus betrachten, und sich seine Bildung aus Indigblau so denken, dass unter der Einwirkung reducirender Agentien bei Gegenwart von Wasser eine Zersetzung des Letzteren stattfindet, wobei sich der Wasserstoff desselben mit dem Indigblau zu Indigweiss vereinigt; — oder man kann das Indigblau als das Oxyd des Radicals Inden: $C_{16}H_5N$, — $(C_{16}H_5N)O_2$, auffassen, in welchem Falle dann der Vorgang des Uebergangs von Indigblau in Indigweiss durch Austritt von Sauerstoff unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser gedeutet werden müsste:



Es wäre dann:



d. h. das Hydrat eines niedrigeren Oxydes.

seine Lösun-
gen
färben Ge-
webe dau-
ernd blau.

Wird das Indigweiss in Lösungen mit organischen Geweben zusammengebracht, und das getränkte Gewebe dann der Luft ausgesetzt, so färbt es sich in Folge der Bildung von Indigblau dauerhaft und ohne Anwendung eines Beizmittels blau (Blaufärben mittelst Indigoküpen s. unten).

Ist ein empfindliches Reagens auf Sauerstoff.

Wegen seiner Eigenschaft, sich an der Luft blau zu färben, ist das Indigweiss ein empfindliches Reagens auf freien Sauerstoff.

Darstellung.

Man erhält das Indigweiss nur schwierig rein. Man behandelt in Wasser vertheilten Indigo mit Eisenvitriol und Aetzkalk, wobei das Indigblau in Indigweiss übergeht, und in der alkalischen Flüssigkeit sich mit gelber Farbe auflöst. Die Lösung bringt man mittelst eines Hebers in mit Kohlensäure gefüllte Flaschen, und versetzt sie mit kochender verdünnter Salzsäure, wodurch das Indigweiss in weisslichen Flocken gefällt wird, die sich allmählich in deutliche Krystallschuppen verwandeln. Man filtrirt sie bei Luftabschluss ab, und trocknet sie im luftleeren Raume.

Indican.

Es wurde bereits weiter oben erwähnt, dass man das aus Indigblau durch reducirende Agentien erhaltene Indigweiss für das Chromogen des Indigo's überhaupt hält. Es scheint aber, dass Indigo sich aus verschiedenen Chromogenen bilden könne, denn man hat aus dem Waid (*Isatis tinctoria*) einen Stoff isolirt, der eine an der Luft unveränderliche gummiartige Masse darstellt (Indican), und der mit Säuren oder Fermenten behandelt, sich in Indigblau und einen zuckerähnlichen Stoff spaltet.

Von den Verbindungen des Indigblaus sind die Indigoschwefelsäuren von praktischer Bedeutung.

Indigo-Schwefelsäuren.

Indigo-Schwefelsäuren. Indigblau löst sich, wie bereits oben erwähnt wurde, in concentrirter Schwefelsäure, namentlich aber leicht in Nordhäuser Vitriolöl mit schön blauer Farbe auf; dabei bilden sich, wie es scheint, mehrere sogenannte gepaarte Säuren, von denen aber nur zwei näher gekannt sind, nämlich:

Indigblau-Schwefelsäure (Cörolinschwefelsäure):



Indigblau-Schwefelsäure.

Blaue amorphe, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Masse, die ähnlich wie das Indigblau selbst durch Reductionsmittel entfärbt, an der Luft aber wieder blau wird.

Die Säure scheint einbasisch zu sein, und verbindet sich mit Basen zu amorphen, kupferfarbenen, in Lösung blauen Salzen.

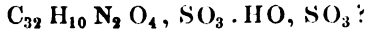
Indigblauschwefelsäure Kali

Das indigblauschwefelsaure Kali: $C_{16} H_4 NO, SO_3 \cdot KO, SO_3$, erhält man durch Auflösen von Indigo in concentrirter Schwefelsäure, und Sättigen der Lösung mit kohlenurem Kali in Gestalt eines schön blauen Niederschlags, der gewaschen und getrocknet ein schön blaues, beim Zerreiben kupferglänzendes Pulver darstellt, welches löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol ist.

Das indigblauschwefelsaure Kali wird im Grossen bereitet und als Indigcarmin in den Handel gebracht.

Kommt als Indigcarmin in den Handel.

Phönizin-Schwefelsäure (Purpurschwefelsäure):



In Wasser und Alkohol leicht lösliches purpurfarbendes Pulver, welches sich bei sonstiger grosser Uebereinstimmung der Eigenschaften durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure von der Indigblauschwefelsäure unterscheidet.

Phönizinschwefelsäure.

Man erhält diese beiden Säuren und trennt sie von einander, indem man gepulvertes Indigblau mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, und die Flüssigkeit nach einigen Stunden mit Wasser verdünnt, wobei sich die Phönizin-Schwefelsäure als blaues Pulver abscheidet. Die gelöst bleibende Indigblau-Schwefelsäure schlägt man auf hineingelegte Wolle oder Flanell nieder, und entzieht sie diesen dadurch blau gefärbten Geweben durch verdünntes Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung versetzt man mit essigsäurem Bleioxyd, wodurch indigblauschwefelsaures Bleioxyd niederfällt, welches man mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und nun eine farblose Lösung der Säure erhält, die an der Luft blau wird, und beim Verdunsten die Indigblau-Schwefelsäure zurücklässt.

Darstellung und Trennung dieser beiden Säuren.

Eine Auflösung von Indigblau in concentrirter Schwefelsäure findet unter der Bezeichnung: Indigsolution in der analytischen Chemie zur Erkennung der Salpetersäure Anwendung.

Eine Auflösung von Indigo in Schwefelsäure dient zur Erkennung der Salpetersäure.

Gewinnung des Indigos. Man gewinnt den Indigo vorzugsweise aus Pflanzen der Gattung *Indigofera* (*Indigofera Anil* u. a.), indem man dieselben in einem Behälter mit Wasser übergiesst, und einige Zeit sich selbst überlässt. Sehr bald tritt bei mittlerer Temperatur eine Gährung ein, bei welcher sich Kohlensäure- und Wasserstoffgas entwickelt. Ist die Gährung beendigt, so lässt man die gelbliche Flüssigkeit ab, und bringt sie durch Schlagen, Umrühren etc. mit Luft möglichst vollständig in Berührung, wobei sie sich mehr und mehr blau färbt, und einen blauen Niederschlag, den Indigo absetzt. Die Theorie des Vorganges ist unaufgeklärt; dass aber Gährung nicht unumgänglich nothwendig ist, ergibt sich aus der Gewinnungsweise des Indigo's auf Coromandel, wo man die getrockneten Blätter von *Indigofera Anil* bloss mit Wasser auszieht, Kalkwasser zufügt, und den sich bildenden Niederschlag sammelt, der an der Luft allmählich in Indigo übergeht.

Gewinnung des Indigos.

Wichtigere Zersetzungsproducte des Indigos.

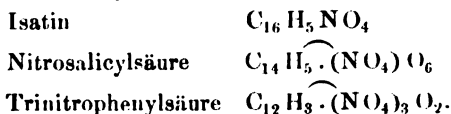
Der Indigo liefert bei der Behandlung mit verschiedenen chemischen Agentien zahlreiche Derivate, die auf eine sehr nahe Beziehung

Zersetzungsproducte des Indigo.

desselben zur Salicyl- und Phenylreihe hinweisen, wie nachstehende Zusammenstellung erläutert:

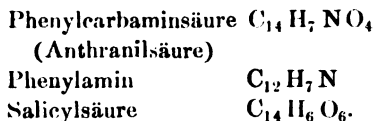
durch Salpetersäure.

Durch Einwirkung von Salpetersäure entstehen aus dem Indigo:



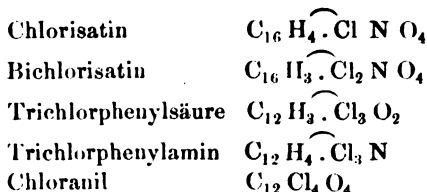
durch Alkalien.

Durch Einwirkung von Kali:



durch Chlor.

Durch Einwirkung von Chlor:



und analoge Producte bei der Einwirkung von Brom.

Von diesen Zersetzungsproducten wurden die der Salicyl- und Phenylreihe angehörigen am betreffenden Orte bereits besprochen, wir haben daher hier nur mehr das Isatin und seine Derivate ins Auge zu fassen.

Isatin: $C_{16} H_5 N O_4$.

Isatin.

Diese Verbindung entsteht aus dem Indigo durch Behandlung desselben mit Salpetersäure oder Chromsäure. Nach dem Verschwinden der blauen Färbung krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit das Isatin aus.

Dasselbe bildet morgenrothe schön glänzende Prismen, die in kaltem Wasser wenig, leicht aber in kochendem, so wie in Alkohol und Aether löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt es, und sublimirt zum Theil unzersetzt.

Das Isatin vereinigt sich mit Silberoxyd zu der Verbindung:



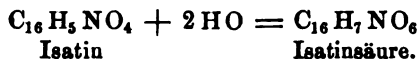
welche carminrothe Krystalle darstellt. Von dem Isatin sind ebenfalls zahlreiche Derivate dargestellt. Mehrere dieser Verbindungen sind wichtige Stützen der Substitutionstheorie, keine derselben aber bietet ein praktisches Interesse dar.

Zersetzungsproducte des Isatins

Die wichtigeren Verwandlungen des Isatins, welche übrigens zum Theil mit denen des Indigo's selbst zusammenfallen, sind folgende:

Isatin mit Kali gibt:

Isatinsäure: $C_{16}H_7NO_6$, eine Umwandlung, die einfach auf Wasseraufnahme beruht, denn:

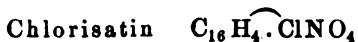


durch
Kali,

Beim Erwärmen zerfällt die Isatinsäure in der That auch wieder in Wasser und Isatin.

Mit Kali destillirt, gibt das Isatin Phenylamin. Durch die Einwirkung von Chlor bilden sich:

durch
Chlor,
Brom etc.,



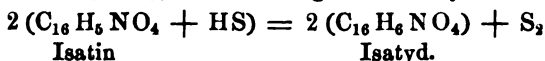
Beide verhalten sich dem Isatin ausserordentlich analog und geben, namentlich mit Kali behandelt, der Isatinsäure analoge Producte, nämlich die Chlor- und Bichlorisatinsäure.

Brom verhält sich ähnlich, und gibt parallelgehende Producte.

Wenn man Isatin mit Schwefelammonium, oder mit Wasserstoff *in statu nascenti* (Zink und verdünnte Schwefelsäure) zusammenbringt, so nimmt es 1 Aeq. H auf, und verwandelt sich in:

durch
Schwefel-
ammonium,

Isatyd: $C_{16}H_6NO_4$, ein schmutzig weisses krystallinisches Pulver:



Chlorisatin und Bromisatin in gleicher Weise behandelt, liefern Chlorisatyd und Bromisatyd.

Durch Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung bildet sich unter Abscheidung von Schwefel:

durch
Schwefel-
wasserstoff,

Sulfisatyd: $C_{16}H_6N_2O_2S_2$, welches durch Kali sich in Indin: $C_{32}H_{10}N_2O_4$, verwandelt.

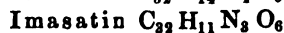
Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Isatin entstehen mehrere wohlcharakterisirte Producte von dem Charakter der Amide oder der Aminsäuren.

durch
Ammoniak.

Isatinamid: $C_{16}H_6N_7O_2$, dunkelgelbe, in Wasser unlösliche, in kochendem Alkohol leicht lösliche Krystalle, die sich beim Erhitzen unter Ammoniakentwicklung zersetzen. Chlorisatin und Bromisatin geben mit Ammoniak analoge Verbindungen.

Isatinaminsäure: $C_{32}H_{13}N_3O_8$, dem Jodquecksilber ähnliche rothe Blättchen, die in Aether leicht löslich sind. Die Säure ist einbasisch.

Ausserdem entstehen unter gewissen Bedingungen aus dem Isatin durch Behandlung mit Ammoniak noch:



Endlich ist noch zu erwähnen, dass sich das Isatin selbst ebenso wie seine Substitutionsderivate, ähnlich den Aldehyden, mit zweifach schwefligsauren Alkalien zu krystallisirbaren Verbindungen vereinigen.

Praktische Bemerkungen.

Der Indigo ist eines der technisch wichtigsten Färbematerialien, und zwar ist er eine sogenannte substantive Farbe, d. h. eine solche, die sich auf organische Gewebe ohne Anwendung eines Beizmittels dauernd fixirt.

Indigo-Färberei.

Man färbt mit Indigo auf zweierlei Weise: mittelst einer Auflösung des Indigo's in Schwefelsäure, die vorher hinreichend mit Wasser verdünnt sein muss (sächsisch-Blaufärberei), oder mittelst sogenannter Indigküpen, worunter man Flüssigkeiten versteht, die das Chromogen des Indigo's gelöst enthalten. Man gewinnt derartige Flüssigkeiten, wenn man Indigo durch Eisenvitriol und Kalk bei Gegenwart von Wasser, auch wohl durch faulenden Harn, Auripigment (zweifach Schwefelarsen), nicht selten unter Zusatz von Waid zu Indigweiss reducirt, und dann die zu färbenden Zeuge mit der Lösung desselben tränkt. Bei Zutritt der Luft werden sie dann dauernd blau gefärbt.

Farbstoffe und Chromogene der Flechten.

Allgemeiner Charakter.

In der Familie der Flechten (*Lichenes*) sind gewisse Verbindungen ziemlich allgemein verbreitet, die entweder Chromogene sind, oder durch verschiedene Einwirkungen sich in der Art spalten, dass eines der Spaltungsproducte ein Chromogen ist. Viele derartige Verbindungen können als gepaarte Verbindungen eines und desselben Chromogens mit verschiedenen anderen Materien (meist Säuren) angesehen werden. Häufig endlich ist das durch Spaltung entstandene Chromogen selbst wieder eine gepaarte spaltungsfähige Verbindung, die in ein einfacheres Chromogen und eine Säure gespalten werden kann.

Die sogenannten Flechtensäuren sind solche gepaarte Chromogene: bei der Behandlung mit Alkalien, ja wohl auch schon durch blosses Kochen mit Alkohol oder Wasser, zerfallen sie in eine einfachere Säure und in einen zweiten Körper, der selbst wieder eine Säure, oder aber ein indifferenten Körper ist. Einer der gewöhnlichsten durch solche Spaltungen entstehenden Stoffe ist die unten zu erwähnende Orsellinsäure, die aber selbst wieder leicht in Orcin und Kohlensäure zerfällt. Orcin aber ist ein Chromogen, welches durch Ammoniak und Sauerstoff bei Gegenwart von Feuchtigkeit in ein rothes Pigment übergeht, und wahrscheinlich in allen als Färbematerial dienenden Flechten in mehr oder weniger complicirter Paarung enthalten ist.

Die wichtigeren und allgemeiner verbreiteten dieser Flechtenstoffe sind folgende:

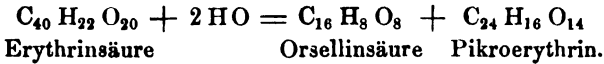
Erythrinsäure

Erythrinsäure: $C_{40} H_{22} O_{20}$.

Diese Säure ist ein Bestandtheil der *Rocella tinctoria*. Sie krystal-

lisirt in feinen farblosen Nadeln, die in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, und sich an ammoniakhaltiger feuchter Luft röthen. Durch Chlorkalk wird sie ebenfalls blutroth gefärbt. Sie ist eine nur schwache Säure.

Beim Kochen mit Alkohol, mit Wasser, aber schneller noch beim Kochen mit Barythydrat zerfällt die Erythrinsäure in Orsellinsäure und Pikoerythrin:



spaltet sich in Orsellinsäure und Pikoerythrin.

Die Orsellinsäure: $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_8$, eines der allgemeinsten Spaltungsproducte der Flechtenstoffe, krystallisirt in farblosen, bitter und zugleich sauer schmeckenden Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und sich durch Chlorkalk vorübergehend violett färben. An ammoniakhaltiger feuchter Luft färbt sich die Orsellinsäure tief roth.

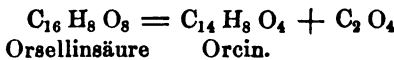
Orsellinsäure

Die Orsellinsäure ist einbasisch, und bildet wohlcharakterisirte Salze. Auch der Aethyläther derselben ist dargestellt, dessen Zusammen-

setzung typisch $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{16}\text{H}_7\text{O}_6 \\ \text{C}_4\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}_2$ geschrieben werden müsste.

Diese Verbindung wurde früher Lecanoräther genannt.

Der trockenen Destillation unterworfen, oder längere Zeit mit Wasser gekocht, zerfällt die Orsellinsäure in Orcin und Kohlensäure:

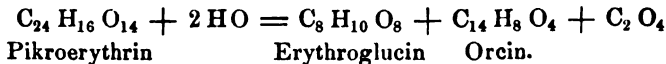


zerfällt in Orcin und Kohlensäure.

Das Pikoerythrin: $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_{14}$, stellt farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, sehr bitter schmeckende Krystalle dar, die sich ebenso wie die Erythrinsäure an ammoniakhaltiger Luft roth färben und durch Chlorkalk blutroth gefärbt werden. Das Pikoerythrin ist indifferent.

Pikoerythrin

Mit Wasser, oder schneller noch mit Aetzbaryt gekocht, zerfällt es in Erythroglucin, Orcin und Kohlensäure:

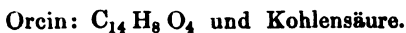
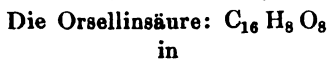
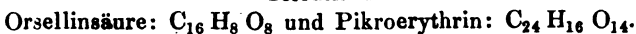
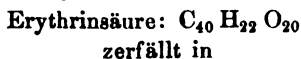


zerfällt in Erythroglucin, Orcin und Kohlensäure.

Erythroglucin: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8$, ist dem Mannit homolog, und bildet demantglänzende süßschmeckende Krystalle, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind und beim Erhitzen sich mit einem Geruch nach verbranntem Zucker zersetzen. Gleich dem Mannit liefert das Erythroglucin mit Salpetersäure eine explosive Nitroverbindung.

Erythroglucin.

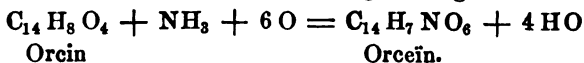
Die Spaltungen der Erythrinsäure erläutert nachstehendes Schema:



tige Chromogen. Das Orcin krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen, schmeckt deutlich süss, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, und ist sublimirbar. Durch Chlorkalk wird es roth gefärbt. Mit Ammoniak übergossen und längere Zeit der Luft dargeboten, verwandelt es sich in eine dunkelrothe Lösung von Orcein-Ammoniak, aus welcher durch Essigsäure das Orcein gefällt wird.

Orcein: $C_{14}H_7NO_6$, stellt ein braunes Pulver dar, welches in Ammoniak und Alkalien mit violetter Farbe löslich ist, und aus diesen Lösungen durch Blei- und Silbersalze gefällt wird. Schwefelwasserstoff entfärbt die Orceinlösung, durch Säuren kommt aber unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas die ursprüngliche Färbung wieder zum Vorschein.

Der Uebergang des Orcins in Orcein durch Ammoniak und Sauerstoff lässt sich durch nachstehende Formelgleichung ausdrücken:

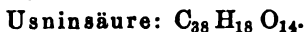


Mit Brom gibt das Orcein Substitutionsproducte.

Farbstoff der Orseille.

Unter dem Namen Orseille, Archil, Cudbear, Persio kommen gewisse Färbematerialien in den Handel, die Kunstproducte aus verschiedenen Flechtenarten sind; namentlich dienen zu ihrer Bereitung: *Lichen roccella*, *Lichen tartaricus*, *Variolaria dealbata* und *Gyrophora pustulata*. Die gepulverten Flechten werden mit Harn vermischt an einem warmen Orte bei Zutritt der Luft längere Zeit stehen gelassen, wobei eine Art Gährung eintritt und sich die ganze Flüssigkeit allmählich purpurn färbt. Der Farbstoff wird unter mancherlei Zusätzen unter der Form eines violetten oder rothen Teiges, auch wohl als Pulver in den Handel gebracht.

Die Orseille verdankt ihre Farbe jedenfalls dem aus den Flechtensäuren durch Ammoniak (aus dem Harn) und atmosphärische Luft sich bildenden Orcein.



Die Usninsäure ist in einer grossen Anzahl von Flechten nachgewiesen, namentlich aber in den Usneaarten. Sie bildet gelbe glänzende Krystallblättchen, die unlöslich in Wasser, und schwerlöslich in Alkohol und Aether sind. Mit Basen bildet sie Salze, die sich an der Luft roth färben. Der trockenen Destillation unterworfen liefert sie

Betaorcin: $C_{16}H_{10}O_4$, einen dem Orcin seiner Zusammensetzung nach homologen krystallisirbaren Körper, von süssem Geschmack, in Wasser, Weingeist und Aether löslich, sublimirbar, und sich gegen Chlorkalk und ammoniakhaltige Luft wie Orcin verhaltend.

Cetrarsäure: $C_{36} H_{16} O_{16}$.

Cetrarsäure.

Diese Säure findet sich im isländischen Moose (*Cetraria islandica*). Sie stellt nadelförmige, feine glänzende, intensiv bitter schmeckende Krystalle dar, die in Wasser wenig, in heissem Alkohol dagegen leicht löslich sind. Mit Basen bildet sie Salze, von welchen die mit Alkalien in Wasser löslich sind. In Ammoniak löst sich die Cetrarsäure mit gelber Farbe, die an der Luft in Braun übergeht.

Chrysophansäure: $C_{40} H_{16} O_{12}$.

Chrysophansäure.

Die Chrysophansäure wurde in einer Flechte: *Parmelia parietina*, aber ausserdem auch in der Rhabarberwurzel: *Radix Rhei*, aufgefunden. Sie krystallisirt in glänzenden gelben Nadeln, die geschmack- und geruchlos, und in Alkohol mit tiefrother Färbung löslich sind. Auch in Aether ist sie löslich. Beim Erhitzen sublimirt sie zum grossen Theile unzersetzt. Mit Alkalien bildet die Säure schön tiefrothe Lösungen. Die Salze werden aber beim Trocknen violett; sie werden schon durch Kohlensäure zersetzt. Concentrirte Salpetersäure führt die Chrysophansäure in einen rothen Körper über, der sich in Ammoniak mit prachtvoll violetter Farbe auflöst.

Die Chrysophansäure, innerlich genommen, wirkt ähnlich wie Rhabarber, und scheint auch in den Sennesblättern enthalten zu sein.

Farbstoff des Lackmus.

Lackmus.

So vielfach der Farbstoff, der unter dem Namen Lackmus (*Tournefort, Litmus*) in den Handel kommenden Farbware, namentlich zur Bereitung der Lackmus-Reagenspapiere und der zu gleichen Zwecken dienenden Lackmustinctur angewendet wird, so wenig weiss man über die chemische Natur des Farbstoffes und den Vorgang seiner Erzeugung.

Der Lackmus wird aus mehreren Flechten, namentlich aber aus *Lecanora tartarea*, in ganz ähnlicher Weise wie die Orseille bereitet. Die Flechte wird gemahlen und mit ammoniakalischen Flüssigkeiten, Harz z. B., der Verwesung überlassen. Man setzt hierauf Alaun, Pottasche und Kalk zu, und überlässt die Mischung sich selbst so lange, bis das Maximum an Farbstoff erreicht ist. Man formt dann die Masse unter Zusatz von Sand und Kreide zu Würfeln, und bringt sie so in den Handel. Die Theorie des Vorgangs ist unaufgeklärt, doch weiss man, dass der eigentliche Farbstoff des Lackmus in freiem Zustande roth ist, und nur durch den Zusatz von Alkalien oder Kalk blau wird. Durch die blaue Färbung, welche der Lackmusfarbstoff durch Alkalien annimmt, erweist sich derselbe von dem der Orseille wesentlich verschieden.

Der blaue wässrige Auszug des Lackmus: die Lackmustinctur, findet in der analytischen Chemie die bekannte Anwendung, die sich aus den oben angeführten Eigenschaften desselben erklärt.

Chlorophyll. Blattgrün.

Unter dieser Benennung versteht man den verbreitetsten Farbstoff des Pflanzenreichs, den grünen Farbstoff der Blätter und aller grünen Pflanzentheile überhaupt. Im Allgemeinen beobachtet man eine grüne Färbung nur an solchen Theilen der Pflanze, die dem Einflusse des Lichtes ausgesetzt sind. Es findet sich ferner das Chlorophyll immer innerhalb der Zellen in Gestalt der sogenannten Chlorophyllkörner, welche aber keineswegs aus reinem Farbstoff bestehen, sondern ein Gemenge verschiedener Stoffe darstellen. Ueberhaupt ist die Menge des Farbstoffs auch in den gesättigt grünen Theilen der Pflanzen ausserordentlich gering, so dass es schwer hält, eine nur einigermaassen erhebliche Menge desselben zu gewinnen. Dies ist auch der Grund, warum unsere Kenntnisse über diesen Farbstoff nur sehr unvollständig sind. Aether zieht aus den grünen Pflanzentheilen das Chlorophyll aus, allein gleichzeitig auch noch andere Stoffe. Zur weiteren Reinigung behandelt man den Rückstand der ätherischen Lösung mit Alkohol, worin sich das Chlorophyll mit grüner Farbe löst, während Wachs und andere Stoffe ungelöst bleiben, dampft wieder ab, löst in Salzsäure, fällt aus der salzsauren Lösung den Farbstoff durch Wasser, löst in Kalilauge und fällt durch Essigsäure.

Chloro-
phyll.

So dargestellt ist das Chlorophyll eine dunkelgrüne, erdige, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien mit schön grüner Färbung lösliche Masse, die sich erst über 200° C. erhitzt, zersetzt.

Durch das Sonnenlicht werden seine Lösungen gelb gefärbt, ebenso wird seine salzsaure Lösung durch metallisches Zink verändert, nimmt man jedoch das metallische Zink heraus, und dampft die Lösung ab, so färbt sie sich wieder grün. Durch Salpetersäure wird das Chlorophyll ebenfalls entfärbt. Das Chlorophyll ist demnach eine sehr unbeständige Farbe. Seine Zusammensetzung ist noch nicht genau bekannt, doch soll es Stickstoff und Eisen enthalten.

b. Thierische Farbstoffe.

Von diesen reihen sich unmittelbar an die pflanzlichen Farbstoffe an, und werden auch technisch angewendet die folgenden:

Farbstoff der Cochenille.

Coccusroth, Carmin.

Dieser Farbstoff findet sich in der Cochenille: den Weibchen des auf verschiedenen Cactusarten nistenden Insects *Coccus Cacti*, aus der Familie der Aphidiä, welches ursprünglich in Mexico auf Cactus gezo-

Cocher-
nille.

gen wird, und der Malerei und Färberei den ausgezeichneten Scharlach und Carmin liefert.

Carmin-
säure.

Das gewöhnliche Coccusroth ist ein Gemenge mehrerer Körper, unter welchen als das eigentliche Pigment die Carminsäure: $C_{38}H_{14}O_{16}$ hervorzuheben ist. Dieselbe stellt eine purpurfarbene zerreibliche Masse dar, die ein sehr schön rothes Pulver gibt. Sie löst sich in Wasser und Alkohol, dagegen nur wenig in Aether; auch in Salz- und Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich. Beim Erhitzen wird sie zersetzt. Gewisse Metalloxydlösungen erzeugen in den Auflösungen der Carminsäure schön purpurrothe Niederschläge, namentlich gibt Alaun auf Zusatz von Ammoniak einen prachtvoll carminrothen Lack.

Salpetersäure erzeugt eine krystallisirbare Nitroverbindung: die Nitrococussäure: $C_{16}H_{10}(NO_4)_4O_6$, welche gelbe rhombische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Prismen darstellt. Ihre Salze (sie ist zweibasisch) detoniren beim Erhitzen.

Darstel-
lang.

Die Darstellung der reinen Carminsäure ist sehr umständlich; im Wesentlichen besteht sie darin, dass man die wässrige Cochenilleabkochung mit Bleizucker fällt, den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, von Neuem mit einer angesäuerten Bleizuckerlösung niederschlägt, und die Zerlegung mit Schwefelwasserstoff wiederholt.

Die so erhaltene Carminsäure verdampft man zur Trockene, löst sie in Alkohol, digerirt mit carminsaurem Bleioxyd, und vermischt mit Aether, um eine kleine Menge stickstoffhaltiger Substanzen zu fällen. Das Filtrat liefert die Carminsäure rein.

Die Cochenille dient zum Färben von Seide und Wolle in Scharlach und Ponceauroth, zur Bereitung des Carmins und Carminlacks, feiner Malerfarben, und zur Bereitung von Schminke. In Ammoniak gelöst gibt sie eine schön rothe Dinte.

Die rothe
Dinte ist
eine Auf-
lösung
von Car-
min in
Ammo-
niak.

Auch als Heilmittel, und zwar als harntreibendes, ist sie angewendet. Bei innerlichem Gebrauche scheint die Carminsäure unzersetzt in den Harn überzugehen.

K e r m e s .

Kermes.

Die Weibchen von *Coccus ilicis* und *Coccus polonicus*, welche in Südeuropa von gewissen Eichen, unter anderen *Quercus coccifera* gesammelt werden, enthalten einen ähnlichen Farbstoff wie die Cochenille, der auch in gleicher Weise angewendet werden kann. In älterer Zeit hielt man diese Thierchen für pflanzliche Samen, und nannte sie *grana Kermes*. Möglicher Weise ist der Farbstoff identisch mit dem der Cochenille.

Lack-Lack- und Lac-dye.

Lack-
Lack,
Lack-dye.

Es sind dies in den Handel kommende Farbstoffe, die den obigen ähnlich sind, und ebenfalls von Coccusarten abstammen. Lack-Lack von

Coccus Lacca, der Lackschildlaus, die auch das Schellack, ein unten näher zu beschreibendes Harz liefert. Die Abstammung des Lack-dye ist ungewiss. Es wird mit Zinnsalz als Beize in der Scharlachfärberei angewandt.

Die nachstehenden den höheren Thierklassen eigenthümlichen Farbstoffe finden keinerlei technische Anwendung, und haben zunächst nur physiologisches Interesse. Sie sind stickstoffhaltig, gewöhnlich amorph, kommen theils in Lösung, theils aufgeschwemmt vor, und sind sehr wenig beständig. Ob alle, wie man vermuthet, durch eine Metamorphose des Blutfarbstoffs und aus diesem entstehen, ist noch nicht entschieden, doch sehr wahrscheinlich.

Es sind diese Farbstoffe nachstehende:

H ä m a t i n.

Blutfarbstoff, Blutroth.



Der rothe Farbstoff des Blutes der höheren Thiere findet sich zunächst nur in den Blutkörperchen, und zwar als wahrscheinlich flüssiger Inhalt derselben. Bei verschiedenen pathologischen Zuständen aber, wo das Blut eine Art Zersetzung erleidet, und gewisse Bestandtheile desselben aus den Gefäßen in die umliegenden Gewebe austreten, scheint auch das Hämatin als solches abgelagert werden zu können. Hämatin.

Die Darstellung eines löslichen Hämatins ist noch nicht gelungen, und es ist zweifelhaft, ob jene unlösliche Modification des Hämatins, die wir darzustellen vermögen, nicht auch sonst verändert ist. Eigenschaften und Vorkommen des Blutroths

So wie wir es darzustellen vermögen, stellt es ein bräunlich-schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Zuweilen aber nimmt kochender Alkohol einen Theil auf.

Auf dem Platinblech erhitzt, riecht es nach verbranntem Horn, und hinterläßt nach vollständigem Verbrennen der Kohle reines Eisenoxyd. Das im Hämatin enthaltene Eisen kann durch Schwefelalkalien als Schwefeleisen abgeschieden werden.

Mineralsäuren bilden mit dem Hämatin in Wasser unlösliche, in Weingeist aber lösliche Verbindungen, und es löst sich daher selbes in mit Schwefelsäure angesäuertem Weingeist auf. Auch in Alkalien, ätzen und kohlensauren, löst sich das Hämatin auf, und Säuren schlagen es aus seinen Lösungen nieder. Beim Kochen mit Alkalien wird das Hämatin zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure entzieht dem Hämatin das Eisen, während ein braunrother eisenfreier Stoff ungelöst bleibt. Auch Chlor entzieht ihm das Eisen, aber gleichzeitig wird der Farbstoff zerstört.

Wenn man das Hämatin mit schwefelsaurem Natron zusammenreibt, so löst sich das Hämatin grösstentheils im Wasser auf; wird dagegen eine Lösung von schwefelsaurem Natron mit frisch aus der Ader gelassenem Blute vermischt, so werden die Blutkörperchen filtrirbar, d. h. sie erhalten die Eigenschaft, sich unzersetzt auf einem Filter sammeln zu lassen, und es läuft nur wenig gefärbtes röthliches Serum durch. Von dieser Eigenschaft des Hämatins oder der Blutkörperchen zieht man bei der Darstellung desselben, und bei der Analyse des Blutes Nutzen.

Eisenoxydhydrat und Thonerde verbinden sich mit dem Hämatin zu in Wasser unlöslichen Verbindungen. Durch Kali aber kann dem Eisenoxydhydrat oder Eisenrost das Hämatin wieder entzogen werden. Es ist dies in gerichtlich-chemischer Beziehung ein sehr wichtiger Umstand.

Das Hämatin ist endlich ein ausgezeichnete Ozonüberträger (vgl. Thl. I, S. 315).

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Hämatin, so wie man es überhaupt darstellen kann, indem man frisch gelassenes Blut mit Glaubersalzlösung vermischt und filtrirt. Die auf dem Filter bleibenden Blutkörperchen werden ein paar Mal mit Wasser nachgewaschen, hierauf in Wasser gelöst, und die wässerige Lösung durch Kochen coagulirt, wobei sich Hämatin und Globulin als Coagulum ausscheiden. Man trocknet und pulvert das Coagulum, und zieht es mit schwefelsäurehaltigem Weingeist so lange aus, als sich derselbe noch färbt, und übersättigt das Filtrat mit Ammoniak; man filtrirt das abgeschiedene schwefelsaure Ammoniak ab, und dampft das Filtrat im Wasserbade zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit Wasser, Alkohol und Aether extrahirt, nochmals in ammoniakhaltigem Weingeist gelöst, filtrirt, abgedampft, und mit Wasser ausgezogen, welches nun reines Hämatin zurücklässt.

