

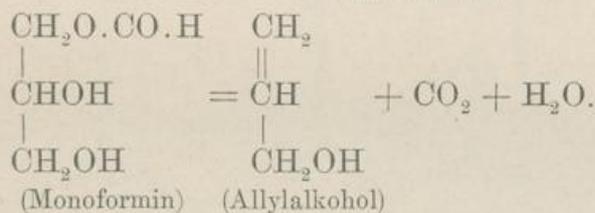
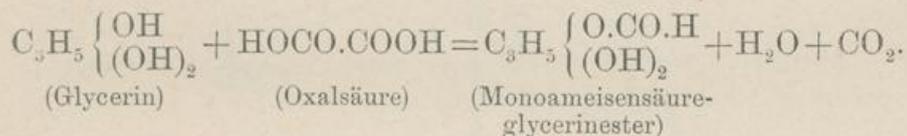
Ammoniak Oxamid und Alkohol, mit trockenem Ammoniakgas Oxamidsäureäthylester,  $\text{NH}_2\text{CO}.\text{COOC}_2\text{H}_5$  (Oxamäthan).

Das Oxamid ist ein erst in 2700 Teilen Wasser von  $7,3^\circ$  lösliches Krystallpulver. Beim Erhitzen sublimiert es zum Teil unzersetzt, ein anderer Teil zerfällt in (giftiges!) Cyan und Wasser. Beim Kochen mit wässrigem Ammoniak geht es als oxamidsaures Ammon,  $\text{NH}_2\text{CO}.\text{COONH}_4$ , in Lösung.

**20. Allylalkohol:**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = \text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2\text{OH}$ ,  
*1,3-Propenol.*

*Litteratur:* Tollens, Henninger, Ann. (1870) 156,134, 142; Münder, Tollens, Ann. (1873) 167,222; Bigot, Ann. chim. phys. (1891) [6] 22,464.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

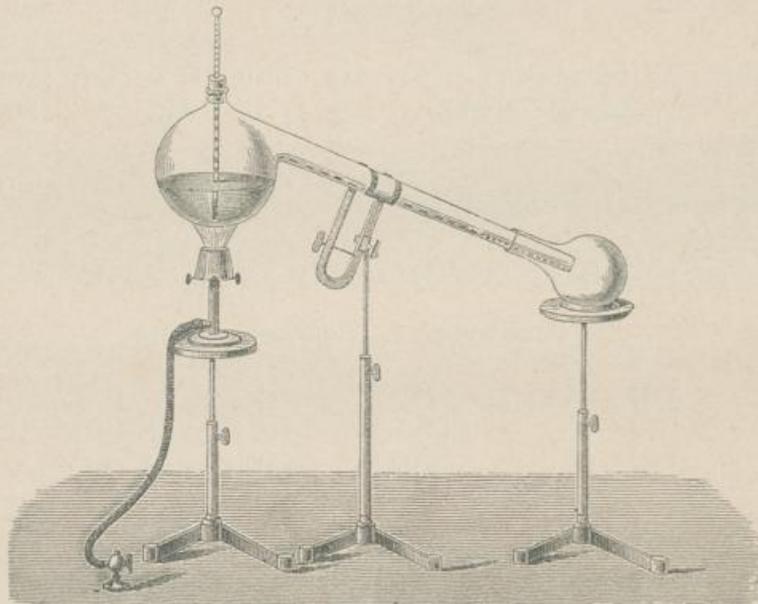
*200 g Glycerin,*  
*50 + 30 + 10 g krystallisierte Oxalsäure,*  
*0,25 g Salmiak.*

In einer tubulierten Retorte (Fig. 18) von etwa  $\frac{3}{4}$  Liter Inhalt erhitzt man — im Digestorium — ein Gemisch von 200 g käuflichem Glycerin und 50 g käuflicher, gepulverter Oxalsäure. Da letztere fast stets etwas Alkali enthält, welches die Reaktion stört, fügt man der Mischung noch etwa  $\frac{1}{4}$  g Salmiak hinzu, wodurch das Alkali in unschäd-

liches Chloralkali übergeführt wird. — Bei starkem Aschengehalt der verwendeten Oxalsäure ist der Salmiakzusatz zu erhöhen.