H ä m a t o i d i n .

Hämatoidin.

Das Hämatoidin, dessen Natur noch immer nicht vollständig ermittelt ist, welches aber zum Blut- und Gallenfarbstoffe jedenfalls in naher Beziehung steht, wurde bis nun in dem Blutextravasate, welches in Folge geplatzter Graaf'scher Follikel bei der Menstruation oder Conception entsteht, in alten Gehirnextravasaten, Hautsugillationen und in Eiterhöhlen der Extremitäten aufgefunden.

Bis nun ist es nicht gelungen, das Hämatoidin in grösserer Menge und rein zu erhalten; unsere Kenntnisse dieses Körpers sind daher noch ziemlich unvollkommen, und beziehen sich meist auf sein Verhalten unter dem Microskop.

Das Hämatoidin erscheint unter dem Microskop unter der Gestalt amorpher Körnchen, Kugeln oder zackiger Massen, oder in wohlausgebildeten monoklinometrischen Krystallen. Dieselben sind stark lichtbrechend und durchsichtig, und von gelbrother bis rubinrother Farbe. In Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren und Al-

kalien ist das Hämatoidin unlöslich, löslich aber in Alkalien; in Mineralsäuren aber, wenn dieselben concentrirt sind, löst es sich ebenfalls auf, wobei die Farbe zuerst in Braunroth, dann in Grün, Blau und Rosa übergeht, und dann verschwindet. Eine Analyse des Hämatoidins ergab in 100 Thln.: Kohlenstoff 65,5, Wasserstoff 6,4, Stickstoff 10,5, Sauerstoff 17,6.

Gallenfarbstoff.

Wie der Name schon ergibt, findet sich der Gallenfarbstoff in der Galle des Menschen und der Thiere, ferner wengleich verändert, in den Darmcontentis, den festen Excrementen, und unter pathologischen Verhältnissen im Blute und anderen serösen Flüssigkeiten, in der Milch, dem Harn, Speichel und Schweiss, endlich in Gallensteinen. Bei höheren Graden von Gelbsucht imbibirt er sich sogar in die Gewebe, ja selbst in die Knorpel und Knochen. Gallenfarbstoff.

Die chemische Natur des Gallenfarbstoffs ist noch sehr wenig aufgeklärt, und derselbe auch noch nicht rein dargestellt. Man hat drei Gallenfarbstoffe: Biliverdin (grün), Cholepyrrhin (braungrün) und Bilifulvin (gelbbraun) unterschieden, die aber nur Modificationen eines und desselben Grundstoffes zu sein scheinen. Dafür spricht, dass die Farbe einer und derselben Galle unter dem Einflusse der Luft sich verändert, und zwar in ähnlicher Weise, wie durch gewisse chemische Agentien, und dass z. B. durch Farbstoff gelbbraun gefärbter frisch gefällter Gallenblasenschleim zuweilen während des Trocknens an der Luft eine schön grüne Färbung annimmt. Auch der in frischer Galle enthaltene Farbstoff wird durch Säuren grün gefärbt. Ueber das allgemeine Verhalten des Gallenfarbstoffs fehlen übereinstimmende Angaben. Nicht nur unter dem Einflusse der Luft und chemischer Agentien scheint sich der Gallenfarbstoff zu verändern, sondern in der Galle selbst tritt er in verschiedenen Modificationen auf, wie die verschiedene Farbe der Galle beweist. Biliverdin, Cholepyrrhin, Bilifulvin.

Die am häufigsten vorkommende Modification desselben, das Cholepyrrhin, zeigt gegen Salpetersäure ein eigenthümliches Verhalten, welches man zur Erkennung des Gallenfarbstoffs, namentlich im Harn benutzt. Salpetersäure färbt diese Modification zuerst grün, welches durch Blau und Violett in Roth, und dann in ein schmutziges Gelb übergeht. Verhalten des Gallenfarbstoffes gegen Salpetersäure.

Durch Chlor und activen Sauerstoff wird der Gallenfarbstoff gebleicht.

Die Zusammensetzung der verschiedenen Modificationen des Gallenfarbstoffs ist noch nicht festgestellt, da man sie bisher noch nicht rein darstellen konnte, doch weiss man, dass sie stickstoffhaltig und reich an Kohlenstoff sind. Die Angabe, wonach der Gallenfarbstoff eisenhaltig wäre, bedarf der Bestätigung.

Harnfarbstoff.

Harnfarbstoff.

Im Harn findet sich ein rother Farbstoff, der mit dem des Blutes grosse Aehnlichkeit zeigt, und wie dieser eisenhaltig ist. Gewöhnlich begleitet er auch die harnsauren Sedimente. Gereinigt stellt er eine dunkelrothe Masse dar, die in Wasser nahezu unlöslich ist, sich aber in Alkohol und Aether mit prächtig rother Farbe löst. Auch dieser Farbstoff tritt in verschiedenen Modificationen auf, die aber noch nicht näher untersucht sind. Man erhält den rothen Farbstoff (Urerythrin, Urohämatin), indem man grosse Mengen Harns zur Syrupconsistenz abdampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht, den alkoholischen Auszug mit Kalkmilch kocht, und den mit Wasser und Aether ausgewaschenen Niederschlag, eine Verbindung des Farbstoffs mit Kalk, mit Salzsäure und Alkohol behandelt. Man fügt Aether zu, und behandelt mit viel Wasser, wobei sich der Aether, der den Farbstoff gelöst hat, als dunkelrothe Schicht abscheidet. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten den reinen Farbstoff. Zuweilen treten im frischen oder im faulenden Harn schön blaue Pigmente auf, die sich in Gestalt von Sedimenten abscheiden, oder auch wohl durch Säuren fällbar sind, und einen dem Indigo ähnlichen Kupferglanz zeigen, sich in Alkohol mit prächtig purpurblauer Farbe auflösen und sublimirbar sind. Man hat diese Farbstoffe Urokyanin, Cyanurin, Uroglaucin genannt. Häufig aber bestehen derartige blaue Farbstoffe aus wirklichem Indigo (s. oben).

Urerythrin.

Urokyanin, Uroglaucin.

Schwarzes Pigment. Melanin.

Schwarzes Pigment.

Dieser schwarze Farbstoff findet sich als schwarzer dichter Ueberzug an der Innenfläche der Choroidea des Auges; ob das schwarze Pigment in melanotischen Geschwülsten, in den Lungen- und Bronchialdrüsen, in dem Malpighi'schen Schleimnetz der Neger, endlich jenes in der Dinte des Dintenfisches mit dem Pigmente der Choroidea identisch ist, wäre noch zu entscheiden, doch verhält es sich im Allgemeinen diesen ähnlich. Das Melanin ist eisenhaltig, und dieser Umstand, so wie seine Entwicklung spricht für die Entstehung aus Hämatin.

Das Melanin stellt ein schwarzes amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches in Wasser längere Zeit suspendirt bleibt, und selbes schwärzlich färbt. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Mineralsäuren und Essigsäure. An der Luft erhitzt, verbrennt es unter Hinterlassung einer eisenhaltigen Asche. Chlor entfärbt es nur schwierig und theilweise. Aetzende Alkalien lösen es nur zum Theil auf, durch concentrirte Salpetersäure wird es zersetzt.

Man erhält das Melanin möglichst rein, wenn man die Choroidea des Auges, nachdem die Retina entfernt ist, von der Sclerotica abzieht, in einen kleinen Lappen bindet, und das Melanin mechanisch auswäscht.

Das längere Zeit in Wasser suspendirte Pigment setzt sich endlich vollständig zu Boden, wird auf einem Filter gesammelt, und mit Alkohol und Aether erschöpft.

Zehnte Gruppe.

A e t h e r i s c h e O e l e .

Der Begriff der ätherischen Oele ist kein rein chemischer, sondern ein mehr pharmaceutischer, indem unter der Bezeichnung ätherische Oele chemisch differente organische Verbindungen zusammengefasst werden, deren gemeinsames Band nur gewisse mehr äusserliche und zunächst physicalische allgemeine Charaktere sind. Diese allgemeinen Charaktere der ätherischen Oele sind folgende:

Die ätherischen Oele sind theils flüssig, theils fest, die Letzteren leicht schmelzbar, alle aber flüchtig, d. h. ohne Zersetzung destillirbar. Ihre Siedepunkte liegen im Allgemeinen ziemlich hoch und weit über jenem des Wassers; demungeachtet aber gehen sie, wenn sie mit Wasser erhitzt werden, mit den Wasserdämpfen über. Auf dieser Eigenschaft beruht eine Methode ihrer Gewinnung. Alle ätherischen Oele besitzen einen durchdringenden lange haftenden Geruch, der mehr oder weniger angenehm ist. Die Gerüche unserer Parfüms und Gewürze und wohl auch der Blumen sind von ihrer Gegenwart abhängig. Sie haben einen brennenden Geschmack, ein bedeutendes Lichtbrechungsvermögen, und machen, wenn sie flüssig sind, Papier und Zeuge vorübergehend durchscheinend. Von dieser Eigenschaft, von ihrer häufig öligen Consistenz, und von ihrer Flüchtigkeit leitet sich der Name flüchtige Oele ab (zum Unterschied von den fetten Oelen, mit denen sie aber sonst gar nichts gemein haben). Die meisten sind leichter als Wasser, darin gar nicht oder nur sehr wenig löslich, ertheilen aber selbem ihren Geruch und Geschmack; in Alkohol, Aether, Chloroform und fetten Oelen sind sie leicht löslich; sie sind ferner ein gutes Lösungsmittel für viele pflanzliche Stoffe.

Allgemeine Charaktere.

Alle ätherischen Oele sind brennbar; und brennen, meist schon ohne Docht, mit leuchtender russender Flamme. Frisch dargestellt, sind viele farblos, werden aber bald gelb, einige sind aber auch schon durch eine bestimmte Farbe ausgezeichnet. An der Luft nehmen sie Sauerstoff auf, und verdicken sich dabei, indem sie in Harze übergehen (verharzen), oder sie verwandeln sich durch Oxydation in krystallisirbare Säuren. Viele endlich sind ganz eminente Ozonträger.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach unterscheidet man zwischen

Chemische Zusammensetzung.

sauerstofffreien: Kohlenwasserstoffen, zwischen sauerstoffhaltigen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden, und zwischen schwefelhaltigen ätherischen Oelen. Viele davon sind ihrer chemischen Constitution nach noch ganz unbekannt, für andere dagegen sind Radicale nachgewiesen. Letztere lassen sich daher in das chemische System einreihen, sie gehören aber verschiedenen Klassen chemischer Verbindungen an. So sind einzelne ätherische Oele, deren Radicale bekannt sind, Aldehyde (Bittermandelöl, Zimmtöl, Cuminol, Rautenöl), andere Halbaldehyde (Spiräaöl), wieder andere zusammengesetzte Aether (Gaultheriaöl), Hydrüre (Cymol), oder auch wohl Sulfüre oder ähnliche Verbindungen (Knoblauchöl, Senföl). Es ist überdies wahrscheinlich, dass einzelne der sauerstoffhaltigen ätherischen Oele in die Klasse der Alkohole gehören. Diejenigen ätherischen Oele, deren Radicale bekannt sind, haben wir bereits bei diesen und im Systeme abgehandelt, wir haben es daher nur mehr mit jenen zu thun, über deren chemische Constitution bestimmte Ansichten nicht gewonnen sind.

Die natürlich vorkommenden ätherischen Oele sind meist Gemenge.

So wie die ätherischen Oele in der Natur vorkommen, sind sie übrigens keine reine chemischen Verbindungen, sondern Gemenge solcher, und zwar gewöhnlich eines sauerstofffreien und eines sauerstoffhaltigen Oeles. Zuweilen lassen sich diese Gemengtheile durch fractionirte Destillation trennen. Setzt man die ätherischen Oele einer niederen Temperatur aus, so scheidet sich oft ein fester krystallinischer Stoff aus. Man nennt die aus den Oelen durch Abkühlung sich ausscheidenden festen Gemengtheile Stearoptene, die flüssig bleibenden Eläoptene. Zuweilen haben die Stearoptene dieselbe Zusammensetzung wie die Eläoptene, in anderen Fällen aber zeigen sie verschiedene Zusammensetzung. Auch pflegt man wohl alle festen ätherischen Oele überhaupt Stearoptene zu nennen.

Stearoptene und Eläoptene.

Vorkommen und Bildung.

Vorkommen und Bildung. Eine grosse Anzahl, ja bei Weitem die meisten ätherischen Oele sind Producte des Lebensprocesses der Pflanzen, und finden sich in den verschiedensten Familien und Organen derselben. Doch sind gewisse Pflanzenfamilien, durch einen besonderen Reichthum an ätherischen Oelen ausgezeichnet, so namentlich die *Labiales*, *Umbelliferae* und *Cruciferae*, welche Letztere vorzugsweise schwefelhaltige ätherische Oele liefern. Die aromatischen Pflanzen sind gewöhnlich um so reicher an ätherischem Oel, je heisser das Klima, und je sonziger der Standort. Im Thierreich finden sich die ätherischen Oele nur sehr spärlich (Ameisenöl, Ambraöl und andere wenige), einzelne aber entstammen sogar, wie das Steinöl, dem Mineralreiche.

Fermentole.

Eine gewisse Anzahl ätherischer Oele aber findet sich in der Natur überhaupt nicht fertig gebildet, sondern ist gewissermassen Kunstproduct. Einzelne ätherische Oele, wie das Bittermandelöl und Senföl, entstehen nämlich durch Gährungsprocesse; solche ätherische Oele hat man Fermentole genannt, während andere Producte der trockenen Destillation organischer Körper oder anderer chemischer Einwirkungen sind. Endlich

ist noch hervorzuheben, dass einige in der Natur vorkommende ätherische Oele, wie das Zimmtöl, Spiräaöl, Gaultheriaöl, auch künstlich darstellbar sind.

Gewinnung der ätherischen Oele. Die gewöhnlichste Methode der Gewinnung der ätherischen Oele des Pflanzenreichs besteht darin, die aromatischen Pflanzentheile mit Wasser aus Destillirblasen mit doppeltem Boden (um das Anbrennen zu verhindern) der Destillation zu unterwerfen. Mit den Wasserdämpfen gehen die ätherischen Oele über, und werden auf mechanische Weise von dem Wasser getrennt. Das mit übergehende Wasser ist etwas opalisirend, und zeigt Geruch und Geschmack des betreffenden ätherischen Oels. Diese Wässer finden unter der verwirrenden Bezeichnung „*Aquae destillatae*“, z. B. *Aq. destill. Valerianae*, in der Pharmacie Anwendung (*Aqua Laurocerasi*, *Amygdalar. amarar.*). Gewinnung der ätherischen Oele.

Einige ätherische Oele werden durch blosses Auspressen der betreffenden Pflanzentheile gewonnen, so z. B. das *Ol. Cortic. Aurantor.*, *Citri*, u. a. m.

Aetherische Oele, die mit Harz und anderen Stoffen vermischt vorkommen, gewinnt man wohl auch auf die Weise, dass man die betreffenden Pflanzentheile mit Alkohol oder Aether auszieht, und die Auszüge erst destillirt.

Anwendung der ätherischen Oele. Die ätherischen Oele finden in der Pharmacie und Technik eine ausgedehnte Anwendung. Sie dienen als Heilmittel, als Geruchs- und Geschmackscorrigentia um Arzneien zu aromatisiren, namentlich in Form der sogenannten Oelzucker oder *Elaeosacchara*. Unter dieser Bezeichnung versteht man in der Pharmacie mit Zucker abgeriebene ätherische Oele. Die ätherischen Oele sind ferner die Hauptbestandtheile unserer Parfüms, und dienen zur Bereitung der Liqueure, Esprits und anderer aromatischer Getränke. Auch als Lösungsmittel finden einige Anwendung. Wegen des hohen Preises derselben sind sie Verfälschungen sehr ausgesetzt. Die gewöhnlichsten sind die mit fetten Oelen, mit Alkohol und mit anderen billigeren ätherischen Oelen. *Elaeosacchara.*

Bei der ausserordentlich grossen Zahl der ätherischen Oele ist es nicht wohl möglich sie alle einzeln abzuhandeln, was überdies kaum mehr als eine Wiederholung des bereits im Allgemeinen über die ganze Gruppe Gesagten wäre. Wir bringen sie daher in Hauptabtheilungen, und handeln nur die wichtigsten Glieder derselben besonders ab. Diese Hauptabtheilungen sind folgende:

- I. Sauerstofffreie ätherische Oele.
- II. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.
- III. Schwefelhaltige ätherische Oele.
- IV. Aetherische Oele, welche durch trockene Destillation, andere chemische Einwirkungen und Gährungsprocesse erzeugt werden.

Eintheilung der Aetherischen Oele.

I. Sauerstofffreie ätherische Oele.

Die sauerstofffreien ätherischen Oele sind grösstentheils flüssig, und haben meist ein geringeres specifisches Gewicht, einen niedrigeren Siedepunkt, und ein stärkeres Lichtbrechungsvermögen, wie die sauerstoffhaltigen. In Wasser sind sie im Allgemeinen noch weniger löslich als die sauerstoffhaltigen. An der Luft absorbiren sie meistens Sauerstoff, und gehen dadurch in sauerstoffhaltige Oele und Harze über. Durch Behandlung mit Salpetersäure liefern sie theils eigenthümliche Säuren, theils Glieder der homologen Säurereihe: $C_n H_n O_4$, theils Harze. Mit Jod zusammengebracht, liefern sie unter einer Art Verpuffung vielfach Substitutionsproducte.

Von den sauerstoffhaltigen Oelen, mit denen sie gewöhnlich gemengt vorkommen, trennt man sie zuweilen durch fractionirte Destillation, sicherer aber dadurch, dass man das Gemenge über Kali destillirt, wodurch das sauerstoffhaltige Oel in eine Säure übergeht, die vom Kali zurückgehalten wird, während das sauerstofffreie Oel unzersetzt überdestillirt.

1. Camphene. Terbene.

Camphene.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Reihe sauerstofffreier ätherischer Oele, deren Zusammensetzung in der Formel: $C_{10} H_8$, ihren einfachsten Ausdruck findet. Die hierher gehörigen Kohlenwasserstoffe sind entweder isomer oder polymer. Einige davon bilden mit Wasser krystallisirbare Hydrate, und mit Chlorwasserstoffsäure theils feste und theils flüssige Verbindungen.

Terpentinöl, *Oleum Terebinthinae*: $C_{20} H_{16}$.

Terpentinöl.

Man gewinnt dieses Oel durch Destillation des Terpentins (s. d. bei den Harzen) mit Wasser, und Rectification des mit den Wasserdämpfen übergelenden Oels über Kalk und Chlorcalcium.

Das Terpentinöl ist ein farbloses, durchsichtiges, stark lichtbrechendes Oel von eigenthümlichem unangenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Sein specif. Gewicht ist = 0,864 und sein Siedepunkt liegt bei $160^{\circ} C$. In Wasser löst es sich kaum auf, doch nimmt dieses seinen Geruch an, auch in wässrigem Alkohol ist es nur wenig löslich, leicht dagegen in absolutem Alkohol, in Aether, in fetten Oelen und in concentrirter Essigsäure. Das Terpentinöl ist ferner ein gutes Lösungsmittel für viele theils organische, theils anorganische Stoffe, so namentlich auch Schwefel und Phosphor. Das Terpentinöl ist ein ausgezeichnetes Ozonträger, und enthält namentlich, wenn es alt ist, so viel Ozon, dass alle für Letzteres charakteristischen Reactionen damit angestellt werden können. Wenn man es bei Winterkälte längere Zeit unter öfterm Umschütteln der Sonne aussetzt, nimmt es ebenfalls reichlich

Ozon auf. Dass Korke, mittelst welchen Flaschen, die Terpentinöl enthalten, verstopft werden, an der Innenseite gebleicht erscheinen, rührt von dem Ozon her. Längere Zeit der Luft ausgesetzt, verharzt es und enthält dann zugleich Ameisensäure.

Das Terpentinöl verbindet sich mit Wasser in vier Verhältnissen. Die Hydrate des Terpentinöls sind folgende:

Hydrate
des Ter-
pentinöls.

Terpin: $C_{20}H_{16}, 4HO$, bildet sich bei längerer Einwirkung von Wasser auf Terpentinöl, reichlicher und sicherer aber, wenn man 8 Thle. Terpentinöl, 2 Thle. Salpetersäure und 1 Thl. Alkohol mischt, und in flachen Gefässen an der Luft stehen lässt. Das Terpin stellt grosse, farblose, rhombische Krystalle dar, die in kochendem Wasser, Alkohol, Aether und fetten Oelen löslich sind. Die Krystalle enthalten noch 2 Aeq. Krystallwasser, welches sie schon unter $100^{\circ}C.$, indem sie schmelzen, verlieren. Mit Chlorwasserstoff gibt das Terpin eine krystallisirbare Verbindung.

Terpin.

Die Hydrate:

$C_{20}H_{16}, 3HO$ }
 $C_{20}H_{16}, 2HO$ } sind flüssig, und verbinden sich ebenfalls mit
 $C_{20}H_{16}, HO$ (Terpinol) Chlorwasserstoffsäure.

Leitet man in Terpentinöl salzsaures Gas, so wird eine bedeutende Menge davon absorbirt. Es scheiden sich Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt, farblose glänzende Nadeln von der Formel: $C_{20}H_{16}, HCl$ bilden, und salzsaures Terpentinöl, oder auch wohl künstlicher Camphor genannt wurden. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und liefern, mit Kalk der Destillation unterworfen, ein Oel, welches fast in allen Eigenschaften und in der Zusammensetzung mit dem Terpentinöl vollständig übereinstimmt, aber auf polarisirtes Licht ohne Einwirkung ist, während das Terpentinöl den polarisirten Lichtstrahl (je nach seiner Abstammung, bald nach rechts und bald nach links) ablenkt. Man hat dieses Oel Camphilen genannt. Das bei dem Einleiten des Chlorwasserstoffgases in Terpentinöl flüssig Bleibende enthält eine mit dem salzsauren Terpentinöl isomere flüssige Verbindung, welche mit Kalk destillirt, ebenfalls ein dem Terpentinöl isomeres Oel, das Terebilen, liefert.

Salzsaures
Terpentin-
öl.

Wenn Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Terpentinöl geleitet wird, so bildet sich eine Verbindung von der Formel: $C_{20}H_{16}, 2HCl$.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl erhält man, je nach der Modalität der Einwirkung und je nach der Stärke der Säure verschiedene Producte, nämlich:

Terebinsäure: $C_{14}H_{10}O_8$, in Alkohol und Aether lösliche, mit Basen krystallisirbare Salze gebende Säure. Nebenbei entstehen Oxalsäure und Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure. Beim Erhitzen liefert die Terebinsäure die der Buttersäure sehr ähnliche, bei $210^{\circ}C.$

Terebin-
säure.

siedende Pyroterebinsäure: $C_{12}H_{10}O_4$, die durch schmelzendes Kalihydrat in Buttersäure und Essigsäure zerfällt, sonach der Oelsäurereihe angehört.

Terebentilsäure.

Terebentilsäure: $C_{16}H_{10}O_4$, talgartige Masse von schwachem Bocksgeruch, bei $90^\circ C.$ schmelzend und bei $250^\circ C.$ destillirend; die Säure stellt sich in ihren Eigenschaften zwischen die Caprylsäure und die Toluylsäure, und bildet zum Theil krystallisirbare Salze.

Weitere, durch Salpetersäure aus dem Terpentinöl entstehende Säuren, die Terephtalsäure, Terebenzinsäure und Terechrysinssäure sind noch unvollkommen bekannt, und es bedarf ihre Existenz bestätigender Untersuchungen.

Wird Terpentinöl in rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure gegossen, so findet augenblickliche Entzündung statt.

Durch die geregelte Einwirkung von Chlor auf Terpentinöl entstehen chlorhaltige Substitutionsproducte, die zähe, camphorartig riechende Flüssigkeiten darstellen.

Durch Schwefelsäure erleidet das Terpentinöl mehrere isomere Umwandlungen. Unter Anderem entsteht dabei das Colophen, welches auch bei der Destillation des Colophoniums erhalten wird.

Anwendungen des Terpentinöls.

Das Terpentinöl wird als Heilmittel innerlich, und in der Form seiner Dämpfe inhalirt angewendet. Innerlich wirkt es als Reizmittel besonders auf das Harnsystem, und ertheilt dem Harn einen veichenartigen Geruch. Ausgedehnter sind seine Anwendungen in der Technik. Es dient zur Bereitung der Harzfirnisse, als Verdünnungsmittel für Oelfarben und für andere Zwecke mehr. Ueber Kalk rectificirt und mit Weingeist vermischt, stellt es das sogenannte Camphin oder Camphen dar, welches in Lampen gebrannt wird.

Camphen-Lampen.

Zu den Camphenen gehören ausserdem noch folgende ätherische Oele:

Citronenöl.

Citronenöl, *Ol. Cort. Citri*. Durch Auspressen der Citronenschalen gewonnen, von dem lieblichen Geruch der Citronen.

Bergamottöl.

Bergamottöl, *Ol. Bergamottae*. Durch Auspressen der Schalen der Bergamottcitrone (*Citrus media bergamotta*) gewonnen. Von lieblichem Geruch. Findet in der Parfümerie und Pharmacie vielfache Anwendung.

Pomeranzenöl.

Pomeranzenöl, *Ol. Cort. Aurantium*. Durch Auspressen der Orangenschalen dargestellt. Findet in der Pharmacie u. s. w. Anwendung.

Wachholderöl.

Wachholderöl, *Ol. Juniperi*. Durch Destillation der grünen Beeren mit Salzwasser erhalten.

Templinöl.

Templinöl, *Ol. Templini*. Aus den Zapfen der Weisstanne durch Destillation mit Wasser gewonnen und dem Terpentinöl sehr ähnlich.

Camphoröl, *Ol. Camphorae*. Der flüssige Theil des aus *Dryobalanops Camphora* ausfließenden Saftes. Camphoröl.

Copaivaöl. *Ol. Copaivae*. Durch Destillation des Copaivabalsams mit Wasser dargestellt. Copaivaöl.

Camphene sind ferner neben sauerstoffhaltigen Verbindungen enthalten in den ätherischen Oelen des Kümmels, der Petersilie, Fenchelsamen, Cubeben, Meisterwurzel, Baldrianwurzel, Gewürznelken, des schwarzen Pfeffers, Hopfens u. a. m.

2. Sauerstofffreie ätherische Oele von der Formel $C_n H_n$.

Wir zählen hierher zunächst nur zwei ätherische Oele, die zwar, sowie sie in der Natur vorkommen, Gemenge sind, aber einen nach obiger Formel zusammengesetzten sauerstofffreien Bestandtheil enthalten. Diese Oele sind folgende:

Rosenöl, *Oleum Rosarum*. Wird im Orient aus mehreren stark riechenden Rosen durch Destillation mit Wasser gewonnen. Es enthält einen sauerstofffreien Bestandtheil: das Rosenölstearopten, der sich in der Kälte und beim Vermischen mit Weingeist in Krystallen ausscheidet, bei 35° C. schmilzt, und bei 300° C. siedet, und die Formel $C_{16}H_{16}$ hat, — und einen sauerstoffhaltigen in der Kälte flüssig bleibenden (Eläopten), von dem der Geruch des Rosenöls herrührt. Rosenöl.

Steinöl, *Oleum Petras*. Dieses Oel ist ein Beispiel eines im Mineralreiche vorkommenden ätherischen Oeles. Es quillt nämlich an mehreren Orten, am caspischen Meere bei Baku, in China, Italien, am Tegerensee in Baiern gleichzeitig mit warmem oder kaltem Wasser aus der Erde hervor, und ist ein Product der trockenen Destillation analoger, allmählicher Zersetzungen untergegangener pflanzlicher Organismen, wofür zunächst der Umstand spricht, dass sich da, wo es der Erde entquillt, gewöhnlich Steinkohlenlager nachweisen lassen, oder bituminöse Schiefer vorfinden. Die reinste Sorte ist die persische (Bergnaphtha). Es ist dünnflüssig, von eigenthümlichem Geruch, leichter als Wasser, darin unlöslich, und ein Gemenge mehrerer zum Theil isomerer und durch ihre Siedepunkte sich unterscheidender Stoffe. Ein bei 90° C. destillirender Antheil hat die Formel $C_n H_n$. Das rectificirte Steinöl wendet man in den Laboratorien zum Aufbewahren des Kaliums, Natriums, Lithiums und ähnlicher Metalle an. Die im Handel vorkommenden Sorten sind häufig dunkelgefärbt und sehr unrein. Durch Destillation mancher Steinkohlensorten und bituminöser Schiefer kann man ähnliche Oele gewinnen. Steinöl

II. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele unterscheiden sich im Allgemeinen von den sauerstofffreien durch ein höheres specifisches Gewicht, durch einen höheren Siedepunkt, und, wenn sie flüssig sind, durch ein schwächeres Lichtbrechungsvermögen. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur theils flüssig, theils fest. Die festen werden auch wohl Camphorarten genannt. Aus den flüssigen scheidet sich aber in der Kälte meist auch ein Stearopten ab. In Wasser und verdünntem Weingeist sind die sauerstoffhaltigen Oele leichter löslich als die sauerstofffreien. Durch Einwirkung schmelzender Alkalien werden sie häufig unter Aufnahme von Sauerstoff und Entwicklung von Wasserstoff in Säuren verwandelt.

1. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssige sauerstoffhaltige ätherische Oele.

Dieselben sind, so wie sie gewonnen werden, meist Gemenge eines sauerstofffreien und eines sauerstoffhaltigen Oeles; bei der Destillation über Kali geht Ersteres gewöhnlich unverändert über, während Letzteres dadurch in eine Säure verwandelt, oder sonst verändert wird. Wir zählen diejenigen hierher gehörigen Oele auf, die in der Pharmacie, oder in der Technik Anwendung finden.

Zimmtöl. Zimmtöl, *Ol. Cinnamomi aeth.* Durch Destillation der Rinde von *Laurus Cinnamomum* und *Laurus Cassia* mit Wasser gewonnen. Hellgelb, von starkem Zimmtgeruch, schwerer als Wasser. Ausgezeichneter Ozonträger. Sein Hauptbestandtheil ist das Aldehyd der Zimmtsäure. (Vergl. S. 325.) Ausserdem enthält es einen Kohlenwasserstoff. Aus dem Cassiaöl scheidet sich zuweilen eine krystallinische Substanz ab.

Anisöl. Anisöl, *Ol. Anisi stellat.* Durch Destillation der Anissamen mit Wasser gewonnen. In niederer Temperatur scheidet sich daraus das Anisstearopten: $C_{20}H_{12}O_2$ aus, perlmutterglänzende bei $18^{\circ}C.$ schmelzende Blättchen, die bei $220^{\circ}C.$ sieden. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure geht es in anisylige und Anisylsäure über. (Vergl. S. 328).

Fenchelöl. Fenchelöl, *Ol. Foeniculi*, und Esdragonöl, *Ol. Artemisiae Dracuncululi*, durch Destillation des Fenchelsamens und der Blätter des Esdragons mit Wasser gewonnen, verhalten sich dem Anisöl analog, und enthalten dasselbe Stearopten wie Letzteres.

Römisch-Kümmelöl. Römisch-Kümmelöl, *Ol. Cuminum Cuminum*. Durch Destillation des Römisch-Kümmelsamens mit Wasser dargestellt. Seine Bestandtheile sind Cymol, vergl. S. 300, und Cuminol, das Aldehyd der Cuminsäure, S. 318.

Römisch-Kamillenöl, *Ol. Anthemis nobilis*. Aus den römischen Kamillen dargestellt. Dieses Oel besteht aus einem Gemenge eines sauerstoffhaltigen, und eines sauerstofffreien ätherischen Oeles. Wird es mit Kalihydrat erhitzt, so verwandelt sich das sauerstoffhaltige Oel in Angelikasäure, vergl. S. 275, während der Kohlenwasserstoff: $C_{20}H_{16}$, unverändert überdestillirt.

Römisch-Kamillenöl.

Mit weingeistiger Kalilösung destillirt, liefert der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Römisch-Kamillenöls Angelikasäure und Angelikaalkohol. Das Oel ist daher wahrscheinlich eine zusammengesetzte Aetherart.

Nelkenöl, *Ol. Caryophyllorum*. Dieses Oel ist in den Gewürznelken, den unentwickelten Blüten von *Caryophyllus aromaticus* enthalten, und wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. Das Oel ist ein Gemenge eines Camphens und eines sauerstoffhaltigen Oeles von schwach sauren Eigenschaften: $C_{20}H_{12}O_4$, welches daher auch Nelkensäure (Eugensäure) genannt wird. Die Nelkensäure ist ein farbloses, stark nach Gewürznelken riechendes Oel von 1,079 specif. Gewicht, welches bei $243^{\circ}C$. siedet, und zum Theil krystallisirbare Salze liefert. Man trennt sie von dem Camphen durch Destillation des Nelkenöls über Kali, und Zersetzung des rückständigen Kalisalzes durch eine Mineralsäure. Die Nelkensäure ist auch in den Früchten von *Myrtus Pimenta* und in der Rinde von *Canella alba* enthalten.

Nelkenöl.

Nelkensäure.

Thymianöl, *Ol. Thymi vulgar*. Das Thymianöl scheidet in der Kälte ein Stearopten von der Formel: $C_{20}H_{14}O_2$ ab, Thymol, welches dem Phenylalkohol homolog ist, nach Thymian riecht, bei $44^{\circ}C$. schmilzt, und bei $230^{\circ}C$. destillirt. Es liefert dem Phenylalkohol vollkommen analoge Zersetzungsproducte: eine der Pikrinsäure oder Trinitrophenylsäure vollkommen analoge Trinitrothymolsäure, und mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt, das dem Chinon entsprechende Thymon: $C_{24}H_{16}O_4$ (Thymoyl), welches durch Reductionsmittel in den Hydrochinonen analoge Producte übergeht. Auch eine der Sulfo-phenylsäure entsprechende Sulfothymolsäure ist dargestellt. Das Thymol gibt endlich auch mit Chlor Substitutionsproducte. Neben dem Thymol ist im Thymianöl ein Kohlenwasserstoff von der Formel der Camphene, das Thymen enthalten. Das Stearopten des Monardaöls scheint mit dem Thymol identisch zu sein.

Thymianöl enthält das dem Phenylalkohol homologe Thymol.

Trinitrothymolsäure.

Thymon.

Sulfothymolsäure.

Thymen.

Pfeffermünzöl, *Ol. Menthae piperit*. Dieses Oel scheidet in der Kälte ein Stearopten ab, den sogenannten Menthenacamphor: $C_{20}H_{20}O_2$, farblose Prismen von starkem Pfeffermünzgeruch, bei $34^{\circ}C$. schmelzend, bei $213^{\circ}C$. siedend. Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, liefert der Menthenacamphor Menthen: $C_{20}H_{18}$, einen leicht beweglichen, angenehm riechenden Kohlenwasserstoff.

Pfeffermünzöl.

Rautenöl, *Ol. Rutae*. Dieses Oel enthält das Aldehyd der Caprinsäure, vergl. S. 252.

Rautenöl.

- Spiräaöl.** Spiräaöl, *Oleum Spiraeae*. Durch Destillation der Blüten der *Spiraea ulmaria* gewonnen, ist es ein Gemenge von salicyliger Säure, vergl. S. 447, und einem indifferenten Oel.
- Gaultheriaöl.** Gaultheriaöl oder Wintergreenöl, *Oleum Gaultheriae*. Der Hauptbestandtheil dieses aus *Gaultheria procumbens* gewonnenen wohlriechenden Oeles ist Methylsalicylsäure, vergl. S. 446. Ausserdem enthält es einen Kohlenwasserstoff von der Formel der Camphene, das Gaultherilen: $C_{20}H_{16}$.
- Noch wenig studirt sind die nachstehenden sauerstoffhaltigen Oele:
- Kümmelöl.** Kümmelöl, *Oleum Carvi*. Aus den Samen von *Carum Carvi*. Enthält neben einem sauerstofffreien Oele ein sauerstoffhaltiges, das Carvol, $C_{20}H_{14}O_2$, dem Thymol isomer.
- Kamillenöl.** Kamillenöl, *Oleum Chamomillae*. Aus den Blumen von *Matricaria Chamomilla* dargestelltes Oel von blauer Farbe. Wird bei 0°C. dickflüssig.
- Pomeranzenblüthöl.** Pomeranzenblüthöl, *Oleum Flor. Aurantiorum*. Aus den Blüten von *Citrus Aurantium*.
- Sadebaumöl.** Sadebaumöl, *Oleum Sabinae*. Aus den Sadebaumspitzen (*Juniperus Sabina*).
- Majoranöl.** Majoranöl, *Ol. Majoranae*. Aus *Origanum Majorana*.
- Lavendelöl.** Lavendelöl, *Ol. Lavandulae*. Aus den Blüten von *Lavandula angustifolia*.
- Rosmarinöl.** Rosmarinöl, *Ol. Rosmarini*. Aus dem Kraut von *Rosmarinus officinalis*.
- Salbeiöl.** Salbeiöl, *Ol. Salviae*. Aus dem Kraut von *Salvia officinalis*.
- Krausemünzöl.** Krausemünzöl, *Ol. Menthae crispae*. Aus dem Kraut von *Mentha crispae*.
- Kalmusöl.** Kalmusöl, *Ol. Calami*. Aus der Wurzel von *Acorus Calamus*.
- Cajeputöl.** Kajeputöl, *Ol. Cajeputi*. Aus den Blättern verschiedener *Melaleuca*arten.
- Wermuthöl.** Wermuthöl, *Ol. Absinthii*. Aus dem Kraut von *Artemisia Absinthium*.
- Wurmsamenöl.** Wurmsamenöl, *Ol. Cynae*. Aus dem Wurmsamen, *Semen Cynae*, den verkümmerten Blüten von *Artemisia santonica*.
- Sassafrasöl.** Sassafrasöl, *Ol. Sassafras*. Aus der Wurzel von *Laurus Sassafras*.
- Cascarillaöl.** Cascarillaöl, *Ol. Cascarillae*. Aus der Rinde von *Croton Eleuteria*.
- Macisöl.** Macisöl, *Ol. Macidis*. Aus den Muskatblüthen, dem Samenmantel von *Myristica moschata*.
- Asarumöl.** Asarumöl, *Ol. Asari*. Aus der Wurzel von *Asarum europaeum*. Enthält ein flüssig bleibendes Oel und ein Stearopten, das Asaron.

Baldrianöl, *Ol. Valerianae*. Aus der Wurzel von *Valeriana* Baldrianöl.
officinalis

und noch viele andere, deren Namen aufzuzählen, da sie keine praktische Anwendung finden, überflüssig erscheint.

2. Camphorarten.

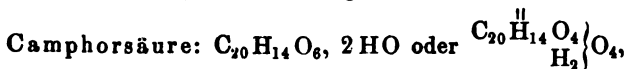
Gewöhnlicher Camphor, Japancamphor: $C_{20}H_{16}O_2$.

Dieses bei gewöhnlicher Temperatur feste ätherische Oel oder Stearopten ist in allen Theilen von *Laurus Camphora*, einem in China und Japan wachsenden Baume, namentlich reichlich aber in dessen Holz enthalten, und wird in Japan und China daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. Gewöhnlicher Camphor.

Der Camphor bildet farblose, durchscheinende, zähe Massen von durchdringendem und lange haftendem Geruch und brennendem Geschmack, doch kann er auch in wohlausgebildeten Krystallen gewonnen werden. Er ist leichter als Wasser, wenig löslich darin, geräth, auf Wasser geworfen, in rotirende Bewegung, und löst sich leicht in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Auch in concentrirter Essigsäure löst er sich auf. Der Camphor schmilzt erst bei $175^{\circ}C$. und siedet bei $205^{\circ}C$.; er verdunstet aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sein specifisches Gewicht wurde = 0,985 gefunden. Bei der Sublimation ebensowohl, wie beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösungen scheidet er sich in wohlausgebildeten, stark lichtbrechenden, glänzenden Krystallen aus. Wegen seiner Zähigkeit lässt sich der Camphor nur schwierig pulvern, leichter gelingt dies, wenn er mit etwas Alkohol abgerieben wird. Von pharmaceutischem Interesse ist es, dass die Löslichkeit des Quecksilbersublimats in Alkohol durch einen Zusatz von Camphor erhöht wird. Der Camphor ist sehr brennbar.

Eine alkoholische Auflösung des Camphors lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Der Camphor liefert einige interessante Umsetzungsproducte. Behandelt man ihn mit Salpetersäure, so geht er in



über, die aus der Lösung beim Abdampfen in farblosen glänzenden Blättchen krystallisirt. Die Camphorsäure ist in warmem Wasser, in Alkohol und Aether löslich, schmeckt schwach sauer, ist geruchlos, schmilzt bei $70^{\circ}C$., und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Wasser und Camphorsäureanhydrid: $C_{20}\overset{H}{\underset{H_2}{\overset{H}{H_{14}}}}O_4\}O_2$, das in langen glänzenden, bei $217^{\circ}C$. schmelzbaren Prismen sublimirt. Bei längerem Kochen mit Wasser geht das Anhydrid wieder in Camphorsäure über. Alkoholische Lösungen der Camphorsäure lenken den polarisirten Lichtstrahl nach

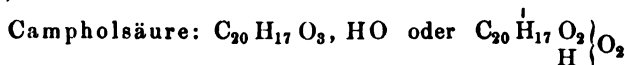
Umsetzungsproducte des Camphors. Camphorsäure und Camphorsäureanhydrid.

rechts ab. Die Camphorsäure ist zweibasisch, und bildet zwei Reihen von Salzen, die aber noch wenig studirt sind. Sie krystallisiren zum Theil.

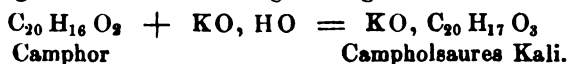
Auch sonstige Derivate der Camphorsäure sind dargestellt: der Aethyläther, die Aethyläthersäure, ein Amid, Imid und eine Aminsäure. In allen diesen Derivaten kann man das zweiatomige Radical Camphoryl $C_{20}H_{14}O_4$ annehmen.

Erhitzt man Camphor in zugeschmolzenen Glasröhren mit Kalihydrat, so geht er unter Aufnahme von Wasser in eine andere Säure über, die

Camphol-
säure.



deren Bildung nachstehende Formelgleichung erläutert:



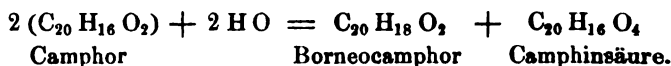
Aus dem Kalisalz durch eine stärkere Säure abgeschieden, stellt die Campholsäure weisse, nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether lösliche Krystalle dar, welche bei 80° C. schmelzen und bei 250° C. sublimiren. Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, liefert sie Campholen, einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{18}H_{16}$.

Campho-
len.

Die Campholsäure ist einbasisch, ihre Salze sind aber noch wenig studirt.

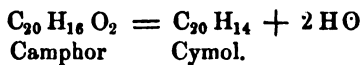
Der Cam-
phor kann
durch al-
koholische
Kalilö-
sung in
Borneo-
camphor
verwan-
delt wer-
den.

Mit einer alkoholischen Kalilösung erhitzt, verwandelt sich der Camphor in Borneocamphor (Camphol) und Camphinsäure:



Diese Umwandlung ist der Bildung des Benzalkohols aus Bittermandelöl (vergl. S. 295) analog. Den Borneocamphor werden wir weiter unten näher beschreiben, die Camphinsäure aber ist noch wenig gekannt.

Mit Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink erhitzt, geht der Camphor in Cymol und Wasser über:

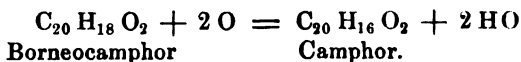


Von Chlor dagegen wird er nur schwierig angegriffen; behandelt man seine Auflösung in Phosphorchlorür mit Chlorgas, so entsteht ein chlorhaltiges Substitutionsproduct von der Formel: $C_{20}H_{10} \cdot \widehat{Cl}_6 O_2$.

Künstliche
Darstel-
lung des
Camphors.

Man kann den Camphor auch künstlich darstellen.

Behandelt man nämlich Borneocamphor: $C_{20}H_{16}O_2$ mit Salpetersäure, so geht er unter Verlust von 2 H in gewöhnlichen Camphor über:



Diese Zersetzung ist dem Uebergange der Alkohole in Aldehyde durch Oxydationsmittel analog.

Optisch differente Modificationen des Camphors.

Das ätherische Oel der *Matricaria parthenium* liefert bei der Destillation zwischen 200° — 220° C. dem Camphor sehr ähnliche Krystalle, deren Lösung aber den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt. Behandelt man diese Krystalle mit Salpetersäure, so erhält man daraus eine mit der Camphorsäure vollkommen in allen Eigenschaften und in der Zusammensetzung übereinstimmende Säure, die sich davon nur allein dadurch unterscheiden lässt, dass ihre Lösung das polarisirte Licht um genau so viel nach links ablenkt, als die gewöhnliche Camphorsäure es nach rechts ablenkt. (Linkscamphorsäure).

Links dre-
hender
Camphor.

Links-
camphor-
säure.

Vermischt man gleiche Aequivalente der Rechts- und Linkscamphorsäure, so erhält man eine optisch unwirksame Camphorsäure, die Paracamphorsäure. Das Verhältniss dieser drei Säuren ist daher dasselbe, wie das der Antiweinsäure, Weinsäure und Traubensäure.

Auch im Rosmarin, Lavendel und anderen Labiaten hat man Camphor gefunden, der aber optisch unwirksam ist. Gewisse ätherische Oele, wie *Oleum Salviae*, *Valerianae* und andere liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure Camphor.

Der Camphor ist ein vielfach angewandtes Heilmittel, und Bestandtheil mehrerer pharmaceutischer Präparate, wie des *Spiritus camphoratus*, *Oleum camphoratum*, *Acetum camphoratum*. Auch zur Abhaltung von Motten, Milben u. dergl. aus Pelzwerk und Kleidern findet er Anwendung.

Anwen-
dung des
Camphors.

Borneocamphor. Camphol: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$.

Diese Camphorart wird aus *Dryobalanops Camphora*, einem Baume Sumatra's und Borneo's gewonnen, in dessen Stammholze er sich in Krystallen abgelagert findet. Er lässt sich aber auch aus gewöhnlichem Camphor (s. oben), sowie aus Camphor- und Baldrianöl künstlich darstellen. In *Dryobalanops Camphora* ist der Borneocamphor von Camphoröl begleitet, welches in jungen Bäumen in grosser Menge enthalten zu sein scheint.

Borneo-
camphor

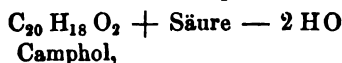
In seinem Aeusseren ist der Borneocamphor dem gewöhnlichen sehr ähnlich; wie dieser kommt er in farblosen, durchscheinenden, krystallinischen Massen in den Handel, die einen camphorartigen, durchdringenden, nur etwas pfefferartigen Geruch besitzen. Der Borneocamphor ist spröder als der gewöhnliche, schmilzt bei 198° und siedet bei 212° C. In

Alkohol und Aether ist er leicht löslich, und lenkt in seinen Lösungen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Der Borneocamphor ist ein einatomiger Alkohol.

Seinem Verhalten nach kann der Borneocamphor als ein einatomiger Alkohol betrachtet werden, dessen Aldehyd der gewöhnliche Camphor ist. Dafür sprechen folgende Thatsachen:

1. Der Borneocamphor hat die Formel $C_{20}H_{18}O_2$, der gewöhnliche Camphor $C_{20}H_{16}O_2$ enthält sonach 2 H weniger; das Verhältniss dieser beiden Formeln ist daher das eines Alkohols und eines Aldehyds.
2. Durch Behandlung mit Salpetersäure kann man den Borneocamphor in gewöhnlichen, unter Elimination von 2 H verwandeln, ein Vorgang, der der Bildung der Aldehyde vollkommen analog ist.
3. Unter Anwendung der Methoden, mittelst deren wir Aldehyde in Alkohole überführen, z. B. Bittermandelöl in Benzalkohol, können wir gewöhnlichen Camphor in Borneocamphor oder Camphol verwandeln.
4. Man hat Verbindungen des Borneocamphors mit Säuren: Salzsäure, Benzoësäure, Stearinsäure u. s. w. dargestellt, die den Charakter zusammengesetzter Aether zeigen, und sich unter Elimination der Elemente des Wassers bilden. Man erhält diese Verbindungen durch Erhitzen von Camphol mit den betreffenden Säuren auf 100° bis 200° C. in zugeschmolzenen Glasröhren. Ihre Bildung erfolgt durch Vereinigung eines Aequivalents Camphol mit einem Aequivalent Säure unter Elimination von 2 Aeq. Wasser:

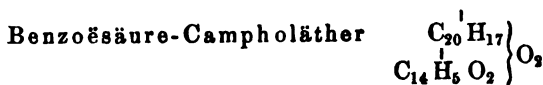
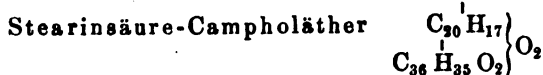


oder durch directe Addition des Säurehydrats zum Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$.

Aether des Camphols.

Die Aether des Camphols sind vollkommen neutral, farblos, leichter schmelzbar als das Camphol, zum Theil flüssig, und zum Theil krystallisirbar, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Alkalien werden sie unter Regeneration der Säure und des Camphols zersetzt.

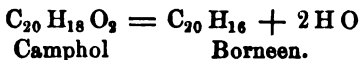
Die bis nun dargestellten Aether des Camphols sind:



5. Dem Camphol entspricht endlich eine eigenthümliche Säure: die

Camphinsäure, deren Formel, wenn die Analysen richtig sind, zur Formel des Camphols in dem Verhältniss steht, wie die der Essigsäure zu jener des Aethylalkohols.

Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, liefert der Borneocamphor den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ (Borneen):

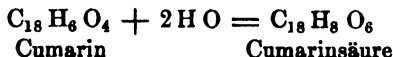


Cumarin $C_{18}H_8O_4$.

Dieses Stearopten findet sich in den Tonkabohnen: den Samen Cumarin. von *Dipterix odorata*, zum Theil in Krystallen abgelagert, — in den Blüten von *Melilotus* (*Trifolium Melilotus*), im Waldmeister (*Asperula odorata*), in *Anthoxantum odoratum*, *Angraecum fragrans*, und in den als Arom bei den Orientalen beliebten Fahamblättern (von einer Orchisart). Durch Alkohol wird es aus diesen Pflanzen ausgezogen.

Das Cumarin stellt farblose vierseitige, bei $50^{\circ}C$. schmelzende und bei $270^{\circ}C$. sublimirende Säulen dar, von stark aromatischem, im verdünnten Zustande an den des Waldmeisters erinnernden Geruch. Eine geringe Menge davon genügt, dem Weine den Geruch des Maitranks zu erteilen.

Das Cumarin ist wenig löslich in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Auch in verdünnter Kalilauge ist es ohne Veränderung löslich, von concentrirter wird es beim Erhitzen in Cumarinsäure verwandelt:



die ihrerseits beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwickelung in Salicylsäure übergeht.

Salpetersäure erzeugt eine Nitroverbindung: das Nitrocumarin.

Das Cumarin ist das Arom des Maiweins, und wird in der Form der Tonkabohnen auch zum Aromatisiren des Schnupftabacks angewendet.

Helenin $C_{42}H_{28}O_6$.

Ein in *Inula Helenium* vorkommendes und aus der Wurzel dieser Helenin. Pflanze durch Ausziehen mit Alkohol darstellbares Stearopten. Vierseitige Säulen von schwachem Geruch und Geschmack, bei $72^{\circ}C$. schmelzend, und bei $275^{\circ}C$. siedend.

Aehnliche Stearoptene sind auch aus dem Monardaöl und gewissen Anemonenarten gewonnen.

Cantharidin $C_{10}H_6O_4$.

Wenn wir diesen Körper zu den ätherischen Oelen stellen, so haben wir dafür ausser seiner Flüchtigkeit kaum einen gewichtigeren Grund Cantharidin anzuführen, als den, dass wir keinen mehr passenden Platz dafür wissen.

Das Cantharidin findet sich in verschiedenen Insecten der Gattung *Lytta*, insbesondere aber in den spanischen Fliegen oder *Canthariden* (*Meloë vesicatorius*), deren wirksamen, blasenziehenden Bestandtheil es darstellt.

Aus den Canthariden durch Weingeist oder Aether ausgezogen, krystallisirt das Cantharidin nach dem Verdunsten der Lösung in farb- und geruchlosen kleinen Tafeln, die bei 210° C. schmelzen, und in Nadeln sublimiren. In Wasser und kaltem Weingeist löst sich das Cantharidin nicht, wohl aber in kochendem Alkohol und in Aether. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist das Cantharidin ohne Zersetzung löslich, und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt. In Alkalien löst es sich ebenfalls auf. Innerlich wirkt es als heftiges Gift, bewirkt Magenentzündung, und wirkt ausserdem sehr reizend auf das Harn- und Geschlechtssystem; äusserlich, auf die Haut gebracht, zieht es Blasen. (Daher die Anwendung der Canthariden als *Emplastrum*, *Tinctura Cantharidum* etc. als *Vesicans*).

ist der wirksame Bestandtheil der Canthariden.

III. Schwefelhaltige ätherische Oele.

Diese finden sich vorzugsweise in der Familie der Cruciferen. Alle oder doch die meisten, die man näher untersucht hat, scheinen das Radical Allyl zu enthalten. Die beststudirten davon, das Knoblauchöl und das Senföl, wurden bereits im Systeme abgehandelt. Vgl. S. 271 u. 484.

Aehnliche schwefelhaltige ätherische Oele hat man aus *Alliaria officinalis*, *Cochlearia officin.* und *armoracia*, *Thlaspi arvense*, *Raphanus raphanistrum*, *Iberis amara*, *Allium cepa*, *Asa foetida* (dem Schleimharze) dargestellt.

Sie alle riechen scharf, reizen zu Thränen, und wirken hautröthend oder auch wohl blasenziehend.

IV. Aetherische Oele, die durch Gährungsvorgänge oder chemische Einwirkungen aus gewissen Stoffen erst erzeugt werden.

Es gehört hieher vor Allem das Bittermandelöl, welches durch die Einwirkung des Emulsins auf Amygdalin durch einen Gährungsact entsteht, vergl. S. 307, ferner das ätherische Senföl S. 484, aber auch noch mehrere andere, die aus gewissen geruchlosen Pflanzentheilen, besonders Blättern, durch nicht näher studirte Gährungsvorgänge erzeugt werden. Solche Oele können aus den Blättern von Eichen, Enzian, *Centaureum minus*, *Millefolium* u. a. m. erhalten werden. Zu ihrer Darstellung lässt man die Pflanzen bei mässiger Wärme mit Wasser längere Zeit in Berührung, destillirt dann, und cohobirt die Destillate wiederholt, oder bringt sie mit neuen Portionen der gegohrenen Masse in Berührung.

Fermentöle.

destillirt wieder und so fort. Man hat diese Oele Fermentöle genannt, sie haben einen theils angenehmen, theils widrigen Geruch.

Lässt man manche sonst wenig riechende Pflanzen in geringer Menge mit Wein oder Bier gähren, so ertheilen sie dem Getränke einen deutlichen Geruch, der oft sehr verschieden von dem schwachen Geruch der zugesetzten Pflanzen ist. So pflegt man am Rhein gewisse Rautenarten, auch wohl Salbei dem Most zuzusetzen, um einen bouquetreicheren Wein zu erhalten.

Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf verschiedene Pflanzen bilden sich ebenfalls mehrere den ätherischen Oelen in ihrem allgemeinen Verhalten sich anschliessende Körper. Die bestbekanntesten davon sind das Furfurol und das Fucusol.

Aetherische Oele durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure erzeugt.

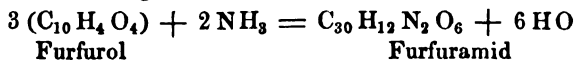
Furfurol $C_{10}H_4O_4$.

Man erhält das Furfurol (auch künstliches Ameisenöl genannt) durch Destillation von Mehl, Kleie, Sägespännen, Leinölkuchen und anderer Stoffe mehr mit verdünnter Schwefelsäure. Man sättigt das Destillat mit Kali, und rectificirt, wobei mit dem Wasser Oeltropfen übergehen, die durch Chlorcalcium entwässert werden.

Furfurol.

So erhalten ist das Furfurol eine farblose, am Lichte sich bald gelb und braun färbende Flüssigkeit von 1,165 specif. Gewicht, bei $163^{\circ}C$. siedend. Das Furfurol riecht zimmtähnlich, färbt die Haut stark gelb, und löst sich schon in kaltem Wasser ziemlich reichlich, in Alkohol und Aether aber sehr leicht.

In Berührung mit Ammoniak verwandelt es sich sofort in Furfuramid: $C_{30}H_{12}N_2O_6$, vgl. S. 607,



welches durch Salzsäure sich wieder in Furfurol und Ammoniak spaltet, durch Kochen mit Kali aber in die isomere Base Furfurin, vgl. S. 606, übergeht.

Bei der Behandlung mit Schwefelammonium nimmt das Furfurol 2 Aeq. Schwefel auf, unter Austritt von 2 Aeq. Sauerstoff, und geht in Thiofurfurol, $C_{10}H_4O_2S_2$, über, welches als weisses krystallinisches Pulver niederfällt. Der trockenen Destillation unterworfen, zerfällt es in Schwefelkohlenstoff, und in einen krystallisirbaren Körper von der Formel $C_{18}H_8O_4$.

Thiofurfurol.

Durch Salpetersäure wird das Furfurol in Oxalsäure verwandelt.

Das Furfurol bildet sich auch bei der trockenen Destillation des Zuckers.

Fucusol.

Man erhält dieses Oel bei der Destillation mehrerer Fucusarten mit verdünnter Schwefelsäure. Dasselbe ist dem Furfurol isomer, und ihm

Fucusol

überhaupt in seinem ganzen Verhalten sehr ähnlich. Es ist wenig beständig, und soll einen höheren Siedepunkt haben. Gegen Ammoniak verhält es sich dem Furfurol ebenfalls analog.

Unter den Producten der trockenen Destillation organischer Körper, des Holzes, der Steinkohlen, treten ebenfalls Verbindungen von dem Charakter der ätherischen Oele auf, wir werden darauf in einer eigenen Gruppe zurückkommen.

Elfte Gruppe.

H a r z e.

Mit dem Namen Harze bezeichnet man gewisse organische Stoffe, welche zu den ätherischen Oelen insofern in sehr naher Beziehung stehen, als viele derselben nachweisbar aus den ätherischen Oelen durch Oxydation entstehen. In der That erleiden alle ätherischen Oele an der atmosphärischen Luft unter Sauerstoffaufnahme eine Veränderung, wobei sie sich verdicken, und endlich in Stoffe von dem Charakter der Harze übergehen. Auch kommen die meisten Harze in der Natur mit ätherischen Oelen gemengt vor. Doch ist es keineswegs für alle Harze erwiesen, dass sie aus ätherischen Oelen entstanden sind.

So wie die Harze in der Natur vorkommen, sind sie keine reine chemische Verbindungen, sondern Gemenge mehrerer. Ihre allgemeinen Charaktere sind folgende:

Allgemeiner Charakter.

Die Harze sind bei gewöhnlicher Temperatur fest oder festweich, zuweilen farblos und durchscheinend bis durchsichtig, meist aber gefärbt. Einige sind geruchlos, andere haben einen aromatischen Geruch, der von beigemengtem ätherischem Oele herührt. Die rohen Harze sind niemals krystallisirt, sondern amorph, von muschligem Bruch und gewöhnlich spröde. In vollkommen gereinigtem Zustande können aber einige auch krystallisirt erhalten werden. In der Wärme sind sie meist leicht schmelzbar, sie sind brennbar, brennen mit leuchtender russender Flamme und sind alle nichtflüchtig, d. h. können nicht ohne Zersetzung destillirt werden. In Wasser sind die Harze unlöslich, löslich aber in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen. Doch ist ihre Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln eine sehr verschiedene. Die Harze sind, wie dies aus der Physik bekannt ist, Nichtleiter der Elektrizität und werden beim Reiben positiv elektrisch.

Die Elementarbestandtheile der Harze sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, doch sind sie im Allgemeinen sauerstoffarm und kohlenstoffreich. Ihrem chemischen Charakter nach verhalten sie sich wie

schwache Säuren, ihre Aufösungen röthen häufig Lackmus, und treiben zuweilen beim Kochen aus kohlen-sauren Alkalien die Kohlensäure aus. In kaustischen Alkalien lösen sie sich auf, indem sie sich damit zu den sogenannten Harzseifen verbinden. Diese Lösungen schäumen in der That wie Seifenwasser und werden durch Säuren unter Abscheidung des Harzes zersetzt.

Jedes natürlich vorkommende Harz besteht, abgesehen von seinem etwaigen Gehalte an ätherischem Oel, aus mehreren Harzen, die jedoch gewöhnlich nur schwer vollständig getrennt werden können. Man pflegt die einzelnen Bestandtheile eines Harzgemenges durch die Buchstaben des griechischen Alphabets zu unterscheiden (Alpha-, Beta-, Gammaharz etc.). Im Allgemeinen sind unsere Kenntnisse über die Harze noch ziemlich mangelhaft, was bei dem Charakter derselben nicht Wunder nehmen kann.

Eintheilung der Harze. Man theilt die Harze gewöhnlich ein in: Hartharze, Weichharze oder Balsame, und Schleim- oder Gummiharze. Eintheilung der Harze.

Die Hartharze sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, hart und spröde, lassen sich leicht pulvern und enthalten wenig oder gar kein ätherisches Oel.

Die Weichharze oder Balsame sind weich, knetbar, zuweilen sogar halb flüssig (Balsam), sie stellen Aufösungen von Harzen in ätherischem Oel, oder Gemenge von ätherischem Oel und Harz dar. Bei dem Stehen an der Luft verändern sie sich dadurch, dass das ätherische Oel eine Oxydation erleidet. Sie werden dann mehr oder weniger hart, und können in eigentliche Hartharze übergehen.

Die Gummi- oder Schleimharze sind Gemenge von Pflanzenschleim, Harz und ätherischen Oelen, und werden durch Eintrocknen des freiwillig oder nach Einschnitten ausfließenden Milchsafte verschiedener Pflanzen gewonnen. Mit Wasser zusammengerieben geben sie eine trübe milchige Flüssigkeit und lösen sich in Alkohol nur zum Theil. Sie finden namentlich in der Medicin Anwendung. Ihre pharmaceutische Bezeichnung ist *Gummi-Resinae*.

Vorkommen. Die Harze sind im Pflanzenreiche ausserordentlich verbreitet, und kaum eine Pflanze gibt es, die nicht Harze enthielte. Vorkommen. Einige Pflanzenfamilien und Pflanzenorgane sind aber durch einen besonderen Reichthum an Harz ausgezeichnet. Die Harze werden meist gleichzeitig mit ätherischen Oelen in eigenen Behältern, den Harzgängen oder den Zellen überhaupt, abgeschieden, und schwitzen entweder zu gewissen Zeiten freiwillig aus, oder werden durch gemachte Einschnitte entleert. Auch im Thierreiche finden sich Körper, wengleich wenige, von dem Charakter der Harze, — und eine Reihe derselben, die fossilen Harze, wird gewöhnlich dem Mineralreiche zugezählt. Sie stammen

aber wohl meist von Pflanzen her. Einige Harze sind aber reine Kunstproducte, wie z. B. die Aldehydharze, die Brandharze und einige andere.

Gewinnung.

Gewinnung und Reinigung der Harze. Einige Harze gewinnt man durch absichtliche Einschnitte in harzreiche Bäume, andere fließen als Balsame von selbst aus, und verdicken allmählich an der Luft; viele aber erhält man durch Auskochen der passend zerkleinerten Pflanzentheile mit Alkohol. Von beigemengten ätherischen Oelen trennt man die Harze durch Destillation mit Wasser, wobei das Oel mit dem Wasser übergeht; von Gummi und Schleim befreit man sie, indem man sie mit Alkohol behandelt, wobei erstere Stoffe ungelöst bleiben, während das Harz sich löst, welches dann aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt wird. Die Harze selbst versucht man gewöhnlich durch die Verschiedenheit ihrer Löslichkeitsverhältnisse in caustischen und kohlen-sauren Alkalien in kaltem und kochendem Alkohol und in Aether von einander zu trennen.

Anwendung.

Anwendung. Die Harze finden eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Medicin und Technik. In technischer Beziehung dienen sie namentlich zur Bereitung der Harzfirnisse: Auflösungen von Harzen in Alkohol (Weingeistfirnisse), Terpentinöl (Terpentinölfirnisse) und fetten trocknenden Oelen (fette Lackfirnisse), die auf zu firnisende Gegenstände aufgestrichen, alsbald zu einer harten glänzenden Decke eintrocknen. Auch zur Bereitung der Harzseifen, gewisser Kitten finden einige Anwendung, während andere als Farbstoffe benutzt werden.

Auf die Anwendung der Harze zur Erzeugung von Leuchtgas wurde bereits im 1sten Theile S. 305 hingewiesen. Wir werden, uns an obige Eintheilung haltend, von den Harzen nur die praktisch - wichtigeren beschreiben.

I. Balsame und Weichharze.

Terpentin.

Terpentin.

Mit diesem Namen bezeichnet man ein Gemenge von Terpentinöl und Harz, welches aus Einschnitten in die Rinde von Tannen, Fichten, Lerchen und anderen Pinusarten ausfließt. Von den im Handel vorkommenden Sorten ist der venetianische oder Lerchenbaumterpentin (*Terbinthina veneta*) der beste. Er stellt eine klare, durchsichtige, blaugelbe, zähe, klebrige Masse von balsamischem Geruch und scharf bitterem Geschmack dar, die in Weingeist vollkommen löslich ist, und an der Luft sich unter Verharzung des Oels mehr und mehr verdickt. Der gemeine Terpentin von Tannen und Fichten enthält nicht selten geringe Mengen von Ameisen- und Bernsteinsäure. Sonstige Terpentinarten sind: der ungarische (von *Pinus pumilio*), er liefert bei der Destillation mit Wasser das *Oleum templinum*, der Strassburger (aus *Pinus peccinata*) und der französische (aus *Pinus pinaster*).

Destillirt man Terpentin mit Wasser, so geht das Terpentinöl über, und es bleibt der sogenannte gekochte Terpentin (*Terebinthina cocta*) zurück, eine gelbliche leicht zerreibliche Masse von schwachem Geruch. Destillirt man den Terpentin ohne Zusatz von Wasser, so bleibt das Colophonium oder Geigenharz zurück, dessen Anwendungen bekannt sind. Das Colophonium ist gelblichbraun, durchscheinend, spröde, glänzend, und enthält drei Säuren von gleicher Zusammensetzung: eine in kaltem Alkohol lösliche amorphe Säure, die Pininsäure, eine kristallisirbare, farblose Blättchen darstellende, und aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten sich ausscheidende: die Sylvinsäure, die einbasisch ist, und mit den Alkalien in Wasser lösliche kristallisirbare Salze gibt, und endlich die Pimarsäure, die man im Galipot, dem im Handel vorkommenden Harze von *Pinus maritima*, aufgefunden hat. Alle drei Säuren haben die Formel: $C_{40}H_{30}O_4$. Das durch Umschmelzen gereinigte Fichtenharz heisst weisses Harz. Durch Wiederholung dieser Operation, wobei sich das Harz allmählich bräunt, erhält man das burgundische Pech (*Pix flava*, Schusterpech).

Pinu-,
Sylvin-
und Pi-
marsäure

Perubalsam. (*Balsamum peruvianum*.)

Dieser als Gewürz Anwendung findende Balsam stammt von *Myroxylon peruiferum*, einem Baume des südlichen Amerikas, und stellt eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit von stark aromatischem Geruche dar. Der Perubalsam enthält Zimmtsäure (S. 323), Zimmtsäure-Benzyläther (Cinnamēin) und Harze, die nicht näher studirt sind. Zuweilen scheint der Perubalsam auch Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin, S. 323) zu enthalten. Im sogenannten weissen Perubalsam, einer aus Centralamerika stammenden Varietät, wurde ein kristallisirbarer Stoff: Myroxocarpin, $C_{48}H_{36}O_6$: aufgefunden, der durch Verdunsten des alkoholischen Auszuges erhalten wird.