Aus dem erhitzten Gemisch entwickelt sich zuerst lebhaft Kohlendioxyd, und das durch den Tubulus der Retorte in die Flüssigkeit eintauchende Thermometer hält sich längere Zeit unterhalb  $130^{\circ}$ . Bei dem dann folgenden langsamen Steigen des Quecksilbers wird die Gasentwicklung schwächer und hört zuweilen (bei etwa  $180^{\circ}$ ) ganz auf. Wenn die

Fig. 18.



Temperatur des Retorteninhaltes auf  $195^{\circ}$  gestiegen ist, wechselt man die Vorlage, welche wässrige Ameisensäure enthält. (Durch Kochen mit Bleioxyd oder Bleicarbonat lässt sich dieselbe in schön krystallisierendes Bleiformiat überführen; vergl. S. 64.) Bei  $200$ — $210^{\circ}$  belebt sich die Gasentwicklung von neuem; im Retortenhalse rinnen farblose, ölige Streifen herunter, und man bemerkt einen stechenden, heftig reizenden Geruch. Man erhitzt nun sehr langsam weiter, so dass das Thermometer längere Zeit auf  $220$ — $230^{\circ}$  zeigt und

erst später auf  $240^{\circ}$  kommt, worauf man die Destillation unterbricht.

In der Retorte bleibt überschüssig angewandtes Glycerin zurück, das zu neuen Destillationen mit stets verringerten Mengen (erst 30, dann 10 g) Oxalsäure dient, bis sich der jedesmal bleibende Rückstand zu sehr vermindert oder zu stark bräunt und verdickt. Bei der zweiten und den folgenden Destillationen lässt man die Temperatur bis auf  $260^{\circ}$  steigen.

Die über  $195^{\circ}$  übergegangenen, gesammelten Destillate sind gelblich gefärbt und enthalten neben Allylalkohol noch Wasser, etwas Ameisensäureallylester, Glycerin und Acrolein. Durch erneute Destillation (immer im Digestorium) gewinnt man daraus allen Allylalkohol mit wenig Ameisensäure und dem vorhandenen Acrolein. Man destilliert, bis sich in einer Probe des zuletzt Uebergegangenen mit festem Kaliumcarbonat keine gelbe Oelschicht mehr abscheidet. Dies tritt meistens bei  $105^{\circ}$  ein. Aus dem stechend riechenden und die Schleimhäute stark reizenden Destillat wird der rohe Alkohol mit festem Kaliumcarbonat ausgesalzen, die obere Oelschicht abgehoben und mit 5—10 Prozent gepulvertem Aetzkali versetzt, mit welchem sie etwa 24 Stunden unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen oder kürzere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gelinde erwärmt wird. Dabei verliert der Alkohol den Geruch nach Acrolein vollständig und bräunt sich gleichzeitig stark. Falls sich eine dicke, alkalische Flüssigkeit abgeschieden hat, trennt man sie vom Alkohol, destilliert diesen im Oelbade vorsichtig ab, bis die Temperatur des Bades auf  $130^{\circ}$  gestiegen ist, und entwässert ihn noch einmal mit geglühter Pottasche. Unterwirft man ihn jetzt der Destillation, so geht die Hauptmenge von  $92-94^{\circ}$  über; doch steigt das Thermometer allmählich auf  $100^{\circ}$ , da das Aetzkali nicht im stande ist, alles Wasser an sich zu ziehen.

Um dieses Wasser zu entfernen, bringt man den so gereinigten Allylalkohol noch mit wasserfreiem Baryt zusammen; dieser verwandelt sich in ein weisses Pulver, und der nach

einigen Tagen abdestillierte Alkohol geht jetzt bei der Rektifikation innerhalb einiger Grade zwischen 91–96° über. —

90 g Oxalsäure, die in 3 Portionen zu 50, 30 und 10 g dem jedesmal bleibenden Glycerin hinzugesetzt werden, geben etwa 18,5 g über Kaliumcarbonat getrockneten Allylalkohol, bzw. 13,3 g nach der Behandlung mit Baryt.