Perubal-
sam.

Tolubalsam. (*Balsamum toluatanum*.)

Dieser Balsam, von *Myrospermum toluiferum* stammend, ist in frischem Zustande hellgelb und dünnflüssig, wird aber mit der Zeit dunkler, und erhärtet zu einer festweichen Masse. Er besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, und gibt bei der Destillation mit Wasser geringe Mengen eines zu den Camphenen zählenden ätherischen Oels, Tolen: $C_{20}H_{16}$. Ausserdem enthält der Tolubalsam freie Zimmtsäure, und zwei Harze, von denen das eine leicht, das andere schwer in kaltem Alkohol löslich ist. Für sich destillirt liefert der Tolubalsam Toluol: $C_{14}H_8$ (vergl. S. 295).

Tolubal-
sam.

Storax. (*Balsamum Styracis*.)

Von *Liquidamber styraciflua* stammend. Braune, dickflüssige Masse Storax.

von starkem eigenthümlichem Geruch. Sie enthält Styrol (Cinnamol, vergl. S. 326), Zimmtsäure-Zimmtäther, vergl. S. 323 (Styracin), freie Zimmtsäure und nicht näher studirte Harze. Dient zu Ofenlack, Räncherkerzchen u. dergl.

Copaivabalsam. (*Balsamum Copaivae.*)

Copaiva-
balsam.

Man gewinnt den Copaivabalsam durch Einschnitte aus mehreren in Brasilien wachsenden Copaiferaarten. Er stellt ein dem Terpen-
tin ähnliches, hellgelbes, durchsichtiges Liquidum von dicklicher Consistenz, eigenthümlich balsamischem Geruch und bitterlich-scharfem kratzendem Geschmack dar, und ist ein Gemenge eines zu den Camphenen zählenden ätherischen Oels, und zweier Harze, von denen eines krystallisirbar ist, und einen sauren Charakter besitzt: Copaivasäure: $C_{40}H_{30}O_6$. Zur Darstellung der Copaivasäure entfernt man aus dem Copaivabalsam das ätherische Oel durch Destillation mit Wasser, und zieht aus dem Rückstande die Säure durch Steinöl aus, worin das andere Harz unlöslich ist. Die Copaivasäure krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, langen Prismen, die in Alkohol, Aether, vielen Oelen und Ammoniak löslich sind.

Copaiva-
säure.

Der Copaivabalsam findet als Heilmittel in der Medicin Anwendung.

II. Hartharze.

Benzoëharz. (*Resina Benzoës.*)

Benzoë-
harz.

Wird auf Sumatra aus *Styrax Benzoin* durch Einschnitte in Rinde und Holz des Baumes gewonnen, und stellt harzartig glänzende, spröde Massen von gelblichbrauner Farbe dar, welche weissliche durchscheinende Körner (sogenannte Mandeln) eingesprengt enthalten. Der Geruch ist sehr angenehm balsamisch. Neben einer geringen Menge eines ätherischen Oeles enthält das Benzoëharz Benzoësäure (daraus schon durch Sublimation darstellbar, S. 302) und drei verschiedene Harze (Alpha-Beta- und Gammaharz).

Tinctura
benzoës.

Ein alkoholischer Auszug des Benzoëharzes ist unter dem Namen *Tinctura Benzoës* officinell.

Gummilack.

Gummilack.

Dieses Harz fliesst aus mehreren ostindischen Feigenarten (*Ficus religiosa* und *indica*) auf den Stich eines Insectes: der Lackschildlaus (*Coccus Lacca*) aus, welches in die verletzte Stelle seine Eier legt. Es kommen verschiedene Sorten davon in den Handel. Noch auf den Zweigen sitzend heisst es im Handel Stocklack, davon abgelöst Körnerlack, und im gereinigten, geschmolzenen Zustande Schellack. Die

äusseren Eigenschaften dieser verschiedenen Sorten zeigen demgemäss Verschiedenheiten. Der Schellack bildet spröde, braune, durchscheinende Stücke, die in der Wärme leicht zu einer dicken Flüssigkeit schmelzen, und in Weingeist in allen Verhältnissen löslich sind; auch in Essig- und Salzsäure ist er löslich, aber unvollständig in Aether. In Alkalien ist er ebenfalls löslich, und durch Chlor wird er gebleicht. Der Gummilack ist ein Gemenge vieler Stoffe. Seine Hauptanwendung (als Schellack) ist die zur Siegellackfabrikation und zur Bereitung von Firnissen, Kitten und Polituren für Tischler. Feines Siegellack wird aus bestem Schellack, Terpentin, Perubalsam und einer anorganischen Farbe (Zinnober für Roth) bereitet.

C o p a l.

Der Copal wird in Ost- und Westindien aus verschiedenen Hymenäaarten gewonnen. Er stellt ein im äusseren Ansehen dem Bernstein Copal. ähnliches, gelbliches bis bräunliches, durchsichtiges bis durchscheinendes Harz von grossem Glanze und muschligem Bruche dar, ist geschmack- und geruchlos, spröde und lässt sich leicht pulvern. Zuweilen schliesst er Insecten ein. In Alkohol ist er nur schwierig löslich, in Aether quillt er zuerst auf, und löst sich dann. Die aufgequollene Masse mischt sich mit heissem Alkohol (Copalfirniss). Die einzelnen Harze des Copals (es sind drei einigermaassen isolirt) sind noch wenig studirt. Der Copal findet zu Firnissen (zum Lackiren) eine ausgedehnte Anwendung.

D a m m a r a h a r z.

Stammt von *Dammara australis*, einer Conifere Neu-Seelands. Weisse Dammara- bis gelbe, dem Copal sehr ähnliche Masse, spröde, von glänzendem harz. Bruch, und beim Schmelzen terpentinartigem Geruch. Enthält mindestens zwei Harze: die in heissem Weingeist lösliche Dammarsäure, weisse krystallinische Körner, und das darin unlösliche neutrale Dammaran. Wird zu Firnissen angewendet.

Aehnliche Hartharze sind:

Mastix, von *Pistacia Lentiscus*. Verbreitet beim Erhitzen einen Mastix. aromatischen Geruch.

Olibanum (Weihrauch), von *Boswellia serrata*, einem Baume Abyssiniens. Auf Kohlen gestreut oder überhaupt erhitzt, einen balsamischen Olibanum, Geruch verbreitend.

Sandarac, von *Thuja articulata*. Aehnlich wie die obigen. Sandarac.

Elemiharz, von *Amyris elemifera*. Im frischen Zustande, da es ein Elemi, zu den Camphenen gehörendes ätherisches Oel (Elemiöl) enthält, weich, wird aber an der Luft bald hart. Von balsamischem Geruch und Ge-

schmack. In heissem Alkohol löslich, beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus (Amyrin).

Anime. • Animeharz, von *Hymenaea Courbaril*. Dem obigen sehr ähnlich.

G u a j a k h a r z.

Guajak-
harz.

Dieses Harz stammt von *Guajacum officinale*, einem in Westindien gedeihenden Baume, und kommt in grossen, aussen blaugrünen, im Bruche braunen, glänzenden, spröden Massen in den Handel. Es hat einen schwachen aromatischen Geruch und einen scharfen brennenden Geschmack. Das Guajakharz charakterisirt sich unter Anderem dadurch, dass es sich durch oxydierende Agentien blau färbt. Seine alkoholische Lösung, die Guajaktinctur, wird durch Ozon, durch atmosphärische Luft unter der Einwirkung des Lichtes und der Electricität, ferner durch Salpetersäure, Superoxyde, die Oxyde der edlen Metalle, durch Chlor, Brom und Jod, endlich auch durch gewisse organische Stoffe, z. B. frische Kartoffeln, gewisse Pilze u. a. m. blau.

Ausser verschiedenen Harzen hat man im Guajak die der Benzoësäure sehr ähnliche krystallisirbare Guajacylsäure: $C_{12}H_8O_6$, aufgefunden.

Der trockenen Destillation unterworfen liefert das Guajakharz neben Wasser:

Guajacin: $C_{10}H_8O_2$, ein bei $118^\circ C$. siedendes, stark lichtbrechendes Oel von stark aromatischem betäubendem Geruch.

Guajacol: $C_{14}H_8O_4$, ein dem Kreosot ähnliches Oel von $210^\circ C$. Siedepunkt, und

Pyroguajacin: $C_{38}H_{22}O_6$. Der Benzoësäure ähnliche, irisirende, in Alkohol lösliche Blättchen, vollkommen indifferent, und durch Eisenchlorid grün gefärbt.

J a l a p p e n h a r z.

Jalappen-
harz.

Die im Handel vorkommenden Jalappenharze stammen von zwei verschiedenen Species amerikanischer Windenarten, nämlich *Convolvulus Schideanus* und *Convolvulus orizabensis*. Beide enthalten S. 544 näher beschriebene Glucoside. Die Jalappenharze finden wegen ihrer purgirenden Eigenschaften arzneiliche Anwendung.

Xantho-
rhöharz.

Xanthorhöharz, von *Xanthorhoea hastilis*, ist wegen der bedeutenden Menge Trinitrophenylsäure, die es bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert, erwähnenswerth. Bei der trockenen Destillation liefert es Phenylalkohol.

Drachen-
blut.

Drachenblut, *Sanguis Draconis*, von *Daemonorops Draco* und anderen Palmarten. In Palmblätter gehüllte Stangen, oder in Palm-

blätter gewickelte olivengrosse rundliche Massen von lebhaft rother Farbe. Mit rother Farbe in Alkohol löslich. Enthält etwas Benzoësäure, und gibt bei der Destillation Toluol. Findet als Färbematerial Anwendung.

Scammonium, aus *Convolvulus Scammonia*, zählt zu den Glucosiden. Wirkt stark purgirend.

Scammonium.

III. Schleimharze. (*Gummi-resinae*.)

Asa foetida.

Dieses von *Ferula Asa foetida* (Stinkasant) stammende Schleimharz stellt derbe unregelmässige röthliche Massen von widrigem lauchartigem Geruch dar. In der Kälte ist es spröde, in der Wärme zähe und klebrig. Es enthält ein schwefelhaltiges ätherisches Oel, wahrscheinlich eine Allylverbindung, von dem der Geruch des Harzes stammt, nicht näher studirtes Harz und Gummi. Die *Asa foetida* findet als Arzneimittel Anwendung.

Asa foetida.

Weitere Schleimharze sind:

Gummi Ammoniacum, von *Dorema Ammoniacum* (Persien und Armenien). Blassgelbliche, wachsartig glänzende Körner oder derbere Massen. In der Kälte spröde, in der Wärme weich. Von starkem und unangenehmem Geruch und bitterlich scharfem Geschmack.

Gummi Ammoniacum.

Gummi Euphorbium. Der eingetrocknete Milchsaft von *Euphorbia officinarum*. Schmutziggelbe Körner, wachsglänzend, von brennend scharfem Geschmack.

Gummi Euphorbium.

Gummi Galbanum, von *Galbanum officinale*, einer in Afrika gedeihenden Pflanze. Durchscheinende Körner, oder bräunlich gelbe, wachsigartig glänzende Masse, weich, zähe und klebend, von starkem unangenehmem Geruch.

Gummi Galbanum.

Gummi Guttae, von *Stalagmitis cambogioides* und *Cambogia Gutta* (Ceylon). Der eingetrocknete Milchsaft dieser Pflanzen. Safrangelbe glänzende Kuchen, unregelmässige Stücke, oder Cylinder. Spröde, mit Wasser gelb abfärbend, von scharfem Geschmack. Lässt sich leicht zu einem schön gelben Pulver zerreiben, und ist in Alkohol und Ammoniak mit rother Farbe löslich. Findet als Malerfarbe und als Purgans Anwendung (giftig).

Gummi Guttae.

Gummi Myrrhae, von *Balsamodendron Myrrha*, einem in Arabien und Abyssinien wachsenden Baume. Gelb- bis rothbraune Stücke von balsamischem Geruch. Schmilzt in der Wärme. Besteht aus Harzen, Gummi und ätherischem Oel.

Gummi Myrrhae.

An die Schleimharze schliessen sich noch folgende Stoffe an:

K a u t s c h u k .

Federharz, *Gummi elasticum*.Kaut-
schuk.

Unter diesem Namen kommt der eingetrocknete Milchsaft mehrerer in Südamerika und Ostindien wachsender Pflanzen: *Siphonia elastica*, *Ficus elastica* und gewisser *Urceola*- und *Antocarpus*arten in den Handel. In dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, erhärtet der Saft, und verwandelt sich zuletzt in eine zähe elastische Masse. Gewöhnlich werden thönerne flaschenförmige Formen damit überzogen, und diese dann in der Sonne oder am Feuer getrocknet. Durch den Rauch wird die ursprünglich weisse Masse geschwärzt. Reines Kautschuk dagegen ist farblos und durchsichtig. Das Kautschuk ist geruch- und geschmacklos, und wie auch dem Laien bekannt, von ausgezeichneter Elasticität. Sein specif. Gewicht schwankt zwischen 0,92 bis 0,96. In der Kälte ist es hart, in der Wärme aber wird es weich. Ueber 120° C. erhitzt, schmilzt es und bleibt dann Jahre lang weich; bei 200° C. fängt es an sich zu zersetzen, und der trockenen Destillation unterworfen, liefert es mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe (Kautschuköl, ein Camphen). Entzündet brennt es mit leuchtender Flamme und starker Russbildung. Das Kautschuk klebt leicht aneinander, besonders an frischen Schnittflächen. Unter seinen physikalischen Eigenschaften ist noch hervorzuheben, dass es Nichtleiter der Electricität ist, und eine eigenthümliche Porosität für gewisse Flüssigkeiten besitzt.

In Wasser ist das Kautschuk vollkommen unlöslich, und ebenso in Alkohol; in Aether und Steinöl quillt es auf, und löst sich zum Theil. Die besten Lösungsmittel dafür sind: Terpentinöl, Steinkohlentheeröl, Kautschuköl, Chloroform und Benzol. Von Alkalien und von Chlor wird es nicht angegriffen, wohl aber von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure.

Das Kautschuk enthält keinen Sauerstoff und seine Zusammensetzung soll der Formel $C_8 H_7$ entsprechen. Man erhält das Kautschuk rein, wenn man seine Auflösung in Chloroform durch Alkohol fällt.

Vulkani-
sirtes
Kaut-
schuk.

Unter vulkanisirtem Kautschuk versteht man Kautschuk, welches mit geschmolzenem Schwefel, oder auch wohl mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff oder Chlorschwefel behandelt ist. Solches Kautschuk enthält etwa 10 Proc. Schwefel, ist in Chloroform und Terpentinöl unlöslich, behält bei jeder Temperatur seine Elasticität bei, gewinnt überhaupt an Elasticität, und erweicht in der Wärme weniger leicht.

Der Milchsaft, aus welchem das Kautschuk gewonnen wird, wird auch als solcher in den Handel gebracht. Man gewinnt daraus Kautschuk, indem man den Saft mit Wasser verdünnt, wobei sich das Kautschuk an der Oberfläche abscheidet. Durch Waschen mit Wasser wird es weiter gereinigt, und schliesslich auf porösen Unterlagen getrocknet.

Die Anwendungen des Kautschuks sind bekannt. Es dient zum Wegwischen der Bleistiftstriche, zu Schuhen, wasserdichten Zeugen (Makintosh), zu Röhren, um luftdichten Verschluss bei chemischen Apparaten zu erzielen, zu Gasleitungsröhren, zu Ueberzügen für Telegraphendrähte, in der Chirurgie zu Sonden und Cathetern, zu Kitten für Glas (15 Gran Kautschuk in 4 Loth Chloroform gelöst und mit $2\frac{1}{2}$ Loth Mastix versetzt) und zu ähnlichen Zwecken mehr.

Anwendungen
des Kaut-
schuks.

G u t t a - P e r c h a .

Dieser dem Kautschuk sehr ähnliche Stoff wird aus dem Milchsaft eines in Ostindien wachsenden Baumes, der *Isonandra Percha*, aus der Familie der Sapoteen, in ganz ähnlicher Weise wie das Kautschuk gewonnen. Sie besitzt eine braune Farbe, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, und kaum elastisch, wird aber bei der Temperatur des kochenden Wassers weich, biegsam, elastisch und ist dann leicht zu formen. Gutta-Percha löst sich in denselben Lösungsmitteln auf wie das Kautschuk, und wird daraus durch Alkohol und Aether gefällt. Sie wird von Flusssäure nicht angegriffen, und deshalb werden Gefässe von Gutta-Percha zur Aufbewahrung wässriger Flusssäure angewendet. Sie enthält verschiedene Harze, darunter ein krystallisirbares, und kommt in ihrer Zusammensetzung dem Kautschuk nahe. Bei der trockenen Destillation gibt sie ähnliche Producte wie dieses. Die Gutta-Percha lässt sich endlich ebenso wie das Kautschuk vulkanisiren, und findet ähnliche Anwendungen wie dieses. Unter Anderem dient sie auch zum Abformen von Holzschnitten.

Gutta-
Percha.

IV. F o s s i l e H a r z e .

Bernstein, *Succinum*.

Der Bernstein ist ein fossiles Harz vorweltlicher Pinienarten, und findet sich am häufigsten im Sande und angeschwemmten Lande an der preussischen Ostseeküste, wo er durch die Fluthen ausgespült, und dann auf der See gefischt, oder auch wohl am Lande gesammelt wird. Er findet sich aber ausserdem ziemlich häufig in Braunkohlenlagern als Begleiter bituminösen Holzes, seltener in Kiesel- und Thonlagern. Häufig hält er Insecten eingeschlossen, von welchen kein einziges unter den jetzt lebenden angetroffen wird, doch sind sie denen ähnlich, die jetzt noch auf Nadelhölzern nisten.

Bernstein.

Der Bernstein ist hart, spröde, glasglänzend, durchscheinend bis durchsichtig, blassgelb, auch wohl weiss, geschmak- und geruchlos, verbreitet aber beim Schmelzen einen aromatischen Geruch. Beim Reiben wird er stark elektrisch. Er ist schwerer als Wasser (specif. Gew. 1,065), unlöslich darin, in Alkohol, Aether, den ätherischen und fetten Oelen da-

gegen theilweise löslich. Wird er dagegen geschmolzen, so löst er sich dann in Alkohol und Terpentinöl leicht auf. Der in den Lösungsmitteln unlösliche Theil des Bernsteins wird *Bernsteinbitumen* genannt. Bei der trockenen Destillation liefert er Bernsteinsäure, Bernsteinöl, *Oleum Succini* (officinell), ein Gemenge verschiedener Oele von unangenehm brenzlichem Geruch, Wasser, brennbare Gase, während das sogenannte Bernsteinbitumen zurückbleibt. Mit Salpetersäure behandelt, gibt der Bernstein ein moschusartig riechendes Product (künstlicher Moschus), viel Bernstein^{säure}, und wie es scheint auch Camphor (Japancamphor). Auch beim Erhitzen mit Kalilauge scheint Camphor erzeugt zu werden.

*Oleum
Succini.*

Anwen-
dung.

Der Bernstein wird zu Schmucksachen gedreht (die grösseren und reineren Stücke), er dient aber anserdem zur Bereitung des officinellen *Oleum Succini*, zur Bereitung der Bernsteinsäure (wenig mehr) und zu Firnissen.

A s p h a l t u n d B i t u m e n .

Asphalt
und Bitu-
men.

Mit diesen Namen bezeichnet man eine Reihe bald fester, bald theerartig zäher, schwarzer oder brauner harzartiger Stoffe, die beim Erwärmen leicht schmelzen, in Alkohol nur zum Theil auflöslich sind, und angezündet mit leuchtender russender Flamme brennen. Sie bestehen wie die gewöhnlichen Harze aus Gemengen verschiedener Harze und ätherischer Oele. Sie sind im Mineralreiche sehr verbreitet, und finden sich vorzugsweise in der Nähe von Steinkohlenlagern, Erzgängen, auf Seen u. dgl.

Der eigentliche Asphalt (Erdpech, Judenpech), wohl das Harz des Steinöls, bildet pechschwarze fettglänzende, derbe Massen von muschligem Bruch, die bei der Hitze des kochenden Wassers schmelzen und einen eigenthümlichen Geruch zeigen. In Terpentin- und Steinöl ist er leicht löslich. Bei der trockenen Destillation gibt er wie alle in diese Klasse gehörigen Körper flüchtige Oele (theils nach der Formel: C_6H_6 , theils nach jener der Camphene zusammengesetzt).

Er findet sich zuweilen auf Seen, auf dem todtten Meere schwimmend, auf dem Erdpechsee auf Trinidad, im Steinsalz in der Nähe des caspischen Meeres, hauptsächlich verbreitet aber in der Nähe von Kohlenlagern.

Asphalt-
maestix.

Der sogenannte Asphaltmaestix, der in der Technik angewandt wird (zur Pflasterung, zu wasserdichten Ueberzügen oder Bodenlagen, um die Feuchtigkeit von Gebäuden abzuhalten), wird durch Zusammenschmelzen von gemahlenem Asphalt mit dem sogenannten Mineraltheer: einer an ätherischem Oel reicheren Asphaltsorte, bereitet.

Durch Erhitzen des in Gasfabriken abfallenden Theers bis zur Verflüchtigung der sogenannten Brandöle, flüchtiger Oele, erhält man den künstlichen Asphalt.

Andere, in Torflagern, Lagern von bituminösem Thonschiefer, Steinkohlenlagern, in fossilem Holze vorkommende, zum Theil krystallisirbare fossile Harze sind:

Ozokerit. Findet sich in 80 bis 100 Pfund schweren Massen in der Moldau unter bituminösem Thonschiefer, in den Steinkohlenlagern von Newcastle u. s. w. Gewöhnlich braun gefärbt, und von theilweise faseriger Textur. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_2 H_2$. Aehnliche Harze sind der Scleretinit und Middletonit in Steinkohlenlagern. Ozokerit.

Scheererit. In einem Braunkohlenlager bei Zürich aufgefunden. Farblose, geruch- und geschmacklose, bei $114^{\circ} C.$ schmelzende, in Aether lösliche Krystallblättchen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_2 H_2$. Scheererit.

Fichtelit. In fossilem Fichtenholz (*Pinus sylvestris*) bei Redwitz im Fichtelgebirge. Prismatische, perlmutterglänzende, zuweilen gelblich gefärbte Blättchen, die bei $46^{\circ} C.$ schmelzen. Unter theilweiser Zersetzung sublimirbar. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_8 H_7$. In Aether löslich. Fichtelit.

Hartit. In fossilem Holze der Braunkohlenformation bei Gloggnitz in Oesterreich. Klinorhombische tafelartige Krystalle von Wachsglanz, bei $74^{\circ} C.$ schmelzend, und in Aether löslich. Seine Zusammensetzung soll der Formel: $C_6 H_3$ entsprechen. Hartit.

Idrialit. Kommt mit Zinnober gemengt in den Schiefen vor, aus denen in Idria das Quecksilber gewonnen wird. Derbe Massen von starkem Glanze. Terpentinöl zieht daraus eine krystallisirbare Substanz aus. Man hat sie Idrialin genannt. Beim Erhitzen schmelzend, und in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung siedend. Löst sich am besten in Terpentinöl auf. Ihre Zusammensetzung soll der Formel: $C_{80} H_{28} O_2$ entsprechen. Idrialit.

Xyloretin. Krystallisirbares fossiles Harz, aus fossilem Fichtenholze in Mooren von Holtegaard in Dänemark. Seine Formel ist: $C_{40} H_{34} O_4$. Xyloretin.

Krantzit u. a. m.

Den Harzen nach ihren Eigenschaften sich zunächst anschließende organische Verbindungen.

Betulin: $C_{80} H_{66} O_6$?

Farblose bei $200^{\circ} C.$ schmelzende Krystalle, in einem Luftstrom theilweise sublimirbar. Findet sich in der Birkenrinde, und erscheint darauf als eine wollige Vegetation, wenn sie allmählich erhitzt wird. Durch Auskochen der Rinde mit Wasser, Eindampfen des wässerigen Auszugs, und Behandlung des Rückstandes mit kochendem Alkohol, wobei es beim Erkalten desselben sich in Krystallwarzen ausscheidet, wird es rein erhalten. Betulin.

Lactucon: $C_{80} H_{64} O_6$?

Lactucon. Dem Betulin sehr ähnliche feine farblose Prismen, geruch- und geschmacklos, nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen löslich. Im Kohlensäurestrom theilweise sublimirbar, und bei $150^{\circ}C.$ schmelzend.

Das Lactucon ist im *Lactucarium*, dem eingetrockneten und als Arzneimittel angewendeten Milchsafte von *Lactuca virosa* enthalten, und wird daraus durch siedenden Alkohol ausgezogen.

Asclepion: $C_{40} H_{34} O_6$

Asclepion. Dem Lactucon sehr ähnliches, im Milchsafte von *Asclepias syriaca* vorkommendes krystallisirbares Harz. Bei $104^{\circ}C.$ schmelzend, leicht in Aether, aber nicht in Alkohol und Wasser löslich.

Elaterin.

Elaterin. In dem ausgepressten Saft von *Momordica Elaterium* enthalten. Farblose glänzende Tafeln, nicht in Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol löslich, bei $200^{\circ}C.$ schmelzend, und in höherer Temperatur sich zersetzend.

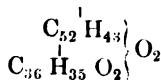
Cholesterin: $C_{52} H_{44} O_2$

Cholesterin. Dieser früher auch Gallenfett genannte Körper ist zunächst ein Bestandtheil der Galle der höheren Thierklassen, und der in den Gallengängen und der Gallenblase zuweilen sich bildenden Gallensteine; es findet sich aber ausserdem im thierischen Organismus noch sehr verbreitet, so im Gehirn und Rückenmark, in hydropischen Exsudaten und Cysten, im Blute, im Eiter, in obsoleten Tuberkeln, in Echinococcusbälgen, degenerirten Ovarien und Hoden, in Krebsgeschwülsten, im Meconium, und den Excrementen, endlich auch noch zuweilen im Auswurf bei Tuberculose. Ann. Chem. Phys. Bd. 122 p. 149

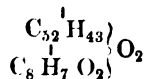
Das Cholesterin krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden sich fettig anführenden Blättchen. Unter dem Microskop erscheint es in dünnen vollkommen durchsichtigen rhombischen Tafeln, deren Ränder und Winkel nicht selten unregelmässig ausgebrochen erscheinen. Es ist geschmack- und geruchlos, vollkommen neutral, schmilzt bei $145^{\circ}C.$, kann unzersetzt bei $360^{\circ}C.$ sublimirt werden, und liefert bei der trockenen Destillation ein angenehm nach Geranium riechendes Oel. In Wasser ist es vollkommen unlöslich, löslich dagegen in siedendem Alkohol, woraus es beim Erkalten sich in Krystallen ausscheidet, löslich endlich in Aether. Auch Seifenlösungen, fette Oele, sowie Auflösungen von gereinigter Galle nehmen einen Theil davon auf. Letzterer Umstand ist deshalb von Bedeutung, weil das Cholesterin in der Galle gelöst vorkommt, obgleich es in Wasser vollkommen unlöslich ist.

Seinem chemischen Verhalten nach erscheint das Cholesterin als ein einatomiger Alkohol. Es verbindet sich nämlich mit Säuren unter Austritt von 2 Aeq. Wasser zu zusammengesetzten Aetherarten. Von den Aethern des Cholesterins sind bis nun dargestellt:

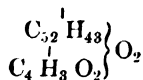
Stearinsäure - Cholesterinäther



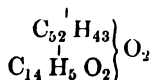
Buttersäure - Cholesterinäther



Essigsäure - Cholesterinäther

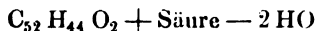


Benzoësäure - Cholesterinäther



Das Cholesterin verhält sich wie ein einatomiger Alkohol, und verbindet sich mit Säuren unter Austritt von 2 H₂O. Aether des Cholesterins.

Man erhält diese Verbindungen durch Erhitzen des Cholesterins mit den Säuren in zugeschmolzenen Glasröhren auf 200° C. durch mehrere Stunden. Ihre Bildung erfolgt nach dem Schema:



Die Aether des Cholesterins sind fest, krystallisirbar, leichter schmelzbar als das Cholesterin, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, und nahezu unlöslich in kaltem.

In Aether sind sie mehr oder weniger löslich, aber unlöslich in Wasser. Ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften halten die Mitte zwischen jenen der Wacharten und denen der Harze. Durch tagelanges Kochen mit caustischen Alkalien werden sie in Cholesterin und die betreffende Säure zerlegt.

Durch Schwefelsäure und Phosphorsäure wird das Cholesterin in mehrere isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel: $C_{52} H_{42}$ zerlegt, welche man Cholesteriline genannt hat. Dieselben sind fest, krystallisirbar oder harzartig amorph. Ihre Schmelzpunkte sind verschieden. Betrachtet man das Cholesterin als einen einatomigen Alkohol, und gibt

Cholesteriline.

ihm demgemäss die rationale Formel: $C_{52} H_{43} \left. \begin{array}{l} I \\ II \end{array} \right\} O_2$ so ist der Kohlenwasserstoff: $C_{52} H_{42}$, ein Analogon des ölbildenden Gases, und seine Bildung dem des ölbildenden Gases entsprechend.

Chlor gibt mit Cholesterin ein Substitutionsproduct, nach der Formel: $C_{52} H_{37} \cdot Cl_7 O_2$ zusammengesetzt. Durch Salpetersäure oxydirt liefert das Cholesterin neben flüchtigen fetten Säuren, worunter Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure, Cholesterinsäure: $C_{16} H_{10} O_{10}$, die auch aus den Gallensäuren erhalten wird, und dort S. 581 beschrieben ist. Es ist auch hierdurch ein naher Zusammenhang des Cholesterins mit den Gallensäuren angedeutet.

Cholesterinsäure.

Darstellung.

Darstellung. Cholesterin-Gallensteine werden mit kochendem Wasser, welches Gallenfarbstoff, Gallensäuren und anorganische Salze aufnimmt, vollkommen erschöpft, und hierauf gepulvert mit Alkohol ausgekocht. Man filtrirt kochend heiss, worauf beim Erkalten das Cholesterin sich ausscheidet. Durch Umkrystallisiren wird es gereinigt.

Ambrain.

Ambrain.

Diese dem Cholesterin sehr ähnliche Substanz ist ein Bestandtheil der Ambra, wahrscheinlich ein pathologisches, den Darm- oder Gallensteinen analoges Product der Pottwale, zuweilen im Darmcanal dieser Thiere angetroffen, oder auf dem Meere schwimmend. Das Ambrain erhält man aus der Ambra in ganz derselben Weise, wie das Cholesterin aus den Gallensteinen, nämlich durch Auskochen mit Alkohol.

Das Ambrain krystallisirt in zarten, weissen Nadeln, schmilzt schon bei 35° C. (?) und ist unverändert sublimirbar. In Wasser ist es unlöslich, löslich in heissem Alkohol, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Durch Salpetersäure wird es in eine stickstoffhaltige Säure: die Ambrafettsäure, wahrscheinlich eine Nitrosäure, verwandelt.

Die Zusammensetzung des Ambrains nähert sich der des Cholesterins noch mehr aber der des Stearinsäure-Cholesterinäthers; es ist sehr möglich, dass es ein Aether des Cholesterins ist.

Castorin.

Castorin.

Diese noch sehr wenig gekannte Verbindung ist im *Castoreum* oder Bibergeil enthalten, einer eigenthümlichen, stark riechenden weichen Substanz, welche in engen Beuteln eingeschlossen ist, die an den Geschlechtstheilen des Bibers (*Castor Fiber*) liegen.

Das Castorin krystallisirt in feinen Nadeln, und riecht schwach nach Castoreum. Es schmilzt in kochendem Wasser, und verflüchtigt sich, wenn es mit Wasser destillirt wird, in geringer Menge. In absolutem Alkohol und Aether ist das Castorin löslich. Es ist entzündlich und brennt mit Flamme. Salpetersäure soll daraus eine Nitrosäure erzeugen.

Seine Zusammensetzung ist unbekannt.

Zwölfte Gruppe.

Einige wichtigere Producte der trockenen Destillation des Holzes und der Steinkohlen, und der freiwilligen Zersetzung der allgemeinen Pflanzenstoffe.

Bei der trockenen Destillation des Holzes im Grossen bilden sich sehr mannigfaltige Producte, die zum Theil gasförmig, zum Theil flüssig sind.

Producte
der trockenen
Destillation
des Holzes.

Die gasförmigen, die gereinigt zur Holzgasbeleuchtung Anwendung finden, sind Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas und ölbildendes Gas, — die flüssigen bestehen aus einer wässerigen übelriechenden sauren Flüssigkeit: dem Holzessig, und aus einer schwarzen dickflüssigen Masse: dem Theer.

Im Holzessig sind ausser Wasser, — Essigsäure, Methylalkohol, Essigsäure-Methyläther, Aceton, Aldehyd, Furfurol, Toluol und Kreosot enthalten, ausser diesen Bestandtheilen aber noch andere nicht genau studirte Stoffe. — Der Theer ist ein Gemenge von Kreosot mit vielen anderen wenig gekannten, zum Theil ölförmigen Körpern (empyreumatische Oele), und anderen festen Körpern, worunter namentlich Paraffin.

Wir handeln hier nur das Kreosot und das Paraffin ab.

Kreosot, $C_{26}H_{16}O_4$?

Das Kreosot ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, öliges Fluidum von unangenehmen lange haftenden Rauchgeruch und brennendem Geschmack. Sein Siedepunkt liegt bei $203^{\circ}C$. und sein specifisches Gewicht wurde 1,04 gefunden. In Wasser ist es wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether, so wie auch in ätherischen Oelen. Seine wässrige Lösung war früher unter dem Namen *Aqua Kreosoti* officinell. Das Kreosot löst Jod und Schwefel in grosser Menge, ausserdem noch viele andere Stoffe. Bringt man Kreosot auf die Haut, so zerstört es dieselbe, es wirkt überhaupt in hohem Grade giftig, und ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, selbst in sehr kleiner Menge angewandt, die Fäulniss thierischer Organismen zu verhindern, daher die conservirende Wirkung des Holzrauchs und Holzessigs. Albuminlösung wird von Kreosot coagulirt.

Das Kreosot gibt mit Kali zwei schön krystallisirende Verbindungen, über deren Formeln aber ebenso wie über jene des Kreosots selbst noch Zweifel herrschen; mit Schwefelsäure gibt es eine gepaarte Säure, durch

Salpetersäure wird es unter Bildung von Oxalsäure zersetzt. Aus Silberlösungen reducirt es beim Erwärmen das Silber als Silberspiegel. Durch die Einwirkung von chloresurem Kali und Salzsäure entstehen daraus mehrere schön krystallisirte, goldgelbe, chlorhaltige Zersetzungsproducte, die in ihrem Verhalten vollkommene Analogie mit den gechlorten Chinonen zeigen.

Das Kreosot zeigt in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Phenylalkohol, und es wird Letzterer auch häufig unter dem Namen Kreosot in den Handel gebracht.

Darstellung

Man erhält das Kreosot durch ein sehr umständliches Verfahren bei der Destillation des Holztheers. Das dabei übergehende Gemenge ölförmiger Körper wird in Kalilauge gelöst, die Lösung bis zur Verflüchtigung anderer Oele gekocht, und hierauf mit Schwefelsäure versetzt, worauf sich das rohe Kreosot ölförmig abscheidet. Durch Destillation wird es gereinigt, indem man erst das für sich aufsammelt, was bei 203° C. übergeht.

Das Kreosot findet in der Medicin und als Conservierungsmittel für thierische Stoffe Anwendung.

Bei der Destillation des Holztheers werden neben Kreosot mehrere diesem ähnliche Körper gewonnen, darunter das Kapnomor: $C_{20}H_{11}O_7$.

Wenn es sich darum handelt, ächtes Kreosot von Phenylalkohol zu unterscheiden, der, wie oben bereits bemerkt, unter dem Namen Kreosot vielfach in den Handel gebracht wird, so dienen folgende Reactionen: ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan, getrocknet und dann durch das Kreosot gezogen, färbt sich blau mit Phenylalkohol, nicht aber mit ächtem Kreosot, — Phenylalkohol gibt mit Eisenchlorid eine violettblaue, mit Kreosot eine schmutziggüne Färbung, — Phenylalkohol löst sich in verdünnter Essigsäure vollständig, ächtes Kreosot nur zum Theil, — Phenylalkohol gibt mit Salpetersäure Pikrinsäure, Kreosot nur Oxalsäure.

P a r a f f i n .

Paraffin.

Mit diesem Namen bezeichnet man verschiedene dem ölbildenden Gase polymere Kohlenwasserstoffe, die man bei der trockenen Destillation des Holzes, aber auch vieler anderer organischer Stoffe, wie des Torfs, der bituminösen Schiefer, des Wachses u. a. m. erhält, die aber bei gleicher Zusammensetzung je nach ihrer Abstammung sich durch ihre sehr verschiedenen Schmelzpunkte unterscheiden.

Das Paraffin stellt einen farblosen durchscheinenden Körper dar, der von krystallinischer Textur, auch in zarten Nadeln und Blättchen krystallisirt erhalten werden kann. Das aus Holz erhaltene schmilzt bei 44° C., während aus anderen Materialien dargestelltes viel höhere Schmelzpunkte zeigt. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es bei 370° C. unzersetzt. Das Paraffin verbrennt an der Luft für sich nur schwierig, mittelst eines Doctes aber mit so leuchtender Flamme, dass es zur Fabrication von Kerzen Anwendung findet. In Wasser ist es vollkommen unlöslich, löslich dagegen in Aether und flüchtigen Oelen. Alkohol löst wenig davon. Von Alkalien, Säuren und Alkalimetallen wird es nicht

verändert, von Chlor aber wird es angegriffen. (Daher der Name von *parum affinis*). Bei der Destillation des Holztheers geht es zuletzt über, und scheidet sich bei starker Abkühlung aus dem Oel ab. Durch Destillation mit rauchender Schwefelsäure wird es gereinigt.

Gegenwärtig wird in England aus Cannelkohle, in Bonn aus bituminösem Schiefer Paraffin im Grossen zur Kerzenfabrikation bereitet.

Der Holztheer mit Wasser behandelt, gibt an dieses eine geringe Menge von Stoffen ab. Solches Wasser heisst *Aqua picea*, und findet in der Medicin als Heilmittel Anwendung. Wird der Theer mit Wasser destillirt, so geht das sogenannte Theeröl über, und was zurückbleibt, ist das sogenannte Schiffspech. Der Holztheer wird in der Technik zu Anstrichen u. dergl. m. benutzt.

Anwendung des Holztheers
Schiffspech.

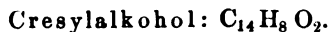
Bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, wie sie behufs der Leuchtgasbereitung im Grossen vorgenommen wird, erhält man abgesehen von den in den Gasretorten bleibenden Cokes: Gase (vergl. Bd. I. S. 305), worunter vorzugsweise Grubengas, ölbildendes Gas, dann Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Chlorwasserstoff, — dann eine übelriechende wässerige Flüssigkeit, die reich an Ammoniaksalzen ist, und zur Darstellung von Ammoniaksalzen im Grossen verwendet wird, und Steinkohlentheer.

Producte der trockenen Destillation der Steinkohlen.

Der Steinkohlentheer ist ein Gemenge von vielerlei zum Theil nicht näher studirten Producten. Wird er für sich oder mit Wasser destillirt, so erhält man das Steinkohlentheeröl, in welchem zahlreiche Producte nachgewiesen wurden, unter denen aber ölige Kohlenwasserstoffe in überwiegender Menge vorhanden sind. Die näher studirten Bestandtheile des Steinkohlentheeröls sind:

Steinkohlentheer.
Steinkohlentheeröl.

Phenylalkohol, Cresylalkohol, Benzol, Toluol, Cymol und Xylol, Anilin, die Pikolin- und Leukolinbasen, die Pyrrolbasen, Naphtalin und Chrysen. Von diesen Stoffen haben wir hier den Cresylalkohol und das Naphtalin zu beschreiben.



Dieser dem Phenylalkohol homologe Körper wurde unter den durch Destillation des Steinkohlentheeröls erhaltenen Producten aufgefunden, und zwar in dem zwischen 200° — 220° C. übergehenden Antheile. Auch im Holztheer ist diese Verbindung enthalten.

Cresylalkohol.

Der Cresylalkohol riecht dem Phenylalkohol sehr ähnlich, siedet bei 203° C., ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich, in Ammoniak ist er sehr wenig löslich.

Schwefelsäure gibt damit eine der Phenylschwefelsäure analoge Cresyl-Schwefelsäure, Salpetersäure: Di- und Trinitrocresylsäure, aus Alkohol in citronengelben Nadeln krystallisirend, und der

Pikrinsäure überhaupt sehr ähnlich. Kalium und Natrium entwickeln in gelinder Wärme Wasserstoffgas, und es bildet sich eine zerfliessliche Krystallmasse: Kalium- oder Natriumcresylat. Der Cresylalkohol ist demnach dem Phenylalkohol wirklich homolog, und seine rationelle

Formel muss demnach geschrieben werden: $C_{14} \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{C_{14}} \right\} O_2$.

Naphtalin: $C_{20}H_{14}$.

Naphtalin. Das Naphtalin ist eines der interessantesten Producte der Destillation des Steinkohlentheers, und findet sich zuweilen schon ziemlich rein in gewissen Theilen der Gasbereitungsapparate sublimirt; es ist aber ein allgemeines Zersetzungsproduct organischer Stoffe, wenn diese starker Glühhitze bei abgehaltener Luft ausgesetzt werden, selbst Alkohol und Essigsäure liefern unter solchen Bedingungen Naphtalin. Am leichtesten aber erhält man es aus Steinkohlentheer.

Das Naphtalin krystallisirt in grossen farblosen Blättern von penetrantem, lange haftendem Geruch und brennendem Geschmack. Es schmilzt bei $79^{\circ}C.$, siedet bei $212^{\circ}C.$ und sublimirt in glänzenden Krystallen. Die Sublimation geht übrigens auch schon bei weit niedrigerer Temperatur von Statten. Ebenso lässt es sich ähnlich wie die ätherischen Oele, zu denen es auch gezählt werden kann, schon mit den Wasserdämpfen destilliren. An der Luft erhitzt, fängt das Naphtalin Feuer und verbrennt mit leuchtender russender Flamme. In Wasser ist es unlöslich, und schwerer wie dieses. In Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen dagegen löst es sich leicht.

Darstellung.

Das Naphtalin erhält man, wie bereits oben bemerkt, am reichlichsten bei der Destillation des Steinkohlentheers. Dabei gehen zuerst verschiedene leichte flüchtige Oele über, hierauf folgt Naphtalin, welches beim Erkalten erstarrt, aber noch sehr unrein ist. Man reinigt es durch Sublimation und Umkrystallisiren aus Weingeist, oder auch wohl durch Destillation mit Chlorkalk und verdünnter Schwefelsäure, wobei die Verunreinigungen zerstört werden.

Derivate des Naphtalins.

Durch die Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure liefert das Naphtalin eine grosse Reihe von wohlcharakterisirten Zersetzungs- und Substitutionsproducten, die wir zunächst übersichtlich zusammenstellen, und dann einige derselben besonders hervorheben.

Producte aus Naphtalin durch die Einwirkung des Chlors und Broms: Chlorderivate.

Naphtalinchlorür	$C_{20} H_8, Cl_2$
Naphtalinchlorid	$C_{20} H_8, Cl_4$
Gechlortes Naphtalinchlorid	$C_{20} H_7 \cdot Cl, Cl_4$
2fach gechlortes Naphtalinchlorid	$C_{20} H_6 \cdot Cl_2, Cl_4$
Chlornaphtalin	$C_{20} H_7 \cdot Cl$
Bichlornaphtalin	$C_{20} H_6 \cdot Cl_2$
Trichlornaphtalin	$C_{20} H_5 \cdot Cl_3$
Tetrachlornaphtalin	$C_{20} H_4 \cdot Cl_4$
Hexachlornaphtalin	$C_{20} H_2 \cdot Cl_6$
Perchlornaphtalin	$C_{20} Cl_8$

Es kann sonach im Naphtalin der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent durch Chlor substituirt werden.

Durch die Einwirkung von Brom kann man alle diesen Chlorderivaten correspondirenden Bromderivate darstellen, ausserdem aber noch nachstehende gemischte Derivate:

Bromnaphtalinchlorür	$C_{20} H_7 \cdot Br Cl_2$
Tribromnaphtalinbromür	$C_{20} H_5 \cdot Br_3 Br_2$
Naphtalinmonobromchlorid	$C_{20} H_8, Cl_3 Br$
Bibromnaphtalinchlorid	$C_{20} H_6 \cdot Br_2 Cl_4$
Bichlornaphtalinbromid	$C_{20} H_6 \cdot Cl_2 Br_4$
Chlor-Bromnaphtalinbromid	$C_{20} H_6 \cdot Cl \cdot Br Br_4$
Bibromnaphtalinbromid	$C_{20} H_6 \cdot Br_2 Br_4$
Bibromchlornaphtalinchlorid	$C_{20} H_5 \cdot Br_2 \cdot Cl Cl_4$
Tribromnaphtalinbromid	$C_{20} H_5 \cdot Br_3, Br_4$
Brombichlornaphtalin	$C_{20} H_5 \cdot Cl_2 \cdot Br$
Bromtrichlornaphtalin	$C_{20} H_4 Cl_3 \cdot Br$
Bichlorbibromnaphtalin	$C_{20} H_4 \cdot Cl_2 \cdot Br_2$
Bibromtrichlornaphtalin	$C_{20} H_3 \cdot Br_2 \cdot Cl_3$

Producte aus Naphtalin durch die Einwirkung von Salpetersäure:

Substitutionsproducte.

Nitronaphtalin	$C_{20} H_7 \cdot (NO_4)$
Binitronaphtalin	$C_{20} H_6 \cdot 2(NO_4)$
Trinitronaphtalin	$C_{20} H_5 \cdot 3(NO_4)$

Salpetersäurederivate.

Oxydationsproducte:

Phtalsäure	$C_{16} H_6 O_8$
Chloroxynaphtylsäure	$C_{20} H_5 Cl O_6$

Schwefel-
säurederi-
vate.Producte aus Naphtalin durch die Einwirkung
von Schwefelsäure:

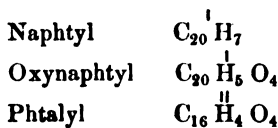
Sulfonaphtalinsäure	$C_{20} H_8 S_2 O_6$
Chlorsulfonaphtalinsäure	$C_{20} H_7 Cl S_2 O_6$
Bromsulfonaphtalinsäure	$C_{20} H_7 Br S_2 O_6$
Nitrosulfonaphtalinsäure	$C_{20} H_7 (NO_4) S_2 O_6$
Disulfonaphtalinsäure	$C_{20} H_8 S_4 O_{12}$
Sulfonaphtalin	$C_{20} H_{14} S_2 O_8$
Thionaphtamsäure	$C_{20} H_9 NS_2 O_6$

Ammo-
niakderi-
vate.

Ammoniakderivate des Naphtalins:

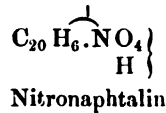
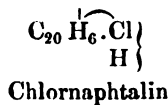
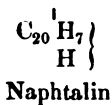
Naphtylamin	$C_{20} H_9 N$
Naphtidin	$C_{20} H_{10} N_2$
Carbonaphtylamid	$C_{42} H_{16} N_2 O_2$
Sulfocarbonaphtylamid	$C_{42} H_{16} N_2 S_2$
Phtalaminsäure	$C_{16} H_7 NO_6$
Phtalimid	$C_{16} H_5 NO_4$
Phtalanilsäure	$C_{28} H_{11} NO_6$
Phtalanil	$C_{28} H_9 NO_4$

Neben diesen zahlreichen Derivaten sind noch mehrere andere „substituirte Substitutionsproducte“ dargestellt, die alle aufzuzählen unnöthig erscheint, da schon aus dem Mitgetheilten die eine wichtige Thatsache zur Genüge erhellt, dass das Naphtalin für die Theorie der Substitution in ihrer ganzen Ausdehnung die zahlreichsten und schlagendsten Belege geliefert hat. Praktische Bedeutung hat vorläufig keine dieser Verbindungen. Vom Standpunkte des Systems aus fasst man sie als Verbindungen der drei nachstehenden Radicale:

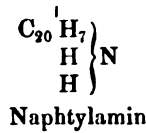
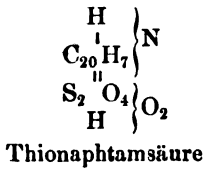


auf, und die Hauptglieder der Naphtalinderivate ordnen sich dann wie folgt:

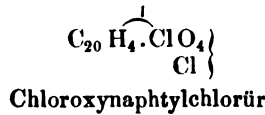
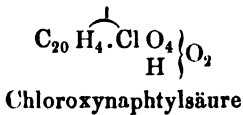
Naphtyl.



Naphtyl-
verbin-
dungen.

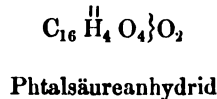
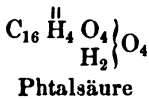


Oxy-naphtyl.

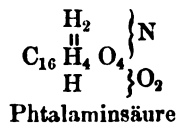
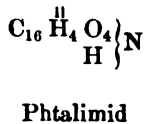


Oxy-
naphtyl-
verbin-
dungen.

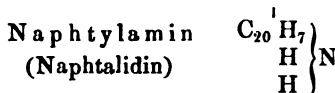
Phtalyl.



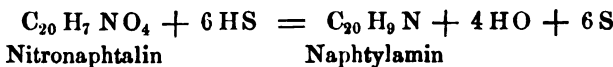
Phtalyl-
verbin-
dungen.



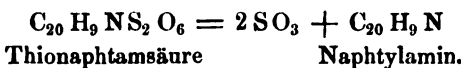
Wir heben von allen diesen Verbindungen heraus:



Diese Aminbase entsteht bei der Behandlung von Nitronaphtalin mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium: Naphtyl-
amin



und bei der Zersetzung der thionaphtamsauren Salze durch Säuren, wobei die Thionaphtamsäure in Schwefelsäure und Naphtylamin zerfällt:



Die Thionaphtamsäure erhält man durch Behandlung des Nitronaphtalins mit schwefligsaurem Ammoniak.

Das Naphtylamin bildet feine farblose Prismen von unangenehmem Geruch. Sie schmelzen bei 50° C. und sublimiren bei 300° C. unverändert. In Wasser sind sie fast unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether.

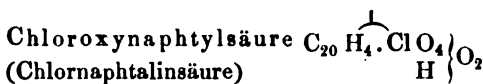
Mit Säuren verbindet sich das Naphtylamin zu leicht und schön krystallisirenden Salzen, die an der Luft roth werden.

Naphtidin: $C_{20}H_{10}N_2$.

Naphtidin.

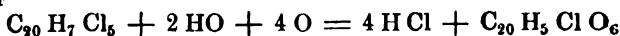
Diese schwache Base entsteht aus Binitronaphtalin durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff. Krystallisirt in glänzenden gelben Prismen, die bei 160° C. schmelzen und in höherer Temperatur zersetzt werden.

Bildet mit Säuren schwer lösliche krystallisirbare Salze.



Chlor-naphtalin-säure

Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Chlornaphtalinchlorid:



Chlornaphtalin-chlorid

Chlornaphtalin-säure.

Stellt gelbe in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln dar, die bei 200° C. schmelzen, und bei stärkerem Erhitzen unzersetzt sublimiren.

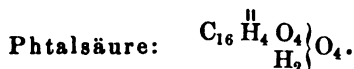
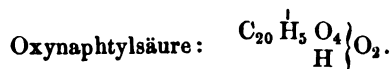
Die Säure ist einbasisch und bildet krystallisirbare Salze von rother oder gelber Farbe.

ist viel-leicht Chlorall-zarin.

Ihrer Zusammensetzung nach könnte sie als einfach-gechlortes Alizarin betrachtet werden:



Damit stimmen auch ihre Zersetzungen überein: beide Körper geben bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure und Oxalsäure. Ist dem so, so müsste man aus der Chlornaphtalinsäure durch Elimination des Chlors Alizarin darstellen können, und Letzteres wäre die fehlende

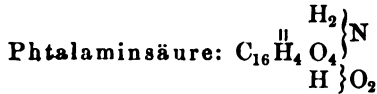


Phtal-säure.

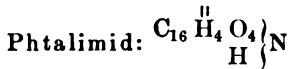
Diese Säure entsteht bei der Behandlung von Naphtalin, Naphtalinchlorid, Chlornaphtalinsäure, Alizarin und Purpurin mit Salpetersäure. Sie krystallisirt in Blättchen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, ebenso in Alkohol und Aether, und zerlegt sich beim Erhitzen in Wasser und Phtalsäureanhydrid. Mit Kalk destillirt liefert die Phtalsäure Kohlensäure und Phenylwasserstoff.

Die Phtalsäure ist zweibasisch und liefert krystallisirbare Salze. Mit Chlor und Salpetersäure gibt sie mehrere Substitutionsproducte.

Phtalsäureanhydrid bildet lange Nadeln, die durch Kochen mit Wasser wieder in Phtalsäure übergehen. Bei der Behandlung mit Ammoniak verwandeln sie sich in



Feine Nadeln, in Wasser löslich und von saurer Reaction. Wird die wässrige Lösung anhaltend gekocht, so geht die Phtalaminsäure in saures phtalsaures Ammoniak über. Beim Erhitzen auf 120° C. verwandelt sich die Phtalaminsäure in



In Alkohol und Aether leicht lösliche sublimirbare Krystalle.

Bei der Destillation bituminöser Schiefer werden ähnliche Producte erhalten, wie bei der Destillation der Steinkohlen.

Die gebildeten Producte sind:

Oelige Kohlenwasserstoffe, insgesamt mit dem Namen Photogen belegt und zur Beleuchtung angewandt, Phenylalkohol, flüchtige Säuren von der Formel $C_n H_n O_4$, Ammoniak, Anilin, Picolin- und Pyrrholbasen und Kreosot.

Durch Behandlung der Oele, die zwischen 80° und 150° C. übergehen, mit Salpetersäure wurde die mit der Salicylsäure isomere Ampelinsäure erhalten, neben ihr aber Pikrinsäure. Sie bildet weisse in Alkohol und Aether lösliche Flocken.

HUMUSSUBSTANZEN.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Reihe brauner oder schwarzer unkrystallisirbarer wenig scharf charakterisirter Stoffe, die durch einen langsamen, der Verwitterung der Gesteinsarten ähnlichen Verwesungsprocess organischer Körper, in der obersten Bodenschicht: der Ackererde, gebildet werden, ein Vorgang, den man im Allgemeinen mit dem Namen Humusbildung bezeichnet.

Diese Substanzen finden sich aber nicht ausschliesslich in der Ackererde, sondern auch im Torf, in Mineralwässern, Braunkohlen, und ähnliche entstehen auch bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien auf die allgemeinen Pflanzen- und Thierstoffe.

Ihr allgemeiner Charakter lässt sich in folgender Weise zusammenfassen:

Braungelbe bis schwarzbraune amorphe Materien, nichtflüchtig,

wahrscheinlich alle ternär zusammengesetzt, demnach aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehend, und ausgezeichnet durch die Eigenschaft, Ammoniak zu absorbiren, und aus Ammoniaksalzen das Ammoniak zurückzuhalten. Ihren Löslichkeitsverhältnissen nach sind sie verschieden, und lassen sich von diesem Standpunkte aus eintheilen:

- a. in solche, die für sich schon in Wasser löslich sind;
- b. solche, die erst unter Vermittelung von Alkalien von Wasser gelöst werden, und endlich
- c. in Wasser absolut unlösliche.

In Alkohol und Aether, so wie in flüchtigen und fetten Oelen sind sie ebenfalls meist unlöslich.

Ihrem chemischen Charakter nach sind einige indifferent, andere aber haben den Charakter schwacher Säuren.

Sie sind alle geschmack- und geruchlos.

Nach ihren Löslichkeitsverhältnissen hat man sieben bestimmte Humuskörper unterschieden:

Quellsäure	}	für sich in Wasser löslich,
Quellsatzsäure		
Ulminsäure		
Huminsäure	}	in Alkalien löslich,
Geïnsäure		
Humin	}	in Wasser und Alkalien unlöslich.
Ulmin		

Alle diese Körper sind nicht als reine chemische Individuen anzusehen, da sie in einer fortwährenden Umsetzung begriffen sind, und alle Garantien ihrer Reindarstellung fehlen. Wir werden daher nur zwei dieser Substanzen hervorheben, da sie als Bestandtheile der Mineralquellen häufig angeführt werden.

Die Quellsäure und Quellsatzsäure finden sich in Mineralquellen, ausserdem aber auch in der Ackererde, in vermodertem Holze und im Ocker eisenhaltiger Mineralquellen. In Mineralquellen weist man sie nach und trennt sie von einander, indem man die ockerigen Absätze derselben oder die Wasserrückstände selbst mit Kalilauge kocht, die kalische Lösung mit Essigsäure versetzt, und hierauf essigsäures Kupferoxyd hinzufügt. Der entstehende bräunliche Niederschlag ist quellsatzsaures Kupferoxyd. Aus dem Filtrat fällt kohlensaures Ammoniak quellsaures Kupferoxyd.

Um die Säuren zu erhalten, werden beide Salze durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Sie sind braune, sauer und etwas zusammenziehend schmeckende amorphe Materien. Die Quellsäure gibt bei der trockenen Destillation Essigsäure. Zu den eigentlichen für sich in Wasser unlöslichen Humussäuren gehören die Huminsäure und Geïnsäure, während die noch in Wasser lösliche Ulminsäure den Uebergang zu diesen bildet. Alle

Eintheilung.

Quellsäure und Quellsatzsäure. Nachweis derselben in Mineralquellen.

drei kommen in der schwarzen humusreichen Gartenerde vor. Indifferente Humusstoffe sind das Ulmin und Humin.

Eine merkwürdige Eigenschaft der Ackererde muss, da sie zum Theile wenigstens von dem Gehalte derselben an Humusstoffen abhängig und für die Pflanzenernährung von grosser Wichtigkeit ist, hier noch erwähnt werden. Die Ackererde besitzt nämlich das Vermögen, Salzlösungen, mit denen sie in Berührung kommt, ihre Bestandtheile ganz oder zum Theile zu entziehen, und sie, indem sie sich mit ihnen gewissermaassen verbindet, unlöslich zu machen. Namentlich entzieht die Ackererde den Lösungen des kaustischen Ammoniaks und der Ammoniaksalze das Ammoniak vollständig, während die Säuren der Ammoniaksalze dabei in Lösung gehen. Ebenso hält die Ackererde eine beträchtliche Menge Kali und Phosphorsäure aus diese Stoffe enthaltenden Salzlösungen zurück, während die Absorptionsfähigkeit derselben für Natron eine geringere ist, und sich gar nicht auf das Chlor, die Schwefelsäure und die Salpetersäure erstreckt. Diese gehen in Form eines Kalk- oder Magnesiasalzes unabsorbirt durch die Erde durch. Von Lösungen von kieselurem Kali wird von humusreichen Erden das Kali grösstentheils absorbirt, während Kieselsäure fast gar nicht absorbirt wird.

Merkwürdiges Verhalten der Ackererde gegen Salzlösungen.

Analyse organischer Verbindungen.

Eine genaue Beschreibung der Methoden, deren wir uns zur Analyse organischer Verbindungen bedienen, gehört nicht in den Bereich eines Elementar-Lehrbuches, wir geben daher in Nachstehendem nur die allgemeinsten Grundzüge derselben, und zwar zunächst nur zur Erläuterung der Principien, auf denen diese Methoden fussen.

Der unmittelbare Zweck jeder chemischen Analyse ist die Zerlegung zusammengesetzter Körper in ihre Bestandtheile. Stellt sich die chemische Analyse die Aufgabe, die organischen Verbindungen in ihre Elemente oder Grundstoffe zu zerlegen, so heisst sie **Elementaranalyse**. Dieselbe ist entweder qualitativ oder quantitativ, je nachdem bei der Ausmittelung der Bestandtheile einer organischen Verbindung nur auf die Natur derselben, oder auch auf ihre Gewichtsmenge Rücksicht genommen wird.

Die qualitative Analyse muss, falls es sich um noch unbekannt organische Verbindungen handelt, der quantitativen stets vorangehen, denn bevor man an die Gewichtsbestimmung der Elemente einer organischen Verbindung denken kann, muss man erst wissen, welche Elemente darin vorhanden sind.

Qualitative Elementaranalyse.

Prüfung auf Kohlenstoff.

Prüfung
auf Kohlenstoff.

Der Kohlenstoffgehalt der meisten organischen Verbindungen gibt sich dadurch zu erkennen, dass sie brennbar sind, und bei unvollständiger Verbrennung Kohle hinterlassen. Wenn es an Luft nicht mangelt, und die Verbrennung vollständig von Statten geht, verbrennt aller Kohlenstoff zu Kohlensäure. Viele organische Verbindungen sind aber in der Wärme ohne Zersetzung flüchtig; bei diesen lässt sich die Abscheidung von Kohle dadurch bewirken, dass man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet; bei einigen wenigen findet aber, obgleich sie nicht flüchtig sind, eine Abscheidung von Kohle nicht statt (Oxalsäure z. B.).

Alle organischen Verbindungen aber geben beim Verbrennen mit Kupferoxyd oder anderen leicht reducirbaren Metalloxyden Kohlensäure. Mischt man daher die fragliche Substanz mit Kupferoxyd, und erhitzt sie

in einem Glasrohre zum Glühen, so entwickelt sich Kohlensäure, welche, in Kalk, oder Barytwasser geleitet, durch den gebildeten Niederschlag leicht erkannt wird.

Prüfung auf Wasserstoff.

Der Wasserstoff der organischen Substanzen gibt sich dadurch zu erkennen, dass die vollkommen trockene organische Substanz beim Glühen mit Kupferoxyd Wasser entwickelt, welches sich an den kälteren Theilen des Apparates in Tropfen ansammelt.

Prüfung
auf Was-
serstoff.

Prüfung auf Stickstoff.

Ein Stickstoffgehalt organischer Verbindungen kann auf mehrfache Weise nachgewiesen werden.

Prüfung
auf Stick-
stoff.

1) Körper, welche einigermassen viel Stickstoff enthalten, verbreiten beim Verbrennen oder Erhitzen den bekannten Geruch verbrannter Haare oder Federn. Nimmt man das Erhitzen in einer trockenen Proberöhre vor, und hängt in selbe ein mit destillirtem Wasser angefeuchtetes Curcumapapier, so wird selbes gebräunt.

Empfindlicher aber sind folgende Methoden:

2) Man mischt die wo möglich gepulverte Substanz mit Natronkalk: einem Gemenge von kaustischem Natron und kaustischem Kalk, und erhitzt in einer trockenen Proberöhre. Ist die Substanz stickstoffhaltig, so wird der Stickstoff in Ammoniak umgesetzt (vergl. S. 64), welches entweicht, und ein mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung befeuchtetes Streifchen Filtrirpapier, in die Röhre gehängt, wird in Folge der Reduction des Quecksilberoxyduls geschwärzt.

3) Man erhitzt die getrocknete Substanz mit einem Stückchen Natrium oder Kalium in einer vollkommen trockenen Proberöhre, behandelt den Rückstand nach völligem Verbrennen des Metalls mit wenig Wasser, filtrirt, versetzt die filtrirte Lösung mit Eisenoxydul-Oxydlösung, lässt ein wenig digeriren, und fügt dann Salzsäure im Ueberschuss hinzu. Eine entsprechende blaue Färbung oder ein blauer Niederschlag gibt den Stickstoffgehalt zu erkennen. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass, wenn man Kalium oder Natrium mit einer stickstoffhaltigen, organischen Substanz glüht, Cyankalium entsteht.

Prüfung auf Schwefel.

Der Schwefel in organischen Verbindungen wird am sichersten dadurch nachgewiesen, dass man die fragliche Substanz mit reinem kohlen-saurem Natron und Salpeter innig gemischt glüht, die Schmelze in Wasser aufnimmt, und die Lösung, nach vorgängigem Ansäuern mit Salzsäure, mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure prüft.

Prüfung
auf Schwe-
fel.

Manche Substanzen entwickeln übrigens schon für sich geglüht, Schwefelwasserstoff, der sich durch Bleipapier nachweisen lässt, sicherer erfolgt dies beim Kochen derselben mit starker Kalilauge und Uebersättigen mit einer Säure. Schmilzt man sie mit etwas Kalihydrat auf einem Silberbleche, so wird Letzteres in Folge der Bildung von Schwefelsilber geschwärzt.

Ist der Schwefelgehalt nicht zu gering, so führt auch nachstehende Methode zum Ziele. Man macht eine Mischung von Soda, Stärkemehl und der auf ihren Schwefelgehalt zu prüfenden organischen Substanz, glüht sie auf Platindraht in der Reductionsflamme, bringt dann die Probe mit einem Tropfen Wasser in ein Uhrglas, und setzt einen kleinen Krystall von Nitroprussidnatrium hinzu. War Schwefel vorhanden, so wird die Flüssigkeit prachtvoll purpurfarben.

Prüfung auf Phosphor.

Prüfung
auf Phosphor.

Man verfährt wie bei der Prüfung auf Schwefel, indem man die Substanz mit einer Mischung von kohlensaurem Alkali und Salpeter glüht, wobei der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt wird. In der wässrigen Lösung der Schmelze lässt sich daher die Phosphorsäure durch die geeigneten Reagentien nachweisen.

Prüfung auf Sauerstoff.

Prüfung
auf Sauerstoff.

In einzelnen Fällen erkennt man den Sauerstoffgehalt organischer flüssiger Verbindungen daran, dass sie mit Kalium oder Natrium zusammengebracht, dieses oxydiren und dabei der Wasserstoff in Bläschen entweicht; in den meisten Fällen aber kann man den Sauerstoffgehalt derselben aus der quantitativen Bestimmung der übrigen Elementaranalyse erschliessen.

Prüfung auf Chlor, Brom und Jod.

Prüfung
auf Chlor,
Brom und
Jod.

In chlorhaltigen Substitutionsproducten und zahlreichen Chlorverbindungen organischer Natur lässt sich das Chlor durch die gewöhnlichen Reagentien an und für sich nicht nachweisen. Ebenso verhalten sich die correspondirenden brom- und jodhaltigen organischen Verbindungen. Wenn aber die organische Substanz zerstört, und das Chlor an ein Metall gebunden wird, mit dem es eine schwerflüchtige Verbindung bildet, so kann man dann die gewöhnlichen Reagentien mit Erfolg anwenden. Um daher organische chlor-, brom- und jodhaltige Verbindungen auf einen Gehalt an diesen Elementen zu prüfen, glüht man sie, mit Kalk oder Natronkalk innig gemischt, löst die geglühte Masse in verdünnter Salpetersäure auf, und setzt salpetersaures Silberoxyd zu-

Der Niederschlag, der Chlor-, Brom- und Jodsilber sein kann, ist nach den Regeln der analytischen Chemie weiter zu untersuchen.

Die Prüfung auf andere nicht flüchtige anorganische Substanzen, auf Metalloxyde etc., geschieht meist nach Zerstörung der organischen Substanz durch Hitze ebenfalls nach den hier nicht näher zu erörternden Regeln der analytischen Chemie.

Quantitative Elementaranalyse.

Die quantitative Elementaranalyse bestimmt die Gewichtsmengen, in welchen die Elemente in einer organischen Verbindung enthalten sind: ihre Zusammensetzung. Da wir einen Körper erst dann näher zu studiren im Stande sind, wenn wir seine Zusammensetzung kennen, so ist die Elementaranalyse eine der wichtigsten Operationen, und es hat nichts so sehr zu den raschen Fortschritten der organischen Chemie, welche die letzten Decennien kennzeichnen, beigetragen, wie die Ausbildung einer einfachen und leicht ausführbaren Methode der Elementaranalyse, die wir zunächst Liebig verdanken.

Mit dem Namen organischer Elementaranalyse bezeichnet man im engeren Sinne die Bestimmung des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Stickstoffs.