Eigenschaften:

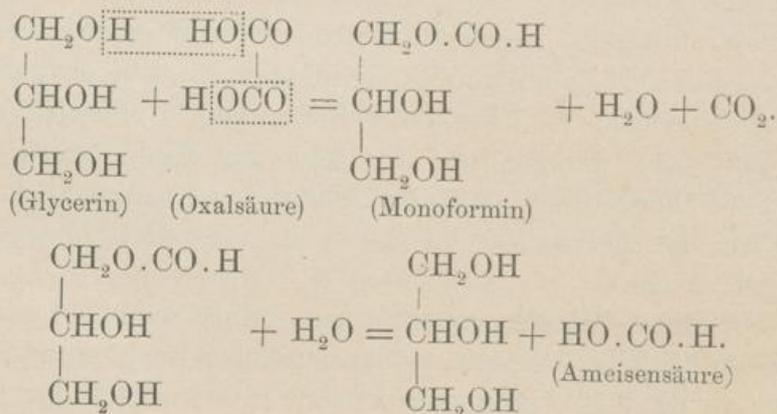
Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 96,6°. Spez. Gew. 0,8573 bei 15°. Stark hygroskopisch, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Addiert Brom; wird daher Brom, in Kaliumbromidlösung gelöst, zu einer verdünnten, wässrigen Allylalkohollösung hinzugesetzt, so wird die Bromlösung so lange entfärbt, bis der Allylalkohol vollständig in sein Dibromid,  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}_2\text{OH}$ , übergeführt ist. Eine Oxydation (zu Acrolein) findet unter diesen Umständen nicht statt.

21. Ameisensäure:  $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{H}.\text{COOH}$ ,

*Methansäure.*

*Litteratur:* Berthelot, Ann. chim. phys. (1856) [3] 46,477; Lorin, Jahresb. f. 1865, 297, f. 1870, 644, f. 1873, 526, 540, f. 1875, 504, f. 1876, 513, f. 1881, 665, f. 1882, 820.

Chemischer Vorgang:



Der zuerst entstehende Monoameisensäureester <sup>1)</sup> des Glycerins wird beim Zugeben neuer Mengen von Oxalsäure zu Glycerin und Ameisensäure verseift, entweder durch das Krystallwasser der Oxalsäure oder — bei Anwendung entwässerter Oxalsäure — durch Wasser, welches von einem teilweisen Zerfall derselben herrührt. — Das zurückgebildete Glycerin wirkt auf die neu hinzugesetzte Menge Oxalsäure, und so wiederholt sich kontinuierlich die Reaktionsfolge.

Darstellung:

*50 g entwässertes Glycerin,  
5 × 50 g krystallisierte Oxalsäure.*

In einer tubulierten, etwa  $\frac{1}{4}$  Liter fassenden Retorte, die mit absteigendem Liebig'schen Kühler und Vorlage verbunden ist, erhitzt man im Wasser- oder Kochsalzbade 50 g käufliche krystallisierte Oxalsäure mit 50 g entwässertem Glycerin <sup>2)</sup>, während ein luftdicht durch den Tubulusstopfen geführtes Thermometer in das Gemisch taucht. Bei 75° beginnt die Reaktion, bei 90° ist sie in vollem Gange. Es entweicht Kohlendioxyd, und eine kleine Menge stark verdünnter Ameisensäure destilliert über. Lässt die Gasentwicklung in dem erhitzten Retorteninhalte nach, so hebt man ihn aus dem Bade, lässt ihn auf etwa 45° erkalten, setzt abermals 50 g Oxalsäure hinzu und erhitzt im Kochsalzbade wie zuvor. Die jetzt in grösserer Menge übergehende Ameisensäure fängt man in einer anderen Vorlage auf. Nach dem nächsten Zusatz von Oxalsäure ist die überdestillierende Ameisensäure noch konzentrierter und erreicht schliesslich den konstanten Gehalt von etwa 55 Prozent, was durch Titration festzustellen ist. Man trage im ganzen mindestens 5 × 50 g Oxalsäure

---

<sup>1)</sup> Nach v. Romburgh entsteht nicht Mono- sondern Diformin als Zwischenprodukt.