Von diesen Bestimmungen wird jene des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in einer Operation ausgeführt, während jene des Stickstoffs für sich vorgenommen wird.

1. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Man ermittelt das Gewicht des in einer organischen Verbindung enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs, indem man dieselbe verbrennt, wobei sämtlicher Kohlenstoff in Kohlensäure und sämtlicher Wasserstoff in Wasser verwandelt wird. Nimmt man diese Verbrennung in einer Weise vor, die einerseits ihre Vollständigkeit gewährleistet, und andererseits gestattet, die gebildete Kohlensäure und das gebildete Wasser ohne allen Verlust aufzusammeln und mit Genauigkeit zu wägen, so hat man damit alle Bedingungen zur Berechnung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, vorausgesetzt, dass man eine genau gewogene Menge der vollkommen trockenen organischen Substanz verbrannt hat. Da die Aequivalente der Kohlensäure und des Wassers genau bekannt sind, so findet man durch einen einfachen Ansatz die diesen Verbindungen entsprechenden Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff, die in den gefundenen Gewichtsmengen Kohlensäure und Wasser enthalten sind.

Um den obigen Bedingungen zu genügen, wird die vorher genau gewogene und vollkommen getrocknete organische Substanz mit Kupferoxyd

oder anderen Metalloxyden, wie z. B. chromsaures Bleioxyd, innig gemischt, und zum Glühen erhitzt, wobei diese Oxyde ihren Sauerstoff an die organische Substanz abgeben, und ihren Kohlenstoff in Kohlensäure, ihren Wasserstoff in Wasser verwandeln (vergl. S. 59), man nimmt ferner die Verbrennung in einem Raume vor, der mit Apparaten in luftdichter Verbindung steht, die zur Absorption der gebildeten Kohlensäure und des gebildeten Wassers dienen, und deren Gewichtszunahme nach der Verbrennung die Gewichtsmenge dieser beiden Verbrennungsproducte ergibt.

Die nun gewöhnlichen Materialien zur Verbrennung sind:

- 1) Kupferoxyd,
- 2) chromsaures Bleioxyd,
- 3) Kupferoxyd und Sauerstoffgas.

Die Verbrennung selbst wird in Röhren von schwer schmelzbarem Glase vorgenommen: den Verbrennungsröhren, und das Glühen derselben entweder durch aufgelegte Holzkohlen oder durch Leuchtgas bewerkstelligt.

a. Verbrennung mit Kupferoxyd oder mit chromsaurem Bleioxyd.

Bei dieser Art zu verbrennen, gibt man den Verbrennungsröhren eine Länge von $1\frac{1}{2}$ bis 2 Fuss, und zieht sie an einem Ende vor der Glasbläserlampe zu einer nach aufwärts gerichteten geschlossenen Spitze aus.

Die feingepulverte, vorher vollkommen getrocknete (durch Wärme, oder im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure), und genau gewogene organische Substanz (0,5 bis 0,3 Grammes) wird mit vollkommen trockenem noch warmem Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd innig in einer Reibschale gemischt, und dann das Gemisch in die Verbrennungsröhre eingefüllt. Man bringt in diese, Fig. 18, zuerst reines Kupferoxyd, und

Fig. 18.



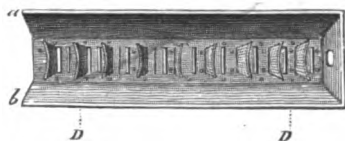
zwar so, dass es bis etwa c reicht, dann kommt von c bis b das Gemisch von Kupferoxyd und organischer Substanz, von da bis a Kupferoxyd, welches

man zum Ausspülen des Mörsers benutzte, und hierauf noch eine kleine Schichte reines Kupferoxyd. Bei der Anwendung von chromsaurem Bleioxyd geschieht die Füllung genau in derselben Weise. Hat man Kupferoxyd gewählt, so erscheint es nach dem Füllen der Röhre nöthig, die Feuchtigkeit, die während des Mischens und Einfüllens das Kupferoxyd, welches ziemlich hygroskopisch ist, aufgenommen haben könnte, wieder zu entfernen. Dies geschieht dadurch, dass man die Verbrennungsröhre, nachdem sie gefüllt ist, mit heissem Sand umgibt, und mit einer Handluftpumpe in Verbindung bringt, an deren

anderem Ende eine Chlorcalciumröhre angebracht ist. Pumpt man einige Male aus, und lässt durch das Chlorcalcium vorher getrocknete Luft einströmen, so gelingt es leicht alle Feuchtigkeit vollständig zu entfernen.

Ist Alles so vorgerichtet, so legt man die Verbrennungsröhre in den Verbrennungs-Ofen, Fig. 19, einen aus Eisenblech gefertigten Kasten

Fig. 19.



mit einem rostartig durchbrochenen Boden und Trägern (*DD*), auf welchen die Röhre zu liegen kommt, und verbindet das offene, aus dem Ofen herausragende Ende der Verbrennungsröhre mittelst eines gut getrockneten, durchbohrten Korkes mit

dem zur Absorption des gebildeten Wassers bestimmten Apparat: dem Chlorcalciumrohr, welches vorher natürlich genau gewogen sein muss. Die gewöhnlicheren Formen dieses Apparates versinnlicht Fig. 20, 21, 22.

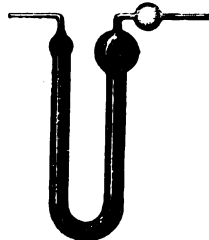
Fig. 20.



Fig. 21.

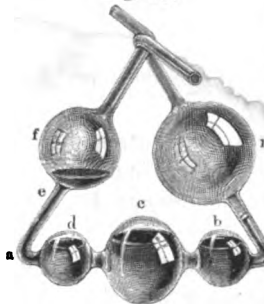


Fig. 22.



An diesen Apparat wird hierauf mittelst einer Kautschukröhre der zur Absorption der Kohlensäure dienende, vorher genau gewogene Apparat luftdicht angefügt: der sogenannte Liebig'sche Kugelapparat, Fig. 23. Durch die Einrichtung dieses Apparates wird eine vollständige

Fig. 23.



Absorption der Kohlensäure dadurch bewirkt, dass das Gas möglichst lange mit Kalilauge von 1,27 spec. Gew., womit der Kugelapparat zum Theil gefüllt ist, in Berührung bleibt. Das Gas gelangt nämlich zuerst in die Kugel *m*, verdrängt hier die Kalilauge, und geht bei richtig geleiteter Verbrennung in nicht zu schnell folgenden Blasen durch die Kugeln *b*, *c* und *d*, und tritt durch die Kugel *f* in die Luft aus. Sämmtliche Kohlensäure wird auf diese Weise von der Kalilauge absorbirt. Ist der Apparat

auf die kurz beschriebene Weise zusammengestellt, Fig. 24, (a. f. S.), so schreitet man zur Verbrennung. Man umgibt zuerst den vordersten Theil

der Verbrennungsröhre mit glühenden Kohlen und schützt die hinteren Theile vor der Wirkung der Hitze durch einen Eisenblechschirm, Fig. 24 *g* und Fig. 25; glüht dieser Theil der Röhre, so schreitet man

Fig. 24.

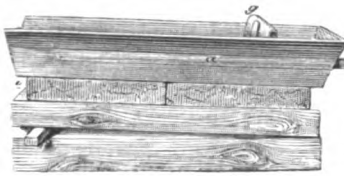
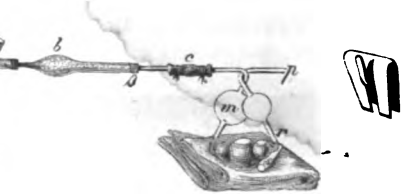
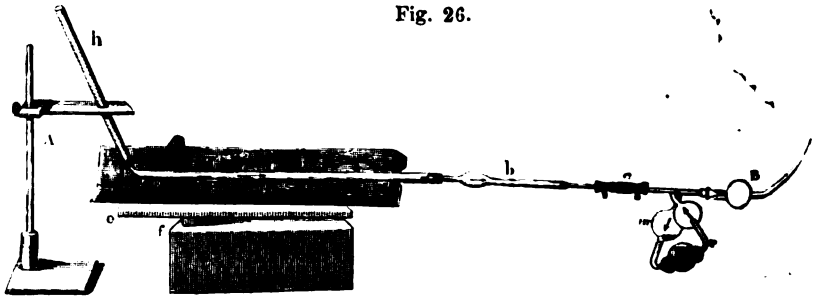


Fig. 25.



mit dem Glühen allmählich nach hinten zu fort, wobei man Sorge trägt, dass, wenn die Stelle der Röhre zum Glühen gebracht wird, wo sich das Gemenge von Kupferoxyd mit der organischen Substanz befindet, die Verbrennung nicht zu rasch erfolgt, weil sonst leicht etwas Kohlensäure unabsorbirt entweichen, ja die Kalilauge aus dem Apparate geschleudert werden könnte. Wenn die ganze Röhre zum Glühen gebracht ist und keine Gasblasen mehr in den Kaliapparat eintreten, ist die Verbrennung beendet. Nun ist aber die Röhre noch mit Kohlensäure gefüllt. Um diese noch in den Kaliapparat zu treiben, bricht man, nachdem man die Kohlen am Ende der Röhre entfernt hat, die hintere Spitze der Röhre ab, stülpt eine an beiden Enden offene Glasröhre *h* darüber und saugt mittelst einer Pipette *B*, Fig. 26, langsam Luft durch den ganzen

Fig. 26.



Apparat, um alles Wasser und alle Kohlensäure in die zu ihrer Aufnahme bestimmten Apparate überzuführen.

Hierauf nimmt man alle Theile des Apparates auseinander und wägt das Chlorcalciumrohr, in welchem sich das Wasser verdichtet hat, und den Kugelapparat. Ihre Gewichtszunahme ergibt die Menge des Wassers und der Kohlensäure.

Das Kupferoxyd wendet man bei leichter verbrennlichen Substanzen zur Verbrennung an, chromsaures Bleioxyd dagegen, wenn schwer verbrennliche kohlenstoffreiche Substanzen analysirt werden sollen.

Wenn flüchtige Flüssigkeiten analysirt werden sollen, so erleidet

das Verfahren einige Abweichungen. Man bringt dieselben in vorher gewogene kleine Glaskügelchen, Fig. 27, schmilzt die Spitze hierauf zu und wägt, wodurch man die Menge der darin enthaltenen Flüssigkeit erfährt. Diese Kügelchen wirft man dann, nachdem man ihre Spitzen abgebrochen hat, in die Verbrennungsröhren zum Kupferoxyd und chromsauren Bleioxyd, womit die Röhre bis etwa zum vierten Theil gefüllt ist, und füllt dann reines Kupferoxyd nach. Bei der Verbrennung selbst ist dahin zu achten, dass die Flüssigkeit in den Kölbchen durch vorsichtiges Erwärmen sehr allmählich austritt, damit die Dämpfe vom Kupferoxyd vollständig verbrannt werden können. Nichtflüchtige Flüssigkeiten und festweiche Körper, die sich nicht pulvern lassen, verbrennt man in Platin- oder Porzellanschiffchen von beistehender Gestalt, Fig. 28.

Fig. 27.



Fig. 28.



b. Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff.

Die bequemste Art mit Kupferoxyd und Sauerstoff zu verbrennen, besteht darin, eine an beiden Seiten offene lange Verbrennungsröhre anzuwenden, die zu etwa zwei Drittheilen mit gekörntem Kupferoxyd gefüllt wird, und zwar so, dass das hintere Drittheil leer bleibt. In dieses hintere Drittheil bringt man, nachdem an die Verbrennungsröhre Chlorcalciumrohr, Kugelapparat und noch ein mit Kalistücken gefülltes Uförmiges Röhrchen luftdicht angefügt sind, die zu verbrennende Substanz in einem Platinschiffchen, und verbindet hierauf das hintere Ende der Verbrennungsröhre mittelst eines durchbohrten Korkes und einer Leitungsröhre mit zwei Gasometern, von denen der eine atmosphärische Luft und der andere Sauerstoff enthält, und die mit Apparaten in Verbindung stehen, durch welche das Gas vollkommen getrocknet und von Kohlensäure befreit wird. Die Verbrennung wird in der Art ausgeführt, dass man zuerst die Verbrennungsröhre, so weit sie mit Kupferoxyd gefüllt ist, zum Glühen erhitzt, während beständig aus dem Luftgasometer ein langsamer Strom von atmosphärischer Luft durchgeleitet wird. Man erhitzt dann das hintere Ende der Röhre zum Glühen, damit sich hier keine Destillationsproducte verdichten können, und erwärmt dann allmählich die Stelle, wo sich das Schiffchen mit der organischen Substanz befindet. Die Producte der trockenen Destillation der organischen Substanz werden von dem Luftstrom über das glühende Kupferoxyd geführt und verbrannt. Zuletzt, wenn keine weiteren Destillationsproducte mehr auftreten, bleibt das Platinschiffchen mit Kohle gefüllt. Man schliesst nun den Hahn des Luftgasometers, und öffnet jenen des Sauerstoffgasometers. Sobald das Sauerstoffgas in die Verbrennungsröhre tritt, verbrennt alle Kohle vollständig. Man lässt so lange Sauerstoff durch den

Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff.

Apparat gehen, bis alles Kupferoxyd, welches während der Verbrennung reducirt wurde, wieder oxydirt ist und Sauerstoff aus dem Apparat austritt. Man wechselt nun den Gasometer nochmals, und lässt längere Zeit Luft durch den Apparat gehen, um den Sauerstoff, mit dem er nun erfüllt ist, zu verdrängen. Nach dem Auseinandernehmen des Apparates schreitet man dann zu den Wägungen.

Ein Vortheil dieser Art zu verbrennen ist, dass eine Verbrennung den Apparat gerade in dem Zustande hinterlässt, in welchem er für die nächste unmittelbar angewendet werden kann.

Stickstoffhaltige Substanzen geben beim Verbrennen garke Stickoxydgas, welches mit Luft gemengt von der Kalilauge des Kugelapparates aufgenommen wird, und daher das Gewicht der Kohlensäure zu hoch finden lässt. Um dies zu vermeiden, bringt man bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre eine Lage von Kupferdrehspänen, die man durch Glühen im Wasserstoffstrom vorher mit einer reinen metallischen Oberfläche versehen hat. Das glühende metallische Kupfer zersetzt das Stickoxydgas und macht den Stickstoff frei.

2. Bestimmung des Stickstoffs.

Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoff wird zunächst nach zwei Methoden bestimmt. Entweder man sammelt den Stickstoff als Gas auf und misst sein Volumen, woraus sich nach Ausführung der nöthigen Correcturen der Temperatur und des Barometerstandes sein Gewicht berechnen lässt; oder man verwandelt ihn in Ammoniak, und bestimmt dieses entweder als Platinsalmiak oder durch Titriren. Diese Methoden werden nach verschiedenen Modificationen ausgeführt. Wir geben nur die gewöhnlichsten in den allgemeinsten Grundzügen.

a. Bestimmung des Stickstoffs dem Volum nach.

Wenn eine stickstoffhaltige organische Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt wird, so wird sämtlicher Stickstoff als Gas frei, während der Kohlenstoff zu Kohlensäure und der Wasserstoff zu Wasser verbrannt werden. Da aber die Verbrennungsröhre und die Apparate vor der Verbrennung atmosphärische Luft enthalten, so mischt sich diese bei der gewöhnlichen Art der Verbrennung dem Stickgase bei, und es muss die Verbrennung unter Bedingungen vorgenommen werden, die die Gegenwart der atmosphärischen Luft ausschliessen, wenn man den Stickstoff bestimmen will. Nach der Methode von Dumas geschieht dies in folgender Weise:

Eine am hinteren Ende zugeschmolzene, etwa 3 Fuss lange Verbrennungsröhre *a f*, Fig. 29, füllt man von *a* bis *b* mit doppelt-kohlen-

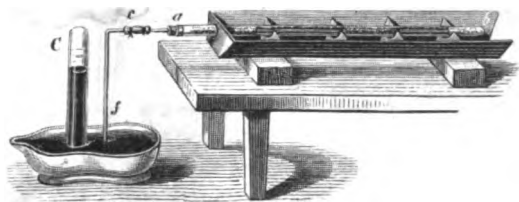
saurem Natron dann von *b* bis *c* mit reinem Kupferoxyd, von *c* bis *d* mit dem Gemische von Kupferoxyd und der gewogenen organischen Substanz, von *d* bis *e* wieder mit reinem Kupferoxyd, und hierauf bis *f* mit reinem Kupferdrehspänen.

Fig. 29.



Die so vorgerichtete Röhre legt man hierauf in einen Verbrennungsofen, Fig. 30, befestigt daran mittelst eines gut schliessenden Korkes *a* eine unter einem rechten Winkel gebogene Gasleitungsröhre *cf*, und taucht diese in eine kleine Quecksilberwanne unter. Man erwärmt nun zuerst das doppeltkohlensaure Natron bei *b* durch einige glühende Kohlen, und verdrängt durch die entweichende Kohlensäure und den Wasser-

Fig. 30.

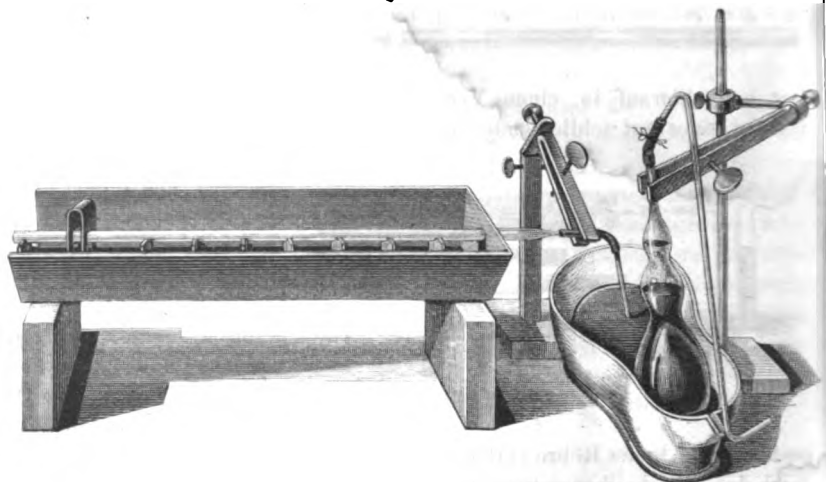


erdampf die in der Röhre enthaltene atmosphärische Luft, welche in Blasen durch das Quecksilber entweicht. Wenn eine Probe dieser entweichenden Luft für sich aufgesammelt, von Kalilauge vollständig absorbiert wird, so kann man sicher sein, dass alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist. Man bringt nun über die Mündung der Gasleitungsröhre eine zum Theil mit Quecksilber, zum Theil mit Kalilauge gefüllte, genau in C. C. getheilte Glasglocke *C*, und schreitet nun in gewöhnlicher Weise zur Verbrennung. Der gebildete Wasserdampf und die gebildete Kohlensäure werden von der Kalilauge aufgenommen, das Stickgas dagegen sammelt sich in Blasen aufsteigend in der Glocke an. Hat man die ganze Mischung zum Glühen gebracht, und ist alle organische Substanz verbrannt, so ist nun die Verbrennungsröhre noch mit Kohlensäure und Stickgas gefüllt, die noch in die Glocke getrieben werden müssen. Dies bewerkstelligt man dadurch, dass man nun den noch unzersetzten Theil des doppelt-kohlensauren Natrons mit glühenden Kohlen umgibt, so dass durch die sich entwickelnde Kohlensäure das noch in der Röhre befindliche Stickgas in die Glocke übergeführt wird.

Die während der Verbrennung entwickelte Kohlensäure, so wie auch die aus dem kohlensauren Natron stammende wurde von der Kalilauge absorbiert, und das sich im oberen Theile der Glocke ansammelnde Gas besteht demnach nur aus Stickstoff. Um das Gas zu messen, d. h. sein Volumen zu bestimmen, bringt man die Glocke, durch Quecksilber abgesperrt, in einen grossen Cylinder mit destillirtem Wasser, wobei das Quecksilber untersinkt, und die Kalilauge sich mit dem Wasser mischt. Man erneuert das Wasser, lässt die Glocke einige Stunden lang stehen, bis Gas und Wasser die Temperatur des Zimmers angenommen haben, und misst dann das Gas, nachdem man die Temperatur des Wassers und

den Barometerstand notirt hat. Man reducirt hierauf das gemessene Gas auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, wobei man die Ten-

Fig. 31.

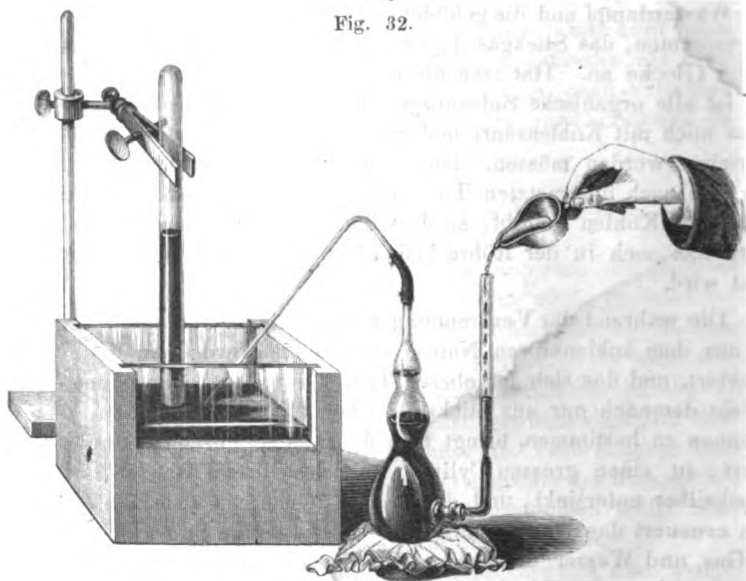


sion des Wasserdampfes in Rechnung bringt, und erfährt nun durch eine einfache Berechnung das Gewicht des Stickstoffs. Ist

V = das Volumen des Stickstoffs in C. C.,

b = der Barometerstand in Millimetern,

Fig. 32.



t = die Temperatur des Wassers nach Graden C.

w = die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t
in Millimetern,

so ist das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs in Grammen:

$$= \frac{V \cdot (b - w)}{760 \cdot (1 + 0,0367 t)} \times 0,0012562$$

Vgl. übrigens Bd. I. S. 145.

Statt in der so eben beschriebenen Weise zu verfahren, kann man auch das gebildete Stickgas in dem mit Quecksilber und Kalilauge gefüllten Gefäße, Fig. 31, ansammeln, welches während der Verbrennung oben luftdicht verschlossen ist. Ist die Verbrennung zu Ende, so führt man das Stickgas in ein Eudiometerrohr über, indem man durch Eingießen von Quecksilber in das seitliche Rohr das Gas aus dem Gefäße verdrängt, und mittelst einer unter das Quecksilber der Quecksilberwanne tauchenden Gasleitungsröhre dasselbe in das Eudiometer leitet, Fig. 32, wo es mit allen bei eudiometrischen Analysen nöthigen Cautelen und Correcturen genau bestimmt werden kann.

b. Bestimmung des Stickstoffs in der Form von Ammoniak.

Diese Methode gründet sich auf das S. 64 erörterte Verhalten stickstoffhaltiger organischer Stoffe beim Glühen mit den Hydraten der kaustischen Alkalien, wobei sämmtlicher Stickstoff derselben in Ammoniak verwandelt wird.

Man verbrennt die vorher vollkommen getrocknete und genau gewogene organische Substanz mit einem Gemenge von kaustischem Natron und kaustischem Kalk, sogenanntem Natronkalk in einer Verbrennungsröhre, die kürzer wie die bei Kohlenstoffbestimmungen, sonst aber gerade so gestaltet ist, nachdem die Füllung derselben in ganz ähnlicher Weise wie bei Kohlenstoffbestimmungen ausgeführt wurde. Mit der Verbrennungsröhre verbindet man mittelst eines durchbohrten Korkes luftdicht den zur Absorption des Ammoniaks bestimmten und mit verdünnter Salzsäure halb gefüllten Kugelapparat und glüht nun die Röhre in analoger Weise, wie bei Kohlenstoffbestimmungen. Den zusammengestellten Apparat versinnlicht Fig. 33.

Fig. 33.



Das Ammoniak wird von der Salzsäure vollständig absorbiert, während Wasserstoff und Kohlenwasserstoff entweichen, und Kohlensäure von dem Natronkalk zurückgehalten wird. Nach beendigter Verbrennung

bricht man die hintere Spitze ab, saugt Luft durch den Apparat, und bringt hierauf den Inhalt des Kugelapparates in eine Porzellanschale, spült denselben mit einem Gemische von Alkohol und Aether vollständig aus, und bestimmt nun das Ammoniak durch Ueberführung desselben in Ammoniumplatinchlorid, indem man die mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzte Lösung im Wasserbade abdampft, und den Rückstand mit einem Gemische von Alkohol und Aether extrahirt, welches den Platinsalmiak ungelöst lässt, der nun auf einem gewogenen Filter gesammelt, und nach dem Trocknen bei 100° C. dem Gewichte nach bestimmt wird. Oder man glüht den Platinsalmiak und wiegt das rückständige Platin.

Auch kann man das Ammoniak auf mehrfache Weise titiren.

3. Bestimmung des Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelgehalts organischer Verbindungen.

Bestimmung des Chlors, Broms, Jods und Schwefels.

Man verfährt dabei genau in derselben Weise, wie bei der qualitativen Prüfung auf diese Stoffe, nur mit dem Unterschiede, dass man eine abgewogene Menge der Substanz anwendet, und das erhaltene Chlor-, Brom- und Jodsilber, oder den schwefelsauren Baryt ebenfalls wägt.

4. Bestimmung des Sauerstoffs.

Bestimmung des Sauerstoffs.

Derselbe wird immer nur aus dem Verluste bestimmt, da eine genaue Methode zur Bestimmung desselben bisher noch fehlt.

Berechnung der Analyse und Ableitung der Formeln.

Berechnung der Analysen.

Die durch die Analyse gelieferten Zahlen berechnet man zunächst auf 100 Theile. Wie dies geschieht, wird durch ein Beispiel am einfachsten erläutert.

Gesetzt, wir hätten Rohrzucker verbrannt, und es hätten gegeben:
0,300 Grm. Zucker 0,463 Grm. Kohlensäure
und 0,174 „ Wasser.

22 Thle. Kohlensäure enthalten 6 Thle. Kohlenstoff, wir haben daher den Ansatz:

$$22 : 6 = 0,463 : x = 0,126$$

oder was dasselbe ist $0,463 \cdot 3 = 0,126$.

11

9 Thle. Wasser enthalten 1 Thl. Wasserstoff, daher:

$$9 : 1 = 0,174 : x = 0,0193$$

0,300 Grm. Zucker enthalten also 0,126 Kohlenstoff
0,0193 Wasserstoff.

Daher 100 Thle. nach den Ansätzen:

$$0,300 : 0,126 = 100 : x = 42,0 \text{ Kohlenstoff}$$

$$0,300 : 0,0193 = 100 : x = 6,4 \text{ Wasserstoff}$$

Summa 48,4

In 100 Thln. Rohrzucker sind demnach 48,4 Thle. Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten; der Verlust beträgt daher $100 - 48,4 = 51,6$ Thle. und wird als Sauerstoff in Rechnung gebracht.

Sonach sind in 100 Gewichtstheilen Rohrzucker nach der ausgeführten Analyse enthalten:

Kohlenstoff	42,0
Wasserstoff	6,4
Sauerstoff	51,6
	100,0

Aus der procentischen Zusammensetzung einer organischen Verbindung allein kann eine eigentliche Formel derselben nicht abgeleitet werden. Wenn wir durch die procentische Zusammensetzung erfahren, wie viele Gewichtstheile Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff u. s. w. in 100 Thln. einer organischen Verbindung enthalten sind, so wissen wir damit nicht, wie viele Aequivalente der genannten Elemente dieselbe enthält. Wenn wir in die procentischen Zahlen mit den respectiven Aequivalenten der Elemente dividiren, so drücken zwar die Quotienten das Verhältniss der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- etc. Aequivalente aus, allein wir erfahren damit nicht, wie viele Aequivalente C, H, O u. s. w. in einem Aequivalent der Verbindung enthalten sind. So ist die procentische Zusammensetzung der Essigsäure nachstehende:

Kohlenstoff	40,00
Wasserstoff	6,67
Sauerstoff	53,33
	100,00

Nun ist $40,00 = 6,67$

$$\begin{array}{r} 6 \\ \hline \text{,, } 6,67 = 6,67 \\ 1 \\ \hline \text{,, } 53,33 = 6,67 \\ 8 \end{array}$$

Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalente in der Essigsäure stehen daher in dem Verhältniss von $6,67 : 6,67 : 6,67$, oder was dasselbe ist, von $1 : 1 : 1$, und der einfachste Ausdruck für die Essigsäure ist daher: CHO, wobei man aber nicht weiss, ob dieser Ausdruck, um die Aequivalentzahl CHO in einem Aequivalent Essigsäure auszudrücken, verdoppelt, verdreifacht u. s. w. werden muss. Man muss daher erst das Aequivalent der Essigsäure feststellen.

Man ermittelt bekanntlich das Aequivalent einer Verbindung, indem

man die Gewichtsmenge derselben ermittelt, die sich mit einem Aequivalente eines anderen Körpers verbindet, dessen Aequivalent bereits festgestellt ist.

Die Essigsäure z. B. ist eine einbasische Säure, die sich mit Basen zu wohlcharakterisirten Salzen vereinigt. Stellen wir das essigsaure Silberoxyd dar, so finden wir, dass in 100 Thln. desselben enthalten sind:

Silberoxyd	69,46
Essigsäure	30,54
	100,00

Es verbinden sich also mit 69,46 Gewichtstheilen Silberoxyd 30,54 Gewichtstheile wasserfreie Essigsäure.

Wie viele Gewichtstheile Essigsäure sich mit einem Aequivalente Silberoxyd = 116 Gewichtstheilen verbinden, oder mit anderen Worten: das Aequivalent der wasserfreien Essigsäure können wir nun durch einen einfachen Ansatz finden.

$$69,46 : 30,54 = 116 : x = 51,0 \text{ Essigsäure.}$$

Das Aequivalent der Essigsäure in den Salzen ist demnach 51; die freie enthält aber 1 Aeq. basisches Wasser = 9 Gewichtstheile, welches zu 51 addirt, als Aequivalent des Essigsäurehydrats die Zahl 60 gibt. Berechnen wir nun, wie viele Gewichtstheile Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in 60 Gewichtstheilen, einem Aequivalente Essigsäure, enthalten sind, so haben wir die Ansätze:

$$\begin{aligned} 100 : 40,00 &= 60 : x = 24 \text{ Kohlenstoff} \\ 100 : 6,67 &= 60 : x = 4 \text{ Wasserstoff} \\ 100 : 53,33 &= 60 : x = 32 \text{ Sauerstoff} \end{aligned}$$

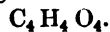
60

In einem Aequivalente Essigsäure sind daher enthalten:

$$\begin{aligned} \text{Kohlenstoff } 24 &= 4 \times 6 = 4 \text{ C} \\ \text{Wasserstoff } 4 &= 4 \times 1 = 4 \text{ H} \\ \text{Sauerstoff } 32 &= 4 \times 8 = 4 \text{ O} \end{aligned}$$

60

Und die Formel der Essigsäure ist demnach



In ähnlicher Weise ermittelt man das Aequivalent und die Formel der organischen Basen, indem man ein neutrales Salz derselben darstellt, und dazu eine Säure von genau bekanntem Atomgewicht wählt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Salze der organischen Basen mit Sauerstoffsäuren auf 1 Aeq. Säure noch 1 Aequivalent Wasser enthalten, und jene mit Wasserstoffsäuren eine Verbindung von 1 Aeq. Basis mit 1 Aeq. der Wasserstoffsäure darstellen, ohne dass dabei Wasser austritt. Ihr Charakter ist demnach der der Ammoniaksalze, vergl. Bd. I S. 385.

In anderen Fällen wählt man zur Aequivalentbestimmung der organischen Basen ihre Platindoppelsalze, die dem Ammoniumplatinchlorid analog zusammengesetzt sind, und wobei das hohe Aequivalent des Platins die Schärfe der Bestimmung erhöht.

Bei indifferenten organischen Verbindungen sucht man das Aequivalent derselben in vielen Fällen dadurch zu ermitteln, dass man sie in Verbindungen von bekanntem Aequivalent zerlegt, oder man verwandelt sie in andere Stoffe von bekannter Formel, zu denen sie in einer nachweisbaren Beziehung stehen.

Bei flüchtigen organischen Verbindungen endlich kann die Bestimmung der Dampfdichte derselben, so wie sie eine Controle für die Richtigkeit der Analyse abgibt, auch dazu dienen, das Aequivalent derselben festzustellen, namentlich wenn man dabei von der Voraussetzung ausgeht, dass das Aequivalentvolumen aller flüchtigen organischen Verbindungen = 4 ist.

Bestimmung der Dampfdichte.

Ueber die Methoden, die man bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes organischer Verbindungen anwendet, müssen die Lehrbücher der Physik und die unten verzeichneten Werke nachgesehen werden. Wir wollen hier nur den Werth und die Anwendung derselben an Beispielen zeigen, wobei wir uns auf das im I. Bande dieses Werkes über die Raumverhältnisse chemischer Verbindungen Gesagte beziehen.

Wenn wir aus der Analyse einer organischen Verbindung eine Formel ableiten, und aus dieser die Dampfdichte theoretisch berechnen, so muss das berechnete Resultat, vorausgesetzt, dass die Analyse richtig ist, mit dem durch das Experiment gefundenen nahezu übereinstimmen. Die Summe der einzelnen Volumina der Bestandtheile der Verbindung muss ferner durch 4 getheilt, die Dampfdichte, d. h. das Gewicht eines Volumens Dampf, geben.

Wir schreiben bekanntlich die Formel des Alkohols



Berechnen wir aus dieser Formel die Dampfdichte des Alkohols, so haben wir:

$$\begin{array}{r} C\ 4 = 4\ \text{Vol.} = 4 \times 0,8292 = 3,3168 \\ H\ 6 = 12\ \text{Vol.} = 12 \times 0,0692 = 0,8304 \\ O\ 2 = 2\ \text{Vol.} = 2 \times 1,1056 = 2,2112 \end{array}$$

$$1\ \text{Aeq. Alkohol}\ 4\ \text{Vol.} \quad \frac{6,3584}{4} = 1,5896$$

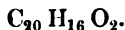
Die directe Bestimmung der Dampfdichte ergab 1,602, eine Zahl, die mit obiger sehr nahe übereinstimmt.

Der einfachste Ausdruck für die Zusammensetzung des Laurineencamphors wäre $C_{10} H_8 O$.

Berechnen wir aus dieser Formel die Dampfdichte, so haben wir:

$$\begin{array}{r} \text{C } 10 = 10 \text{ Vol.} = 10 \times 0,8292 = 8,2920 \\ \text{H } 8 = 16 \text{ Vol.} = 16 \times 0,0692 = 1,1072 \\ \text{O } 1 = 1 \text{ Vol.} = 1 \times 1,1056 = 1,1056 \\ \hline 10,5048 \end{array}$$

Nun wurde die Dampfdichte des Camphors durch das Experiment = 5,298 gefunden. Vergleichen wir diese Zahl mit der Summe der Volumina der einzelnen Elemente, so finden wir, dass Letztere durch 2 dividirt 5,2524 gibt, eine Zahl, die wohl die Richtigkeit der Analyse bestätigt, das Aequivalentvolumen des Camphors aber = 2 Volumina geben würde, was gegen die Regel erschiene. Es ist daher die Formel des Camphors zu verdoppeln und zu schreiben



$$\begin{array}{r} \text{C } 20 = 20 \text{ Vol.} = 20 \times 0,8292 = 16,5840 \\ \text{H } 16 = 32 \text{ Vol.} = 32 \times 0,0692 = 2,2144 \\ \text{O } 2 = 2 \text{ Vol.} = 2 \times 1,1056 = 2,2144 \\ \hline \end{array}$$

$$1 \text{ Aeq. Camphor } 4 \text{ Vol.} \quad \frac{21,0128}{4} = 5,2532$$

Gefunden 5,298.

Diejenigen Leser, welche sich über die hier nur kurz angedeuteten Methoden der Elementaranalyse, über Berechnung der Analyse, Ableitung der Formeln, Dampfdichtebestimmungen u. s. w. des Näheren belehren wollen, verweisen wir auf nachstehende Werke:

Anleitung zur Analyse organischer Körper von J. Liebig. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von R. Fresenius. Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, zweite Auflage, Bd. I. Handbuch der analytischen Chemie von H. Rose.

Alphabetisches Register.

A.

- Abgeleitete Typen 30.
 Absinthiin 560.
 Acediamin 398.
 Acetal 342.
 Acetamid 221.
 Acetamidosaure 222.
 Acetaminsäure 222.
 Acetanilid 288.
 Aceton 219.
 Acetone 82.
 Acetonin 848.
 Acetonitril 476.
 Acetoylamin 398.
 Acetum destillatum 208.
 — Plumbi 218.
 Acetyl 207.
 Acetylaldehyd 217.
 Acetylbromür 220.
 Acetylchlorür 220.
 Acetylsäure 207.
 Acetylwasserstoff 217.
 Acidum aceticum glaciale 207.
 Aconitin 600.
 Aconitsäure 461.
 Aconityl 461.
 Acrolein 278.
 Acronsäure 278.
 Acryl 282. 7
 Acrylaldehyd 273.
 Acrylsäure 278.
 Acrylwasserstoff 278.
 Adipinsäure 394.
 Adipyl 394.
 Adjective Farben 627.
 Aepfelföl 240.
 Aepfelsäure 426.
 Aepfelsaure Salze 427.
 Aequivalente, organische 29.
 v. Gorup-Besanez, Chemie II.
- Aerugo crystallisata 218.
 Aesculetin 543.
 Aesculin 543.
 Aethyl 191.
 Aether 77. 141.
 — aceticus 215.
 — anaestheticus 164.
 — lignosus 214.
 — zusammengesetzte 78.
 Aetheraminsäure 84.
 Aetherische Oele 86. 658.
 Aethersäuren 79.
 Aethionsäure 166. 343.
 Aethyl 130.
 Aethyläther 141.
 Aethylalkohol 131.
 Aethylamin 155.
 Aethylamyl 176.
 Aethylanilin 287.
 Aethylbisulfür 154.
 Aethylbromür 153.
 Aethylcaprylamin 191.
 Aethylcetyläther 192.
 Aethylchlorür 151.
 Aethylconiün 585.
 Aethylcyanür 476.
 Aethyldithionsäure 149.
 Aethylen 338.
 Aethylenäther 339.
 Aethylenalkohol 338.
 Aethylenbromür 341.
 Aethylenchlorür 340.
 Aethylenjodür 341.
 Aethylenmercaptan 342.
 Aethylenoxyd 339.
 Aethylenoxydhydrat 338.
 Aethylenulfid 342.
 Aethylenulfür 342.
 Aethylglycol 338.
 Aethylharnstoff 361.
 Aethylidenchlorür 341.
 Aethyljodür 152.
 Aethylkakodyl 155.
 Aethylkohlenensäure 150.
 Aethylmellithsäure 425.
 Aethylmercaptan 154.
 Aethylmethyläther 153.
 Aethylmilchsäure 371.
 Aethylmorphiumoxydhydrat 589.
 Aethylnicotinoxydhydrat 586.
 Aethyloxalsäure 382.
 Aethyloxaminsäure 387.
 Aethyloxyd 141.
 — äthylcarbaminsäures 481.
 — ameinsäures 206.
 — benzoësäures 304.
 — borsäures 147.
 — bittersäures 284.
 — capronsäures 245.
 — carbaminsäures 147.
 — citronensäures 459.
 — cyansäures 481.
 — cyanursäures 492.
 — essigsäures 215.
 — kieselsäures 147.
 — kohlenäures 146.
 — Önanthylsäures 248.
 — oxalsäures 382.
 — oxaminsäures 386.
 — phosphorsäures 148.
 — propionsäures 229.
 — pyrophosphorsäures 148.
 — salpetersäures 145.
 — salpetersäures 146.
 — schwefelsäures 145.
 — valeriansäures 240.
 Aethyloxydhydrat 131.
 Aethyloxydkali 153.
 Aethylphosphorsäure 151.
 Aethylsalicylaminsäure 449.
 Aethylschwefelsäure 148.

- Aethylschweflige Säure 149. Amide 65. 88.
 Aethylsulphydrat 154. Amidobenzoësäure 811.
 Aethylsulfokohlenensäure 150. Amidocaprinsäure 246.
 Aethylsulfür 154. Amidocuminsäure 320.
 Aethyltrisulfür 154. Amidoessigsäure 222.
 Äthylunterschweifelsäure 149. Amidopropionsäure 231.
 Aethylwasserstoff 155. Amidosäuren 86.
 Aethylweinsäure 439. Amidovaleriansäure 242.
 Aethylzink 168. Aminsäuren 84.
 Alanin 231. Ammelid 495.
 Albumin 611. Ammelin 496.
 Albuminate 87. 607. Ammoniak, Einwirkung des-
 Aldehyd 217. selben auf organische Ver-
 Aldehyd-Ammoniak 218. bindungen 64.
 — schwefligsaures 218. — äpfelsaures 427.
 Aldehyde 82. — bernsteinsaures 390.
 Aldehydsäure 198. — essigsäures 212. 481.
 Alizarin 630. — fulminursäures 493.
 Alizarindinte 556. — harnsaures 573.
 Alkalien, Einwirkung dersel- — isäthionsaures 167.
 ben auf organische Ver- — mellithsaures 424.
 bindungen 64. — oxalsäures 381.
 Alkana 638. — purpursaures 575.
 Alkohol 181. Ammoniumbasen 75.
 Alkoholate 182. Ampelinsäure 693.
 Alkohole 76. Amygdalin 545.
 Alkoholometer 136. Amygdalinsäure 546.
 Alkoholometrie 133. Amyl 176.
 Allantoin 568. Amyläther 178.
 Allantoinsäure 568. Amyläthyläther 178.
 Alophansäure 365. Amylalkohol 178.
 Alloxan 567. Amylamin 185.
 Alloxansäure 567. Amylanilin 287.
 Alloxantin 567. Amylactyläther 192.
 Allyl 268. Amylchlorür 183.
 Allyläther 269. Amylcitronensäure 459.
 Allylalkohol 269. Amylcyanür 476.
 Allylamin 272. Amyldithionsäure 181.
 Allylbromür 270. Amylen 850.
 Allylchlorür 270. Amylenalkohol 351.
 Allylcyanamid 487. Amylenbromür 352.
 Allyljodür 270. Amylenchlorür 352.
 Allylmercaptan 271. Amylenoxyhydrat 351.
 Allyloxyd 269. Amylglycol 351.
 Allyloxyhydrat 269. — essigsäures 351.
 Allylsulphydrat 271. Amylharnstoff 361.
 Allylsulfocarbamid 363. 488. Allylmercaptan 184.
 Allylsulfocyanür 484. Amylmethyläther 178.
 Allylsulfür 271. Amyloxalsäure 382.
 Aloin 556. Amyloxyd 178.
 Amalinsäure 601. — benzoësäures 304.
 Amarin 311. — buttersäures 235.
 Ambra 684. — borsäures 179.
 Ambrafettsäure 684. — capronsaures 246.
 Ambralin 684. — cyansaures 481.
 Ameisenäther 200. — essigsäures 216.
 Ameisengeist 205. — kieselsäures 180.
 Ameisensäure 203. — kohlenäures 180.
 Ameisensäure Salze 205. — oxalsäures 382.
 Amidbasen 75. — oxaminsäures 386.
 Amid der Isäthionsäure 167. — propionsäures 230.
- Amyloxyd, salpetersaures 179.
 — salpetrigsaures 179.
 — valeriansäures 240.
 Amyloxyhydrat 178.
 Amylphosphorsäure 182.
 Amylschwefelsäure 181.
 Amylsulfokohlenensäure 182.
 Amylen 510.
 Amylenäther 180. 364.
 Amylwasserstoff 184.
 Anacardöl 413.
 Ananaöl 285.
 Andaquiewachs 265.
 Angelicasäure 274.
 Angelicasäure-Anhydrid 275.
 Angelicyl 274.
 Angelicylsäure 274.
 Anhydride 73.
 Anilide 83.
 Anilin 286.
 Anilsäure 451.
 Animeharz 676.
 Anisalkohol 329.
 Anisamid 330.
 Anisaminsäure 330.
 Anisöl 660.
 Anisol 284.
 Anisensäure 327.
 Anisyl 327.
 Anisylamid 330.
 Anisylchlorür 329.
 Anisylige Säure 329.
 Anisylsäure 327.
 Anisylsäure-Anhydrid 328.
 Anisylwasserstoff 329.
 Anthiarin 557.
 Antimonäthyl 161.
 Antimonmethyl 124.
 Antimonoxyd-Kali, weinsäu-
 res 488.
 Antimonsaures Weinsäure-
 Kalium 438.
 Antiweinsäure 442.
 Apüin 558.
 Apophyllinsäure 591.
 Aqua Amygdalar. amarar. 308.
 — Cerasor. nigror. 308.
 — Goulardi 218.
 — Laurocerasi 308.
 Aquae destillatae 308.
 Arabin 515.
 Arachinsäure 260.
 Arbutin 546.
 Archil 645.
 Arrow-root 511.
 Arsenäthylamoxyhydrat 160.

- Arsenbiäthyl 159.
 Arsenbimethyl 121.
 Arsenig-essigsäures Kupferoxyd 214.
 Arsenigsäures Weinsäure-Kalium 438.
 Arsenmonomethyl 123.
 Arsensäures Weinsäure-Kalium 438.
 Arsentriäthyl 160.
 Asa foetida 677.
 Asarumöl 662.
 Asclepion 682.
 Asparagin 429.
 Asparaginsäure 430.
 Asphalt 680.
 Asphaltmastix 680.
 Assamar 518.
 Athamanthin 558.
 Atom 45.
 Atropin 597.
- B.**
- Balanyl 278.
 Baldrianöl 659. 663.
 Baldriansäure 288.
 Balsame 671.
 Baryt, buttersaurer 234.
 — oxalsaurer 381.
 — valeriansaurer 240.
 Basicität der Radicale 33.
 Bassinsäure 258.
 Bassoragummi 517.
 Bassorin 517.
 Baumöl 412.
 Baumölseife 417.
 Bebeerin 604.
 Behenöl 260. 413.
 Behensäure 260.
 Beizen 627.
 Benzaceton 309.
 Benzalkohol 294.
 Benzamid 310.
 Benzaminsäure 311.
 Benzin 285.
 Benzoë-Angelicasäure 305.
 Benzoë-Cuminsäure 305.
 Benzoë-Essigsäure 305.
 Benzoëharz 674.
 Benzoë-Milchsäure 376.
 Benzoësäure 301.
 Benzoësaure Salze 308.
 Benzoësäure-Aethyläther 304.
 — -Amyläther 304.
 — -Anhydrid 304.
 — -Benzyläther 295.
 — -Campholäther 666.
 Benzoësäure-Cholesterinäther 683.
- -Methyläther 304.
 — -Phenyläther 304.
 Benzoë-Valeriansäure 305.
 Benzoglycolsäure 375.
 Benzohelicin 540.
 Benzoin 807.
 Benzol 285.
 Benzon 285.
 Benzonitril 477.
 Benzophenid 304.
 Benzophenon 309.
 Benzosuccinin 409.
 Benzoyl 301.
 Benzoylamid 310.
 Benzoylbromür 309.
 Benzoylchlorür 309.
 Benzoylcyanür 477.
 Benzoyljodür 309.
 Benzoylsäure 301.
 Benzoylwasserstoff 305.
 Benzyl 294.
 Benzyläther 295.
 Benzylalkohol 294.
 Benzylamin 296.
 Benzylchlorür 295.
 Benzylcyanür 477.
 Benzylwasserstoff 295.
 Berberin 603.
 Bergamottöl 658.
 Berlinerblau 500.
 Bernstein 679.
 Bernsteinsäure 388.
 Bernsteinsäure-Anhydrid 391.
 Bernsteinsäure Salze 390.
 Betaorcin 645.
 Beta-Orsellensäure 644.
 Betulin 681.
 Bezoare 582.
 Biäthylphosphorsäure 151.
 Bichlorisatin 641.
 Bichlormethyldithionsäure 112.
 Bicyan 489.
 Bicyanchlorür 489.
 Bicyansäure 490.
 Bienenwachs 265.
 Bier 140.
 Bieressig 208.
 Billifulvin 651.
 Biliverdin 651.
 Bimethylphosphorsäure 112.
 Binitrocellulose 509.
 Binitrocumol 298.
 Binitrocymol 300.
 Binitromesitylöl 227.
 Binitrotoluol 296.
 Birnöl 216.
 Bittermandelöl 305.
 Bitterstoffe 86. 556.
 Bitumen 680.
- Biuret 365.
 Blattgrün 647.
 Blausäure 468.
 Bleiessig 213.
 Bleioxyd, äpfelsäures 428.
 — essigsäures, basisches 213.
 — — neutr. 212.
 Bleipflaster 418.
 Bleizucker 212.
 Blutcasein 618.
 Blutfarbstoff 649.
 Blutfaserstoff 613.
 Blutlaugensalz, gelbes 498.
 — rothes 501.
 Blutroth 649.
 Boletsäure 431.
 Borneen 667.
 Borneocamphor 665.
 Borsäure-Aethyläther 147.
 — -Amyläther 179.
 — -Methyläther 110.
 Borsäures Weinsäure-Kalium 438.
 Branntwein 139.
 Branntweinessig 208.
 Brasilin 602.
 Brassicasäure 279.
 Brechweinstein 438.
 Brenzcatechin 554.
 Brenzölsäure 396.
 Brenzweinsäure 393.
 Brom, Einwirkung auf organ. Verbindungen 59.
 Bromäthyl 153.
 Bromamyl 133.
 Brombutyl 174.
 Bromcyan 482.
 Bromisatyd 641.
 Brommethyl 113.
 Bromoform 130.
 Brot 625.
 Bruicin 596.
 Bryonin 560.
 Buchdruckerschwärze 413.
 Butter 414.
 Buttersäure 232.
 Buttersäure-Aethyläther 234.
 — -Amyläther 235.
 — -Cholesterinäther 683.
 — -Methyläther 234.
 Buttersäure-Anhydrid 235.
 Buttersäuregährung 521.
 Buttersäure Salze 234.
 Butyl 171.
 Butylactyl 374.
 Butylactinsäure 374.
 Butyläther 173.
 Butyläthyläther 173.
 Butylalkohol 171.
 Butylamin 175.

- Butylbromür 174.
 Butylchlorür 174.
 Butylecyanür 476.
 Butylen 349.
 Butylenalkohol 349.
 Butylenbromür 350.
 Butylenchlorür 350.
 Butylenoxyhydrat 349.
 Butylglycol 349.
 Butylmercaptan 175.
 Butyloxyd 172.
 Butyloxyd, essigsäures 215.
 — kohlsäures 173.
 — salpetersäures 174.
 Butylschwefelsäure 174.
 Butylwasserstoff 176.
 Butyral 286.
 Butyraldehyd 286.
 — -Ammoniak 286.
 Butyramid 287.
 Butyranilid 288.
 Butyron 286.
 Butyronitril 476.
 Butyryl 282.
 Butyrylchlorür 287.
 Butyrylsäure 282.
 Butyrylwasserstoff 286.
- C.**
- Cacaobutter 411.
 Cacotelin 697.
 Caffein 600.
 Cainensäure 548.
 Campechenholz 631.
 Camphen 658.
 Camphene 673.
 Camphilen 657.
 Camphin 658.
 Camphinsäure 667.
 Camphol 665.
 Campholen 664.
 Campholsäure 664.
 Camphor 668.
 Camphorarten 668.
 Camphor, künstlicher 657.
 Camphoröl 659.
 Camphorsäure 668.
 Camphorsäure-Anhydrid 668.
 Cantharidin 667.
 Capricyl 249.
 Capricylsäure 249.
 Caprinaldehyd 252.
 Caprinamid 258.
 Caprinsäure 258.
 Caprinsylsäure 252.
 Caprinylwasserstoff 252.
 Capron 246.
 Capronalkohol 187.
 Capronamidosäure 246.
 Capronitril 476.
 Capronsäure 244.
 Capronsäure - Aethyläther 245.
 — -Amyläther 245.
 — -Anhydrid 245.
 Capronsäure Salze 245.
 Capronyl 244.
 Capronylsäure 244.
 Caproyl 187.
 Caproylalkohol 187.
 Caproylen 352.
 Capryl 189.
 Capryläthyläther 190.
 Caprylalkohol 189.
 Caprylamin 191.
 Caprylamyläther 190.
 Caprylbromür 190.
 Caprylchlorür 190.
 Caprylen 353.
 Capryljodür 190.
 Caprylmethyläther 189.
 Caprylon 250.
 Caprylsäure 249.
 Caprylsäure-Anhydrid 250.
 Caprylschwefelsäure 190.
 Caramel 518.
 Carapabutter 412.
 Carbamid 355.
 Carbaminsäure 368.
 Carbaminsäure-Aethyläther 147. 364.
 Carbaminsäure-Amyläther 180. 364.
 Carbaminsäure-Methyläther 364.
 Carbanilid 288.
 Carbimid 480.
 Carbonsäure 282.
 Carbonyl 358.
 Carbonylamid 355.
 Carbonylchlorür 354.
 Carbothialdin 219.
 Carbylsulfat 166.
 Carmin 647.
 Carminlack 647.
 Carminsäure 648.
 Carnaubawachs 265.
 Carthamin 633.
 Cascarillaöl 667.
 Cascarillin 560.
 Casein 615.
 Castorin 684.
 Catechugerbsäure 554.
 Catechusäure 555.
 Cathartin 561.
 Cellulose 507.
 Cerebrin 570.
 Cerebrinsäure 570.
 Cerotin 195.
 Cerotinsäure 259.
 Cerotinsäure-Ceryläther 259.
 Cerotyl 259.
 Cerotylsäure 259.
 Ceryl 194.
 Cerylalkohol 195.
 Ceryloxyhydrat 195.
 Cetaceum 264.
 Cetin 256.
 Cetrarsäure 646.
 Cetyl 191.
 Cetyläther 192.
 Cetylalkohol 191.
 Cetylanilin 289.
 Cetyl bromür 198.
 Cetylchlorür 198.
 Cetyljodür 198.
 Cetylmercaptan 194.
 Cetyloxyd 192.
 — palmitinsäures 256.
 Cetyloxyhydrat 191.
 Cetylschwefelsäure 198.
 Cetylsulfokohlsäure 193.
 Champagner 524.
 Chelidonsäure 464.
 Chelidonyl 468.
 Chinagerbsäure 556.
 Chinasäure 455.
 Chinidin 594.
 Chinin 592.
 Chinin, schwefelsäures 592
 — salzsäures 593.
 — valeriansäures 593.
 Chinoidin 593.
 Chinolinbasen 606.
 Chinon 455.
 Chinovasäure 548.
 Chinyl 454.
 Chitin 549.
 Chlor, Einwirkung auf organ. Verbindungen 89.
 Chloräthyl 151.
 Chloral 225.
 Chloramyl 183.
 Chloranil 456.
 Chlorazol 609.
 Chlorbenzoesäure 314.
 Chlorbenzoyl 309.
 Chlorbutyl 174.
 Chlorchinone 456.
 Chlorocyan 481.
 — flüssiges 489.
 — festes 492.
 Chlorocyanamid 492.
 Chlorhydrin 420.
 Chlorisatin 641.
 Chlorisatid 641.
 Chlorkohlenoxyd 354.
 Chlormethyl 118.
 Chlormethyldithionsäure 112.

- Chloronaphtalinsäure 692.
 Chloroform 128.
 Chlorophyll 647.
 Chlorophyllwachs 265.
 Chlorpropionsäure 232.
 Chlorpropyl 170.
 Chocolate 603.
 Cholacrol 581.
 Cholalsäure 580.
 Choleinsäure 579.
 Cholepyrrhin 651.
 Cholesteriline 683.
 Cholesterin 682.
 Cholesterinsäure 581.
 Cholestrophan 601.
 Cholofidansäure 581.
 Cholofidinsäure 581.
 Cholsäure 580.
 Chromogene 626.
 Chrysophansäure 646.
 Cinchonin 594.
 Cinchonin 594.
 Cinnamid 325.
 Cinnamol 327.
 Cinnamyl 323.
 Cinnamylchlorür 326.
 Cinnamylsäure 323.
 Cinnamylwasserstoff 324.
 Citraconsäure 460.
 Citraconsäure-Anhydrid 460.
 Citramid 460.
 Citranilid 288. 460.
 Citranilsäure 460.
 Citrin 409.
 Citrobisamylsäure 460.
 Citrobianil 288. 460.
 Citronenöl 658.
 Citronensäure 457.
 Citronensäure-Aethyläther 459.
 Citronensäure-Methyläther 459.
 Citronensaure Salze 458.
 Citryl 457.
 Cnicin 560.
 Cobaltidcyan 502.
 Cobaltidcyanalkalium 503.
 Cobaltidcyanwasserstoff 503.
 Coccusroth 647.
 Cocosnussölsodaseife 417.
 Cocostalg 411.
 Codein 589.
 Coerulinschwefelsäure 638.
 Colchicin 600.
 Collidin 605.
 Collodium 509.
 Colocynthin 560.
 Colophen 658.
 Columbin 559.
 Conhydrin 585.
 Conin 584.
 Constitution organischer Verbindungen 8.
 Convolvulin 544.
 Convolvulinsäure 544.
 Convolvulinol 544.
 Convolvulinolsäure 544.
 Copaivabalsam 674.
 Copaivaöl 659.
 Copaiwasäure 674.
 Copal 675.
 Copalfirniß 675.
 Cotarnin 590.
 Cremor tartari 436.
 Cresylalkohol 687.
 Cresylschwefelsäure 687.
 Crotonöl 418.
 Cryptidin 606.
 Cubebenöl 559.
 Cudbear 645.
 Cumarin 667.
 Cumarinsäure 667.
 Cumarsäure 331.
 Cumaryl 331.
 Cumidin 299.
 Cuminalkohol 299.
 Cuminamid 319.
 Cuminaminsäure 320.
 Cuminol 318.
 Cuminsäure 317.
 Cuminsäure-Anhydrid 318.
 Cuminursäure 320.
 Cuminyl 317.
 Cuminylamid 319.
 Cuminylchlorür 319.
 Cuminylsäure 317.
 Cuminylwasserstoff 318.
 Cumol 298.
 Cumonitril 477.
 Cumyl 298.
 Cumylamin 299.
 Cumylcyanür 477.
 Cumylwasserstoff 298.
 Curcuma 684.
 Cyamelid 487.
 Cyamelursäure 494.
 Cyan 466.
 Cyanäther 476.
 Cyanamide 487.
 Cyanammonium 472.
 Cyanbromür 482.
 Cyanchlorür 481.
 Cyanjodür 482.
 Cyankalium 471.
 Cyanmetalle 470.
 Cyannatrium 472.
 Cyannickel 472.
 Cyannickelkalium 473.
 Cyanquecksilber 473.
 Cyansäure 478.
 Cyansäure-Aethyläther 481.
 — -Amyläther 481.
 Cyansäure-Methyläther 481.
 Cyansaure Salze 479.
 Cyansilber 478.
 Cyansilberkalium 474.
 Cyanursäure 491.
 Cyanursäure -Aethyläther 492.
 — -Methyläther 492.
 Cyanursaure Salze 491.
 Cyanwasserstoff 467.
 Cyanzink 472.
 Cyclamin 542.
 Cyclamiretin 542.
 Cymidin 300.
 Cymol 300.
 Cymyl 299.
 Cymylalkohol 299.
 Cymylamin 300.
 Cymylwasserstoff 300.
 Cystin 570.
 D.
 Damalursäure 276.
 Damaryl 276.
 Dammaraharz 675.
 Dammaran 675.
 Dammarsäure 675.
 Datisacetin 548.
 Datiscin 547.
 Daturin 598.
 Delphinin 599.
 Destillirter Grünspean 218.
 Dextrin 516.
 Diacetin 406.
 Diäthylamin 156.
 Diäthylconiumoxydhydrat 585.
 Diäthylin 409.
 Diallylcarbamid 363.
 Diallylharnstoff 363.
 Dialursäure 575.
 Diastas 511. 624.
 Dibromessigsäure 224.
 Dibutyryn 406.
 Dichlorhydrin 420.
 Dimethylamin 117.
 Dinte 516. 555.
 Diolein 408.
 Dipalmitin 407.
 Distearin 408.
 Disulfoätholsäure 282. 343.
 Disulfmetholsäure 227. 337.
 Disulfopropionsäure 348.
 Divalerin 407.
 Döglingsäure 278.
 Doppelcyanmetalle 470.
 Doppelessig 208.
 Drachenblut 688. 676.
 Dulcitol 586.
 Dyalysin 581.

E.

Eieröl 415.
 Einatomige Radicale 33.
 Eisencyanid 472.
 Eisencyanür 472.
 Eisenoxyd, äpfelsaures 428.
 — bernsteinsaures 390.
 Eisenoxydul, milchsäures 371.
 Eisessig 207.
 Eiweissartige Körper 607.
 Eiweissstoff 611.
 Eläoptene 654.
 Eläosacchara 655.
 Eläidinsäure 277.
 Eläterin 682.
 Eläyl 338.
 Eläylchlorür 840.
 Elektrizität, Einwirkung auf organische Verbindungen 67.
 Elementaranalyse 696.
 — qualitative 696.
 — quantitative 699.
 — Berechnung 708.
 Elemiharz 675.
 Ellagsäure 553.
 Emetin 604.
 Emulsin 624.
 Epichlorhydrin 420.
 Equisetsäure 461.
 Erdmandelöl 418.
 Erdpech 680.
 Ergotin 561.
 Erucasäure 279.
 Erucyl 279.
 Erythrinaure 642.
 Erythroglucin 643.
 Esdragonöl 660.
 Esprits 665.
 Essence de Mirbane 292.
 Essig 207.
 Essigsäure 208.
 Essigäther 215.
 Essigmutter 208.
 Essigsäure 207.
 — -Anhydrid 216.
 — -Aethyläther 215.
 — -Aethylenäther 339.
 — -Amyläther 216.
 — -Amylenäther 351.
 — -Benzyläther 216.
 — -Butyläther 215.
 — -Butylenäther 349.
 — -Capryläther 190.
 — -Cholesterinäther 683.
 — -Methyläther 214.
 — -Methylenäther 337.
 — -Phenyläther 285.

Essigsäure - Propylenäther 846.
 Essigsäure Salze 211.
 Essigsäure Amylglycol 351.
 — Butylglycol 349.
 — Glycol 339.
 — Propylglycol 846.
 Essigsprit 208.
 Ester 78.
 Eucalyn 528.
 Euchronsäure 426.
 Eugensäure 661.
 Euxanthin 633.
 Everninsäure 644.
 — -Aethyläther 644.
 Evernsäure 644.

F.

Fäulniss 67.
 Fäulnisswidrige Mittel 70.
 Farbstoffe 87. 626.
 Farinzucker 527.
 Farnkrautöl 413.
 Federharz 678.
 Fenchelöl 659. 660.
 Fermente 68.
 Fernambukholz 632.
 Ferridcyan 501.
 Ferridcyaneisen 502.
 Ferridcyankalium 501.
 Ferridcyanmetalle 501.
 Ferridcyanwasserstoff 498.
 Ferrocyan 498.
 Ferrocyanisen 502.
 Ferrocyankalium 498.
 Ferrocyankupfer 500.
 Ferrocyanmetalle 497.
 Ferrocyannickel 499.
 Ferrocyankupferkalium 500.
 Ferrocyanwasserstoff 498.
 Ferrocyanzink 499.
 Fette 86. 409.
 Fette Oele 412.
 Fettsäuren, eigentliche 198.
 — flüchtige 198.
 Fibrin 613.
 Fibroin 622.
 Fichtelöl 681.
 Fischthran 415.
 Flechtenfarbstoffe 642.
 Flechtensäure 481.
 Flores Benzoes 303.
 Fluormethyl 114.
 Fluss, schwarzer 437.
 — weisser 437.
 Formanilid 288.
 Formeln, Ableitung derselben 708.
 Formonnetin 547.

Formyl 203.
 Formylchlorid 128.
 Formyljodid 129.
 Formylsäure 203.
 Fruchtzucker 525.
 Fucus 669.
 Fulminursäure 492.
 Fumaramid 432.
 Fumarimid 432.
 Fumarsäure 431.
 Fumarsäure-Anhydrid 432.
 Fumaryl 431.
 Furfuramid 617.
 Furfurin 606. 669.
 Furfurool 606. 669.

G.

Gährung 67.
 Gänsefett 414.
 Galipot 673.
 Gallactinsäure 529.
 Galläpfel 551.
 Galläpfelgerbsäure 550.
 Galle (krystallisirte) 580.
 Gallenfarbstoff 651.
 Gallenfett 682.
 Gallengährung 579.
 Gallisiren des Weins 524.
 Gallussäure 552.
 Garancine 631.
 Gautheriaöl 662.
 Gautherilen 662.
 Geigenharz 673.
 Geinsäure 694.
 Geistige Gährung 520.
 Geistige Getränke 189.
 Gelbholz 634.
 Gemischte Aether 78.
 — Typen 32.
 Genetische Reihen 52.
 Gepaarte Radicale 21.
 Gerben 556.
 Gerbstoffe 86. 550.
 Gerstenzucker 525.
 Gewürznelkenöl 659.
 Glaserkitt 418.
 Gliadin 615.
 Globulin 618.
 Glucinsäure 519.
 Glucose 518.
 Glucoside 86. 537.
 Gluten 619.
 Glyceramin 420.
 Glyceride 403.
 Glycerin 401.
 Glycerin-Phosphorsäure 42
 Glycerinsäure 421.
 Glycerin-Schwefelsäure 420
 Glyceryl 400.

Glycin 222.
 Glycozell 222.
 Glycol 388.
 Glycoläther, gemischte 341.
 Glycolamid 368.
 Glycolaminsäure 368.
 Glycole 386.
 Glycolid 367.
 Glycolsäure 223. 366.
 — Anhydrid 367.
 Glycolyl 366.
 Glycyrretin 548.
 Glycyrrhizin 548.
 Glykogen 514.
 Glykocholsäure 577.
 Glyoxal 384.
 Glyoxalsäure 388.
 Goldcyanid 478.
 — Kalium 475.
 Goldeyanür 478.
 Grüne Seife 418.
 Grünspan 218.
 Grundtypen 30.
 Guajacin 676.
 Guajacol 676.
 Guajacylsäure 676.
 Guajakharz 676.
 Guajakseife 418.
 Guanin 565.
 Guano 565.
 Guarana 601.
 Gummi 515.

— ammoniacum 677.
 — arabicum 515.
 — elasticum 678.
 — Euphorbium 677.
 — Galbanum 677.
 — Guttae 635. 677.
 Gummiharze 671.
 Gummilack 674.
 Gummi Myrrhae 677.
 — resinae 671.
 Gutta percha 679.

H.

Hämatein 631.
 Hämatin 649.
 Hämatoidin 650.
 Hämatoxystallin 618.
 Hämotoxylin 631.
 Halbaldehyde 334.
 Haloidäther 79.
 Haloidradicale 465.
 Hammelstalg 414.
 Hanföl 418.
 Harmalin 604.
 Harnfarbstoff 652.
 Harnige Säure 566.
 Harnsäure 571.
 Harnsaure Salze 572.

Harnstoff 355.
 — -Chlornatrium 356.
 — oxalsaurer 356.
 — -Quecksilberoxyd 356.
 — salpetersaurer 356.
 — -Silberoxyd 356.
 — Titrirung 357.

Harnstoffe, zusammengesetzte 361.