<sup>2)</sup> Das Entwässern des Glycerins geschieht, indem man es in einer Porzellanschale auf dem Sandbade so lange erhitzt, bis ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer auf 175—180° gestiegen ist.

in dieselbe Menge Glycerin ein. — Verwendet man statt der krystallisierten die entwässerte Oxalsäure (je 40 g), so erhält man schliesslich als Destillat eine etwa 90prozentige Säure.

Zur Abscheidung der im Destillationsrückstand als Ameisensäureglycerinester (Formin) enthaltenen Ameisensäure wird der Retorteninhalt in eine grössere Retorte übergeführt, mit ungefähr  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser verdünnt und so lange unter Ersetzung des verdampfenden Wassers destilliert, bis das wasserklare Destillat nur schwach sauer reagiert. Durch Titration ermittle man, um die Gesamtausbeute feststellen zu können, den Prozentgehalt der so erhaltenen, sehr verdünnten Ameisensäure. Sie nach dem unten beschriebenen Verfahren in wasserfreie Säure überzuführen, ist nicht lohnend. Dagegen kann man sie zur Darstellung des Bleisalzes benutzen, indem man sie in der Hitze mit überschüssigem Bleicarbonat neutralisiert und die heiss filtrierte Lösung eindampft. Beim Erkalten der genügend konzentrierten Lösung erhält man Bleiformiat in weissen, langen Nadeln. Der Anfänger verwende das selbst dargestellte Präparat zur Ausführung einer quantitativen Bleibestimmung. (Langsames Abrauchen einer Probe des Bleisalzes mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure im Porzellantiegel.)

Wasserfreie Ameisensäure. Will man die erhaltene Ameisensäure (fast) wasserfrei machen, so wird sie zunächst durch wiederholte Fraktionierung, bei der man die zuerst übergehende schwächere Säure beseitigt, konzentriert, bis man eine bei etwa  $107^{\circ}$  (unter 760 mm) siedende Säure erhält, welche ungefähr 77prozentig ist. In dieser Säure löst man dann etwas mehr entwässerter Oxalsäure unter Erwärmen auf, als nötig ist, um alles Wasser der Ameisensäurelösung als Krystallwasser an die Oxalsäure ( $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ ) zu binden. Beim Erkalten im verkorkten Kolben krystallisiert die wasserhaltige Oxalsäure aus; die als Mutterlauge hinterbleibende Ameisensäure wird abgegossen und durch Destillation fast wasserfrei erhalten.

## Eigenschaften:

Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Siedepunkt  $101^{\circ}$ , spez. Gew. 1,2256 bei  $15^{\circ}$ . Erstarrt unter  $0^{\circ}$  zu farblosen Krystallen, welche bei  $+8,6^{\circ}$  schmelzen. Mischbar mit Wasser und Alkohol. Der Dampf der wasserfreien Säure ist brennbar. Sie ätzt die Haut sehr stark unter Blasenbildung.

Zerfällt beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Wasser. Reduziert Silbernitratlösung in der Wärme unter Abscheidung eines grauen, pulverigen Silberniederschlags.

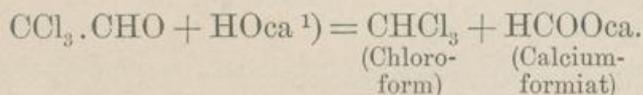
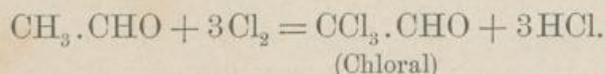
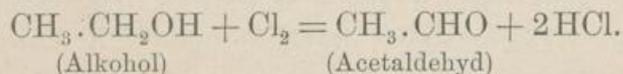
Kocht man eine wässrige Lösung von Mercurichlorid (Sublimat) unter Zusatz von Ameisensäure, so scheidet sich schwerlösliches Mercurochlorid (Calomel) als weisser Niederschlag ab.

**22. Chloroform:  $\text{CHCl}_3$ ,***Trichlormethan.*

*Litteratur:* Liebig, Pogg. Ann. (1831) **23**,444; Soubeiran, Ann. chim. phys. (1831) [2] **48**,131; Belohoubek, Ann. (1873) **165**,349; Goldberg, J. pr. Ch., N. F. (1881) **24**,114; Techn. Jahresb. f. 1886, 427.

## Chemischer Vorgang:

Zur Erklärung der Chloroformbildung kann man annehmen, dass der Chlorkalk,  $\text{Ca} \begin{matrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ , wie seine Komponenten, Chlor und Kalk, wirkt und der Prozess folgende Phasen durchläuft:



<sup>1)</sup> Mit den klein geschriebenen Symbolen der Elemente bezeichnet man oft die Aequivalentgewichte derselben, also ca =  $\frac{1}{2}$  Ca, zn =  $\frac{1}{2}$  Zn.

## Darstellung:

30 g Alkohol,  
550 g Chlorkalk,  
1100 ccm Wasser.

In einen etwa 3 Liter fassenden Rundkolben bringt man 550 g Chlorkalk, 1100 ccm Wasser und 30 g Alkohol (spez. Gew. 0,815), schüttelt das breiige Gemisch gut durcheinander, verbindet den Kolben mit einem langen absteigenden Liebig'schen Kühler und leitet die Reaktion durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Drahtnetze ein. Sobald die Einwirkung (bei etwa 80°) beginnt, entfernt man die Flamme. Ohne weitere Wärmezufuhr destilliert alles Chloroform in die Vorlage über. Das Destillat besteht aus zwei Schichten, einer unteren von Chloroform und einer oberen wässrigen, in welcher etwas Alkohol und Chloroform gelöst ist. Zur Abscheidung des gelösten Chloroforms wird das ganze Destillat in einem Scheidetrichter mit Wasser verdünnt, darauf mit sehr verdünnter Sodalösung und schliesslich wiederholt mit etwa dem gleichen Volumen Wasser gewaschen. Das vom Wasser möglichst gut abgelassene Chloroform (etwa 20 g) wird mit entwässertem Calciumchlorid 24 Stunden lang getrocknet und schliesslich aus dem Wasserbade rektifiziert (S. 9, Anm.).

## Eigenschaften:

Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit von süsslichem Geschmack. Siedepunkt 61°, spez. Gew. 1,526 bei 0°. In Wasser sehr wenig löslich. Löst Jod (mit Purpurfarbe), Fette, Kautschuk und viele andere organische Substanzen. Anästhetikum. Liefert mit alkoholischer Kalilauge Kaliumchlorid und Kaliumformiat. Reduziert beim Erwärmen Fehling'sche Lösung (S. 80), indem es zunächst in Ameisensaures Alkali übergeführt wird. Isonitrilreaktion mit primären Aminen vergl. bei Anilin (S. 96).

*Prüfung* des selbst dargestellten oder des käuflichen Chloroforms *auf Verunreinigungen* <sup>1)</sup>:

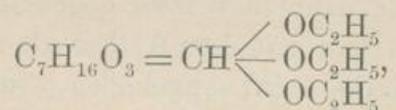
<sup>1)</sup> Nach Krauch, Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit. II. Aufl. Berlin 1891.

*Säure:* Mit zwei Raumteilen Chloroform geschütteltes Wasser darf blaues Lackmuspapier nicht röten und keine Trübung hervorrufen, wenn es vorsichtig über eine verdünnte (1 : 40) Silbernitratlösung geschichtet wird.

*Chlor:* Wird Chloroform mit Jodzinkstärkelösung geschüttelt, so darf keine Bläuung eintreten.

*Fremde Chlorverbindungen:* 20 ccm Chloroform sollen bei häufigem Schütteln mit 15 ccm reiner Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure ausgespülten Glase mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Säure nicht färben.

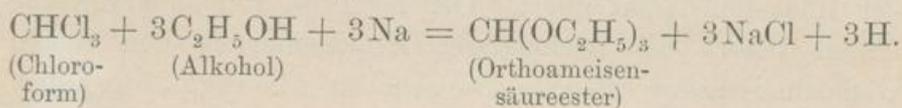
### 23. Orthoameisensäuretriäthylester :



Methenyltriäthyläther.

*Litteratur:* Williamson, Kay, Ann. (1854) 92,346; Basset, Chem. News (1863) 7,158; Wichelhaus, Ladenburg. Ann. (1869) 152,164; Deutsch, Ber. (1879) 12,116; Bredt in Erdmann, Organische Präparate (Enke, Stuttgart 1894), 290.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

100 g Chloroform,  
117 g absoluter Alkohol,  
58,5 g Natrium,  
350 ccm wasserfreier Aether.

Zu einem mit etwa 350 ccm wasserfreiem Aether (vergl. S. 20) verdünnten Gemisch von 100 g völlig entwässertem Chloroform und 117 g absolutem Alkohol, das sich in einem trockenen, mit langem Rückflusskühler (am besten Kugelhühler nach Allihn) verbundenen Rundkolben von 1½ Liter Inhalt befindet, giebt man allmählich und in kleinen Portionen

58,5 g zwischen Filtrierpapier gut abgepresstes, in dünne Scheiben zerschnittenes Natrium. Der Kolben ist während der ganzen Dauer der Operation von zerstoßenem Eis bis an den Hals hinauf umgeben. Besonders anfangs ist die Reaktion, welche unter Wasserstoffentwicklung verläuft, äusserst heftig. Die anfänglich wasserklare Flüssigkeit trübt sich bald milchig unter Abscheidung weisser Flocken von Kochsalz. Der Kolbeninhalt wird zusehends breiiger und bräunt sich ziemlich stark. Nachdem man alles Natrium eingetragen hat und bei 0° keine Einwirkung mehr stattfindet, erwärmt man noch gelinde einige Zeit im Wasserbade (wobei man auf den Kühler ein Calciumchloridrohr setzt), bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar und alles Natrium in Natriumchlorid umgewandelt ist. Der erkaltete Brei wird dann in Wasser gegossen, wobei sich der Orthoameisensäureester mit dem Aether als rotbraune Schicht abscheidet. Dieselbe wird abgehoben, im Scheidetrichter mehrere Male mit wenig Wasser gewaschen, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und über entwässertem Calciumchlorid über Nacht getrocknet.

Aus der von dem Trockenmittel abgegossenen oder abfiltrierten Flüssigkeit wird der Aether durch Abdestillieren im Baumannschen Sicherheitswasserbade (S. 18) entfernt und der Rückstand fraktioniert. Der bei 140—150° übergehende Anteil liefert bei nochmaliger Fraktionierung den reinen Orthoameisensäureester. — Die Ausbeute beträgt 25 g Ester, d. h. etwa 20 Prozent der theoretischen. Wichtig für die Darstellung des Esters ist dabei der Ausschluss jeder Spur von Feuchtigkeit.

Eigenschaften:

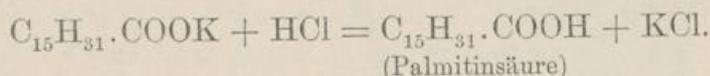
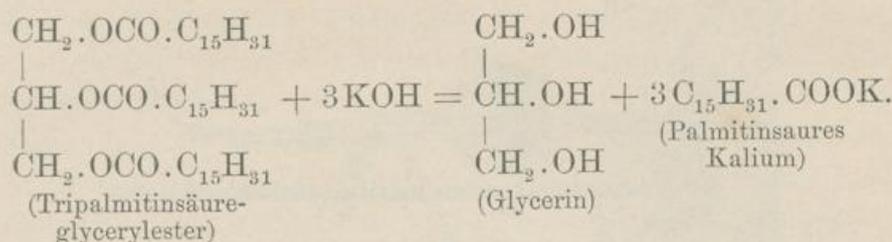
Farblose Flüssigkeit. Siedet bei 145—146°. Spez. Gew. 0,8964. In Wasser sehr wenig löslich.

**24. Palmitinsäure:**  $C_{16}H_{32}O_2 = CH_3(CH_2)_{14}COOH$ .

*Hexadecansäure.*

*Litteratur:* Sthamer, Ann. (1842) **43**,339; Krafft, Ber. (1888) **21**,2265; Hell, Jordanoff, Ber. (1891) **24**,938.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

90 g japanischer Pflanzentalg<sup>1)</sup>,  
 30 g Kaliumhydroxyd,  
 30 ccm Wasser.

90 g japanischer Pflanzentalg werden in einer Porzellschale auf dem Wasserbade geschmolzen (Schmelzpunkt zwischen 51 und 56°) und unter kräftigem Umrühren mit einer heissen Lösung von 30 g Aetzkali in 30 g