Harnzucker 518.
 Hartharze 671.
 Hartit 681.
 Harze 86. 670.
 Harzfirnisse 672.
 Harzseifen 671.
 Hausseife 417.
 Hefe 520. 625.
 Helenin 667.
 Helicin 539.
 Helicoïdin 539.
 Hemipinsäure 591.
 Heterologe Reihen 52.
 Hippursäure 312.
 Holz 508.
 Holzessig 208.
 Holzgeist 106.
 Homologe Reihen 51.
 Homologie 51.
 Honigstein 424.
 Honigsteinsäure 424.
 Hopfenöl 659.
 Hornstoff 621.
 Humin 694.
 Huminsäure 694.
 Humussäuren 694.
 Humussubstanzen 698.
 Hutzucker 527.
 Hydrargyräthyl 162.
 Hydrargyryllyl 272.
 Hydrargyromethyl 126.
 Hydrobenzamid 311.
 Hydrochinon 455. 546.
 Hydrocyanaldin 219.
 Hydrothiomellon 496.
 Hydrüre 81.
 Hyocholsäure 582.
 Hyoglykocholsäure 581.
 Hyoscyamin 598.
 Hyotaurocholsäure 582.
 Hypogäasäure 276.
 Hypogäyl 276.

I.

Idrialin 681.
 Idrialit 681.
 Imasatin 641.
 Imidbasen 75.
 Imide 65. 88.
 Indican 688.

Indigblau 636.
 Indigbraun 636.
 Indigcarmin 639.
 Indigtüpen 642.
 Indiglein 635.
 Indigo 635.
 Indigosäure 451.
 Indigotin 636.
 Indigroth 636.
 Indigschwefelsäure 688.
 Indigweiss 637.
 Inosinsäure 576.
 Inosit 530.
 Insolinsäure 288. 317.
 Inulin 518.
 Ipomsäure 397.
 Isäthionsäure 166.
 Isamid 641.
 Isatimid 641.
 Isatin 640.
 Isatinamid 641.
 Isatinaminsäure 641.
 Isatinsäure 641.
 Isatyd 641.
 Isocyanursäure 492.
 Isomerie 11.
 Isoweinsäure 438.
 Itaconsäure 461.

J.

Jalappenharz 676.
 Jalappenseife 418.
 Jalappin 544.
 Jalappinsäure 545.
 Jalappinol 545.
 Japancamphor 663.
 Jervin 599.
 Jod, Einwirkung auf organ. Verbindungen 59.
 Jodäthyl 152.
 Jodamyl 188.
 Jodbutyl 175.
 Jodchinin, schwefelsaures 593.
 Jodcyan 482.
 Jodmethyl 114.
 Jodoform 129.
 Judenpech 680.

K.

Käse 617.
 Käsestoff 615.
 Kaffee 602.
 Kaffeegerbsäure 555.
 Kajeputöl 662.
 Kakodyl 121.
 Kakodylchlorid 123.

- Kakodychlorür** 132.
Kakodyloxyd 122.
Kakodylsulfid 123.
Kakodylsulfür 123.
Kakodylsäure 123.
Kali, citronensaures 459.
 — cyansaures 479.
 — essigsäures 211.
 — fulminursaures 493.
 — harnsaures 573.
 — indigschwefelsaures 638.
 — oxalsaures, neutrales 380.
 — oxalsaures, saures 380.
 — oxalsaures, übersaures 381.
 — uroxansaures 573.
 — weinsaures, neutrales 486.
 — weinsaures, saures 436.
Kali-Ammoniak, weinsaures 487.
Kali-Natron, weinsaures 437.
Kaliumäthylat 153.
Kaliumferrocyanid 501.
Kaliumferrocyanür 498.
Kaliumgoldcyanür 473. 475.
Kaliummellanür 494.
Kaliumphenylat 284.
Kalk, äpfelsaurer 427.
 — bernsteinsaurer 390.
 — chinasaurer 455.
 — citronensaurer 459.
 — harnsaurer 573.
 — meconsaurer 463.
 — milchsaurer 370.
 — oxalsaurer 381.
 — weinsaurer 437.
Kalmusöl 662.
Kamillenöl 662.
Kammfett 414.
Kandiszucker 527.
Kapnomor 686.
Kautschuk 678.
 — vulkanisirter 678.
Kautschuköl 678.
Keratin 621.
Kermes 648.
Kerntheorie 49.
Ketone 82.
Kieselsäure-Aethyläther 147.
 — -Amyläther 180.
Kinogerbsäure 555.
Kirschlorbeeröl 508.
Klaunfett 415.
Kleber 618.
Kleesäure 878.
Kleesalz 380.
Kleister 510.
Knallquecksilber 478.
Knallsäure 477. 490.
Knallsilber 478.
Knoblauchöl 271.
Knochenleim 619.
Knorpelleim 621.
Kohlehydrate 85. 506.
Kohlenoxyd 853.
Kohlensäure 854.
Kohlensäure-Aethyläther 146.
 — -Amyläther 180.
 — -Butyläther 178.
Kokkelskörneröl 412.
Komensäure 462.
Korksäure 395.
Krapffarbstoffe 229.
Krausemünzöl 662.
Kreatin 561.
Kreatinin 562.
Kreosot 685.
Krokonsäure 443.
Krokonyl 443.
Krümelzucker 518.
Krystallin 618.
Kümmelöl 659. 662.
Kürbiskernöl 414.
Kupfercyanid 478.
Kupfercyanür 473.
Kupfercyanürcyanammonium 475.
Kupferoxyd, benzoësaures 304.
 — essigsäures, neutral. 213.
 — — basisches 213.
 — milchsäures 371.
Kumis 141. 580.
Kynurensäure 576.

L.

- Lack-Dye** 648.
Lacke 627.
Lackfarben 627.
Lackfirnisse 672.
Lack-Lack 648.
Lackmus 646.
Lackmustinctur 646.
Lactaminsäure 372.
Lactid 371.
Lactocaramel 528.
Lactose 529.
Lactucarium 682.
Lactuon 682.
Lactyl 368.
Lactylchlorür 372.
Lactylsäure 368.
Laurinsäure 253.
Lauron 254.
Laurostearinsäure 253.

- Lauryl** 253.
Laurylsäure 253.
Lavendelöl 662.
Leberthran 415.
Lecanoräther 648.
Lederfabrikation 556.
Legumin 617.
Leimzucker 222.
Leinöl 413.
Leinölrnisse 413.
Leiocome 517.
Lepargyl 396.
Lepargylsäure 396.
Lepidin 606.
Leucin 246.
Leucinsäure 375.
Leucolin 606.
Leucyl 375.
Lichenin 514.
Licht, Einwirkung desselben auf organische Verbindungen 66.
Limolin 560.
Links drehende Camphorsäure 665.
Lipinsäure 394.
Lipolyoxydhydrat 401.
Liqueure 140.
Liquor terr. foliat. Tartari 211.
Lithofellinsäure 582.
Lorbeeröl 411.
Lutidin 606.

M.

- Macisöl** 662.
Madiöl 414.
Magnesia, oxalsäure 381.
Maischprocess 512.
Majoranöl 662.
Malamid 429.
Malaminsäure 480.
Malanil 288. 481.
Malanilid 430.
Malamilsäure 482.
Malänsäure 482.
Malonsäure 388.
Malomyl 388.
Malyl 426.
Malylsäure 426.
Mandelöl 412.
Mandelsäure 646.
Mangostin 685.
Mannit 588.
Mannitan 588.
Mannitsäure 584.
Mannitschwefelsäure 584.
Mastix 675.

- Maulbeersteine 379.
 Meconin 590.
 Meconsäure 462.
 Meconsaure Salze 463.
 Meconyl 462.
 Medicinische Seife 417.
 Mehl 625.
 Mehratomige Radicale 38.
 Meisterwurzöl 659.
 Melam 495.
 Melamin 496.
 Melanin 652.
 Melanurensäure 495.
 Melasse 526.
 Melezitose 528.
 Melissinsäure 259.
 Melissa 259.
 Melissylalkohol 195.
 Melissylsäure 259.
 Melitose 528.
 Mellan 498.
 Mellankalium 494.
 Mellanmetalle 498.
 Mellansilber 494.
 Mellanwasserstoff 498.
 Mellithimid 425.
 Mellithsäure 424.
 Mellithyl 424.
 Mellon 498.
 Melyl 195.
 Menschenfett 414.
 Menthen 661.
 Menthenecamphor 661.
 Mercaptane 81.
 Mesaonsäure 461.
 Mesityl 227.
 Mesityloxyd 227.
 Mesoxalsäure 424.
 Mesoxalyl 424.
 Metaceton 519.
 Metalbumin 618.
 Metamerie 19.
 Metawinsäure 463.
 Methyl 105.
 Methyläther 108.
 Methyläthylamin 156.
 Methylalkohol 106.
 Methylamin 116.
 Methylanilin 287.
 Methylbisulfür 115.
 Methylcaproyl 187.
 Methylchlorür 118.
 Methylcitronensäure 459.
 Methylconiin 585.
 Methylconiumoxydhydrat 585.
 Methylcyanür 475.
 Methylthionsäure 111.
 Methylen 386.
 Methylenechlorür 387.
 Methylenejodür 387.
 Methylharnstoff 361.
 Methylkohlenensäure 111.
 Methylmercaptan 115.
 Methylmercaptid 115.
 Methyloxalsäure 382.
 Methyloxaminsäure 386.
 Methyloxyd 108.
 Methyloxyd, ameisen-saures 206.
 — benzo-saures 304.
 — borsäures 110.
 — buttersäures 204.
 — capronsäures 245.
 — citronensäures 459.
 — cyansäures 491.
 — essigsäures 214.
 — oxalsäures 382.
 — oxaminsäures 386.
 — salpetersäures 110.
 — schwefelsäures 109.
 — valeriansäures 240.
 Methyloxydhydrat 106.
 Methylphosphorige Säure 112.
 Methylphosphorsäuren 111.
 Methylsalicylsäure 446.
 Methylschwefelsäure 111.
 Methylschweifige Säure 111.
 Methylsulfür 114.
 Methyltrisulfür 115.
 Methyluramin 564.
 Methylurethan 364.
 Methylwasserstoff 115.
 Methylweinsäure 489.
 Middletonit 681.
 Milchsäure 368.
 Milchsäure-Anhydrid 371.
 Milchsäure-Gährung 521.
 Milchsäure Salze 370.
 Milchezucker 528.
 Mineraltheer 680.
 Mohnöl 413.
 Molekül 45.
 Molken 530.
 Monacetin 406.
 Monardaöl 661.
 Monobromessigsäure 224.
 Monobutyrin 406.
 Monochloressigsäure 224.
 Monolein 408.
 Monomethylphosphorsäure 111.
 Monophosphinit 407.
 Monostearin 408.
 Monovalerin 407.
 Moosstärke 514.
 Mordants 627.
 Moringersäure 554.
 Morinsäure 554.
 Morphin 588.
 Morphin, essigsäures 588.
 Morphin, salzsaures 588.
 — schwefelsäures 589.
 Moschus, künstlicher 680.
 Moscovade 526.
 Mucyl 443.
 Multiple Typen 51.
 Mundleim 620.
 Murexid 575.
 Muskatbutter 411.
 Mycose 528.
 Mykomeleinsäure 575.
 Myricyl 195.
 Myricylalkohol 195.
 Myricyloxydhydrat 195.
 Myristinsäure 254.
 Myriston 255.
 Myristyl 254.
 Myristylsäure 254.
 Myroxocarpin 670.
 N.
 Naphtalidin 691.
 Naphtidin 688.
 Naphtyl 690.
 Naphtylamin 691.
 Narcein 591.
 Narcogenin 591.
 Narcotin 589.
 Natron, citronensäures 459.
 — essigsäures 211.
 — glykocohlsäures 578.
 — harnsäures 578.
 Nelkenöl 661.
 Nelkensäure 661.
 Nicotin 586.
 Nitranelin 298.
 Nitribasen 75.
 Nitrile 65. 84.
 Nitrobenzid 294.7
 Nitrobenzo-säure 314.
 Nitrobenzol 292.
 Nitrobenzonitril 477.
 Nitrobittermandelöl 315.
 Nitrocholsäure 581.
 Nitrococussäure 648.
 Nitrocumarin 667.
 Nitrocumidin 299.
 Nitrocumol 298.
 Nitrocymol 300.
 Nitroferri-dayan 505.
 Nitroferri-dayannatrium 505.
 Nitroferri-dayanwasserstoff 505.
 Nitroglycerin 420.
 Nitromannit 535.
 Nitromesidin 227.
 Nitromethylcyanür 477.
 Nitropropionsäure 282.
 Nitroprussid 505.

Nitroprussidnatrium 505
 Nitroprussidwasserstoff 505.
 Nitrosalicylsäure 451.
 Nitrotoluidin 296.
 Nitrotoluylsäure 296.
 Nitrotoluylsäure 816.
 Nitrotyrosin 569.
 Nitroverbindungen 61.
 Nitroweinsäure 441.
 Nitroxylol 297.
 Nussöl 413.

O.

Obstessig 208.
 Obstwein 140.
 Ochsenalle 580.
 Oel der holländischen Chemiker 340.
 Oelsäure 277.
 Oelsaure Salze 278.
 Oelsüss 401.
 Oelzucker 655.
 Oenanthal 248.
 Oenanthaldehyd 248.
 Oenanthol 248.
 Oenanthyl 247.
 Oenanthylamid 249.
 Oenanthylen 352.
 Oenanthylenchlorür 358.
 Oenanthylsäure 247.
 Oenanthylsäure - Aethyläther 248.
 Oenanthylsäure - Anhydrid 248.
 Oenanthylsaure Salze 248.
 Oenanthylwasserstoff 248.
 Oleinsäure 277.
 Oleum Dippelii 604.
 — petrae 659.
 — Succini 680.
 Oleyl 277.
 Olibanum 675.
 Olinsäure 278.
 Olivil 559.
 Ononetin 547.
 Ononin 547.
 Onospin 547.
 Opianin 591.
 Opiansäure 590.
 Opianyl 590.
 Opium 587.
 Opodeldoc 418.
 Orcein 645.
 Orcein-Ammoniak 645.
 Orcin 644.
 Organische Basen 74.
 — Materien 1.
 — Radicale 14.
 — Säuren 71.
 — Verbindungen 1.

Orlean 636.
 Oroselin 558.
 Orosclon 568.
 Orseille 645.
 Orsellinsäure 643.
 Orsellinsäure - Aethyläther 643.
 Orsellinsäure 644.
 Oxalsäure 378.
 Oxalsäure-Aethyläther 382.
 — -Amyläther 382.
 — -Methyläther 382.
 Oxalsäure Salze 380.
 Oxalursäure 387.
 Oxalyl 377.
 Oxalylwasserstoff 384.
 Oxamäthan 386.
 Oxamethylan 386.
 Oxamid 385.
 Oxaminsäure 386.
 Oxaminsäure - Aethyläther 386.
 Oxaminsäure - Amyläther 386.
 — -Methyläther 386.
 Oxamylan 386.
 Oxanilid 288.
 Oxybenzoäure 312.
 Oxynaphtyl 690.
 Oxypheensäure 554.
 Oxypikrinsäure 554.
 Oxypyrolsäure 397.
 Ozokerit 681.

P.

Palmitinsäure 255.
 Palmitinsäure - Aethyläther 193. 256.
 Palmiton 257.
 Palmityl 255.
 Palmitylaldehyd 256.
 Palmitylsäure 255.
 Palmitylwasserstoff 256.
 Palmöl 411.
 Palmölseife 417.
 Palmwachs 265.
 Panaquilon 548.
 Papaverin 591.
 Papier 508.
 Parabansäure 387.
 Paracamphorsäure 665.
 Paraffin 686.
 Paraguay-Thee 602.
 Paralbumin 613.
 Paramid 425.
 Paramylon 514.
 Parasynthonin 615.
 Paraweinsäure 441.
 Parfums 655.
 Paridin 560.
 Parvolin 606.
 Pear-oil 216.
 Pech, burgundisches 678.
 Pectinstoffe 532.
 Pectolactinsäure 529.
 Pelargon 251.
 Pelargonsäure 250.
 Pelargonsäure-Anhydrid 251.
 Pelargyl 250.
 Pelargylchlorür 251.
 Pelargylen 353.
 Pelargylsäure 250.
 Pepsin 626.
 Peptone 523.
 Persio 645.
 Persulfocyan 496.
 Persulfocyanensäure 490.
 Perubalsam 678.
 Petersilienöl 659.
 Petinin 175.
 Peucedanin 559.
 Pfefferminzöl 661.
 Pfefferöl 659.
 Pfeilgift 557.
 Pärsichblättersöl 308.
 Pflanzencasein 617.
 Pflanzenfette 411.
 Pflanzenfibrin 615.
 Pflanzenleim 615.
 Pflanzenschleim 517.
 Pflanzenzellstoff 507.
 Pfaster 415. 418.
 Phaseomannit 580.
 Phenamylol 285.
 Phenetol 285.
 Phenol 283.
 Phenyl 288.
 Phenyläther 284.
 Phenyläthyläther 285.
 Phenylalkohol 288.
 Phenylamin 286.
 Phenylaminäther 285.
 Phenylchlorür 285.
 Phenylcyanür 477.
 Phenylharnstoff 361.
 Phenylmethyläther 284.
 Phenylloxid 284.
 Phenylloxid, benzoësäures -304.
 Phenylloxid, phosphorsaures 285.
 Phenyloxydhydrat 284.
 Phenylsäure 288.
 Phenylschwefelsäure 285.
 Phenylwasserstoff 285.
 Phyllygenin 544.
 Phillyrin 544.
 Phloretin 541.
 Phloretinsäure 542.
 Phloridzein 541.
 Phloridzin 541.

Phloroglucin 542.
 Phönizinschwefelsäure 639.
 Phosgengas 354.
 Phosphäthylumoxydhydrat 158.
 Phosphomethylumoxydhydrat 120.
 Phosphorchlorid, Einwirkung auf organ. Verbindungen 63.
 Phosphoroxchlorid, Einwirkung auf organ. Verbindungen 63.
 Phosphorsäure, Einwirkung auf organ. Verbindungen 63.
 Phosphorsäure - Aethyläther 148.
 Phosphorsäure - Phenyläther 285.
 Photogen 693.
 Phtalaminsäure 693.
 Phtalimid 693.
 Phtalsäure 692.
 Phtalsäure-Anhydrid 693.
 Phtalyl 690.
 Physalin 560.
 Picolin 605.
 Pigment, schwarzes 652.
 Pikrinsäure 290.
 Pikroerythrin 643.
 Pikrotoxin 559.
 Pimarsäure 678.
 Pimelinsäure 395.
 Pimelyl 395.
 Pine-apple-oil 235.
 Piney-Talg 412.
 Pinhoenöl 414.
 Pininsäure 678.
 Pinipikrin 560.
 Pinit 536.
 Piperidin 606.
 Piperin 603.
 Platinocyan 503.
 Platinocyanbaryum 505.
 Platinocyankalium 504.
 Platinocyanmagnesium 504.
 Platinocyanmetalle 504.
 Platinocyanwasserstoff 504.
 Polymerie 11.
 Pomeranzenblüthenöl 662.
 Pomeranzenöl 658.
 Populin 540.
 Porphyroxin 591.
 Propion 231.
 Propionamidosäure 231.
 Propionitril 476.
 Propionon 231.
 Propionsäure 228.
 Propionsäure - Aethyläther 229.
 Propionsäure - Amyläther 280.
 Propionsäure - Anhydrid 280.

Propionsäure Salze 229.
 Propionyl 228.
 Propionylamid 261.
 Propionylchlorür 281.
 Propionylsäure 228.
 Propionylwasserstoff 230.
 Propyl 169.
 Propylal 230.
 Propylalkohol 169.
 Propylaldehyd 230.
 Propylamin 170.
 Propylcyanür 476.
 Propylen 345.
 Propylenäther 346.
 Propylenalkohol 345.
 Propylenbromür 347.
 Propylenchlorür 347.
 Propylenjodür 347.
 Propylenoxyd 346.
 Propylenoxydhydrat 345.
 Propylglycol 345.
 Propylschwefelsäure 170.
 Proteinstoffe 607.
 Pseudosulfocyan 496.
 Pürpursäure 576.
 Purrée 633.
 Pyin 623.
 Pyridin 605.
 Pyridinbasen 604.
 Pyrogallussäure 558.
 Pyroguajacin 676.
 Pyrokomensäure 462.
 Pyromorinsäure 554.
 Pyrophosphorsäure - Aethyläther 148.
 Pyrrholbasen 620.
 Pyroschleimsäure 444.
 Pyrotartranil 288.
 Pyrotartrimid 394.
 Pyrotartryl 398.
 Pyrotartrylsäure 398.
 Pyrotartrylsäure - Anhydrid 394.
 Pyroterebinsäure 657.
 Pyrotraubensäure 442.
 Pyroxylin 508.

Q.

Quassiin 560.
 Quecksilberäthyl 162.
 Quecksilberallyl 272.
 Quecksilbercyanid 472.
 Quecksilbermercaptid 155.
 Quecksilbermethyl 126.
 Quecksilberoxydharbstoff 564.
 Quellsäure 694.
 Quellsatzsäure 694.
 Quercetin 543.
 Quercit 536.

Quercitrin 543.
 Quercitron 634.

R.

Radicale 71.
 Radicale, gepaarte 21.
 Radicaltheorie 14.
 Kapsöl 412.
 Rautenöl 252. 661.
 Rhodalin 363. 488.
 Rhodan 482.
 Rhodanalyl 484.
 Rhodanmetalle 483.
 Rhodanwasserstoff 482.
 Rhodeoretin 544.
 Rhodeoretinsäure 544.
 Rhodizonsäure 443.
 Ricinölsäure 279.
 Ricinusöl 414.
 Rindstalg 414.
 Roccellinin 644.
 Römisch-Kamillenöl 661.
 Römisch-Kümmelöl 319. 660.
 Rohrzucker 525.
 Rohrzucker 526.
 Rosenöl 659.
 Rosmarinöl 662.
 Rothe Dinte 648.
 Rottlerfarbstoffe 633.
 Rottlerin 633.
 Rubian 548.
 Rubierythrinaäure 548.
 Rübel 412.
 Rutinsäure 543.

S.

Saccharate 519. 526.
 Saccharimetrie 523.
 Sadebaumöl 682.
 Sächsisch-Blaufärberei 647.
 Säuren, organische 71.
 — einbasische 72.
 — mehrbasische 72.
 Säureradiale 18. 71.
 Safflor 632.
 Safforgelb 632.
 Sago 512.
 Salbeiöl 662.
 Salicin 537.
 Salicyl 444.
 Salicylaminsäure 449.
 Salicylige Säure 447.
 Salicylignsaure Salze 448.
 Salicylimid 449.
 Salicylsäure 444.
 Salicylsäure - Anhydrid 447.
 Salicylsäure - Methyläther 446.
 Salicylsäure - Methyläthyläther 446.

- Salicylsäure Salze 445.
 Salicylursäure 450.
 Saligenin 588.
 Saliretin 539.
 Salpetersäure, Einwirkung auf organ. Verbindungen 60.
 Salpetersäure - Aethyläther 145.
 Salpetersäure-Amyläther 179.
 — -Butyläther 174.
 — -Capryläther 190.
 — -Methyläther 110.
 Salpétrige Säure, Einwirkung auf organ. Verbindungen 61.
 Salpétrigsäure - Aethyläther 146.
 Salpétrigsäure - Amyläther 179.
 Salzäther, leichter 157.
 Salzsäure-Campholäther 666.
 Sandarac 675.
 Sandelholz 682.
 Santalin 682.
 Santonin 560.
 Saponin 547.
 Sarkin 564.
 Sarkosin 568.
 Sassafrasöl 662.
 Sauerkleesäure 878.
 Sauerkleesalz 880.
 Scammonium 676.
 Scheererit 681.
 Schellack 614.
 Schiessbaumwolle 508.
 Schiffsapoch 687.
 Schleimharze 671.
 Schleimige Gährung 521.
 Schleimsäure 448.
 Schleimstoff 628.
 Schmierseifen 417.
 Schnellessig 210.
 Schwefeläthyl 154.
 Schwefelallyl 452.
 Schwefelamyl 183.
 Schwefelcapryl 190.
 Schwefelcetyl 198.
 Schwefelcyan 482.
 Schwefelcyanäthyl 484.
 Schwefelcyanallyl 452.
 Schwefelcyanammonium 483.
 Schwefelcyanamyl 484.
 Schwefelcyanalkalium 488.
 Schwefelcyanmetalle 488.
 Schwefelcyanmethyl 484.
 Schwefelcyanatrium 483.
 Schwefelcyanwasserstoff 482.
 Schwefelkohlenstoff 855.
 Schwefelmethyl 114.
 Schwefelsäure, Einwirkung auf organische Verbindungen 61.
 Schwefelsäure - Aethyläther 145.
 — -Methyläther 109.
 Schwefelwasserstoff, Einwirkung auf organische Verbindungen 63.
 Schweineschmalz 414.
 Schweinsfurtergrün 214.
 Scleretinit 681.
 Scoparin 560.
 Scyllit 581.
 Sebacyl 896.
 Sebacylsäure 896.
 Sebamid 897.
 Sebaminsäure 897.
 Secundäre Radicale 19.
 Seifen 415.
 Seignettesalz 487.
 Selenaldin 219.
 Selenocyanallyl 487.
 Selenocycansäure 487.
 Semioxalsäure 388.
 Senegin 547.
 Senföl, ätherisches 418. 484.
 Siedepunktregelmissigkeiten organischer Verbindungen 53.
 Siegelack 674.
 Silberoxyd, benzoësaures 804.
 — buttersaures 284.
 — essigsäures 214.
 — -Harnstoff 357.
 — meconsaures 468.
 — oxalsäures 881.
 — valeriansaures 240.
 Sinapolin 868.
 Sinnamin 487.
 Smilacin 560.
 Sorbinsäure 582.
 Sorbit 531.
 Solanidin 547.
 Solanin 547.
 Spartein 586.
 Sperma Ceti 264.
 Spiraeaöl 448. 662.
 Spirige Säure 447.
 Spirsäure 444.
 Spiritus acetico-aethereus 215.
 — formicarum 205.
 — Mindereri 212.
 Spongin 622.
 Springkörneröl 414.
 Stärke 510.
 Stärkegummi 516.
 Stärkemehl 510.
 Stärke syrup 523.
 Stärke zucker 818.
 Stannmethyl 126.
 Stearin 407.
 Stearinkerzen 258.
 Stearinsäure 257.
 Stearinsäure - Campholäther 666.
 — -Cholesterinäther 683.
 Stearinsäure Salze 257.
 Stearophansäure 258.
 Stearoptene 654.
 Stearyl 257.
 Stearylsäure 257.
 Steinkohlentheer 687.
 Steinkohlentheeröl 687.
 Steinöl 659.
 Stibäthyl 161.
 Stibäthylumoxydhydrat 161.
 Stibmethyl 124.
 Stibmethylumchlorür 125.
 Stibmethylumjodür 125.
 Stibmethylumoxydhydrat 125.
 Stibmethylumoxydsalze 125.
 Stibmethylum sulfür 125.
 Stinkasant 677.
 Storax 678.
 Strontian, oxalsaurer 881.
 Strychnin 595.
 — essigsäures 596.
 — salpetersäures 596.
 — salzsäures 596.
 — schwefelsäures 596.
 Styphninsäure 554. 634.
 Styracin 828.
 Styrol 827. 6.
 Styron 822.
 Styryl 822.
 Styrylalkohol 822.
 Suberamid 896.
 Suberaminsäure 592.
 Suberinsäure 896.
 Suberyl 895.
 Substantive Farben 627.
 Substitutionstheorie 19.
 Succinamid 891.
 Succinaminsäure 392.
 Succinamil 288.
 Succinaniid 288.
 Succinimid 892.
 Succinin 409.
 Succinyl 888.
 Succinylchlorür 891.
 Suecinylsäure 888.
 Sulfäther 80.
 Sulfaldehyd 221.
 Sulfatätyd 641.
 Sulfobenzamid 477.
 Sulfobenzid 294.
 Sulfobenzoësäure 815.
 Sulfobenzoëylwasserstoff 810.
 Sulfobittermandelöl 810.
 Sulfocarbaminsäure 364.
 Sulfocarbonsulfosäure 855.
 Sulfocarbonsulfid 855.
 Sulfocumolsäure 299.

Sulfocymolsäure 300.
 Sulfoessigsäure 226.
 Sulfhydrochinon 456.
 Sulfokakodylsäure 128.
 Sulfokohlensäure 355.
 Sulfomellonwasserstoff 496.
 Sulfonaphtalinsäure 691.
 Sulfophenylsäure 298.
 Sulfosalicylsäure 462.
 Sulfosinapinsäure 486.
 Sulfothymolsäure 661.
 Sulfotoluolsäure 296.
 Sulfoxyloisäure 298.
 Sylvinsäure 673.
 Synaptas 624.
 Syntonin 614.
 Syrup 527.

T.

Talgsäure 257.
 Tannin 550.
 Tapioca 512.
 Tartarus ammoniatus 487.
 — boraxatus 489.
 — ferratus 438.
 — natronatus 437.
 — stibiatus 438.
 — tartarisatus 486.
 Tartramid 440.
 Tartraminsäure 440.
 Tartranil 288. 441.
 Tartranilid 288. 480.
 Tartronsäure 441.
 Tartryl 432.
 Tartrylsäure 483. 440.
 Taurin 167.
 Taurocholsäure 579.
 Telluräthyl 162.
 Templinöl 658.
 Terbene 656.
 Terebilen 657.
 Terebinsäure 657.
 Terebintilsäure 658.
 Terpentin 672.
 Terpentinöl 656.
 — salzsaures 657.
 Terpentinölfirnisse 672.
 Terpin 657.
 Terpinöl 657.
 Tetraäthylumoxyhydrat 157.
 Tetralliumoxyhydrat 272.
 Tetrallylarsenium 272.
 Tetramethylumoxyhydrat 118.
 Thebaïn 591.
 Thee 601.
 Theer 685.
 Theeröl 687.
 Thein 600.

Theobromin 608.
 Thiaccetsäure 221.
 Thiaccetsäure-Aethyläther 221.
 Thiaccetsäure-Anhydrid 221.
 Thialdin 218.
 Thierfette 414.
 Thiobenzaldin 810.
 Thiobutyrylsäure 287.
 Thiocyanallylsäure 486.
 Thiocyanensäure 482.
 Thiofurfural 669.
 Thionaphtalinsäure 691.
 Thionursäure 567.
 Thiosinnamin 363. 488.
 Thomaszucker 527.
 Thymianöl 661.
 Thymol 661.
 Thymon 661.
 Thymoyl 661.
 Tolen 678.
 Toluaminsäure 816.
 Tolubalsam 673.
 Toluidin 296.
 Tolunitril 477.
 Toluol 295.
 Tolnursäure 316.
 Toluy 316.
 Toluylsäure 816.
 Tonkabohnen 667.
 Tragantgummi 517.
 Traubensäure 441.
 Traubenzucker 518.
 Trehalose 527.
 Triacetin 406.
 Triäthylamin 156.
 Triäthylarsin 160.
 Triäthylphosphin 158.
 Triäthylstibin 161.
 Triallylamin 272.
 Tributyrin 406.
 Tricaproylamin 188.
 Tricetylamin 194.
 Trichloraldehyd 225.
 Trichloressigsäure 224.
 Trichlormethylthionsäure 112.
 Tricyan 490.
 Tricyanchlorür 492.
 Tricyansäure 491.
 Trimethylamin 117.
 Trimethylphosphin 119.
 Trimethylstibin 124.
 Trinitroresylsäure 687.
 Trinitromesitylöl 227.
 Trinitrophenylsäure 290.
 Trinitrothymolsäure 661.
 Triolein 408.
 Tripalmitin 407.
 Tristearin 407.
 Tritylalkohol 169.
 Trivalerin 407.

Turnbull's-Blau 502.
 Typentheorie 24.
 Tyrosin 569.
 Tyrosinschwefelsäure 569.

U.

Ulm 694.
 Ulminsäure 694.
 Upasgift 557.
 Upas Tienté 595.
 Uramil 569. 585.
 Ureerythrin 652.
 Urethan 365.
 Uroglaucin 652.
 Urohämatin 652.
 Urokyanin 578.
 Uroxansäure 652.
 Usninsäure 645.

V.

Valeral 241.
 Valeraldehyd 241.
 Valeralkin 241.
 Valeramid 242.
 Valeramidsäure 242.
 Valeranilid 238.
 Valeriansäure 288.
 Valeriansäure-Amyläther 240.
 Valeriansäure-Anhydrid 241.
 Valeriansäure Salze 287.
 Valeron 242.
 Valeronitril 476.
 Valeryl 238.
 Valerylchlorür 242.
 Valerylsäure 238.
 Valerylwasserstoff 241.
 Veratrin 599.
 Verseifung 416.
 Verwesung 67.
 Viridinsäure 558.
 Vittelin 616.
 Volumenverhältnisse organischer Verbindungen 58.

W.

Wachholderöl 658.
 Wacharten 264.
 Wachs, chinesisches 265.
 Wärme, Einwirkung auf organische Verbindungen 65.
 Waldwolle 508.
 Wallrath 264.
 Wau 635.
 Weichharze 671.
 Wein 139.
 Weissig 208.
 Weingeist 131.

Weingeistfrüsse 672.
 Weinsäure 433.
 Weinsäure-Aethyläther 439.
 Weinsäure-Aethylkalium 439.
 Weinsäure-Methyläther 439.
 Weinsäure-Methylkalium 439.
 Weinsäure-Anhydrid 440.
 Weinsäure Salze 424.
 Weinstein 486.
 Wermuthöl 662.
 Wintergrünöl 446. 662.
 Wismuthäthyl 162.
 Wurmsamenöl 662.

X.

Xanthicozyd 566.
 Xanthin 566.

Xanthogensäure 150.
 Xanthoproteinsäure 609.
 Xanthorhoesharz 676.
 Xyloidin 510. 513.
 Xylidin 297.
 Xylol 297.
 Xyloretin 681.
 Xylol 297.
 Xylolamin 297.
 Xylolwasserstoff 297.

Z.

Ziegelthee 602. •
 Zimmtalkohol 322.
 Zimmtöl 324. 660.

Zimmtsäure 323.
 Zimmtsäure-Anhydrid 324.
 Zimmtsäure-Zimmtäther 323.
 Zinkäthyl 163.
 Zinkamyl 186.
 Zinkmethyl 127.
 Zinkoxyd, milchsäures 370.
 — valeriansäures 240.
 Zucker 518.
 Zuckerproben 519.
 Zuckerrohrwachs 265.
 Zuckersäure 444.
 Zuckerschwefelsäure 519.



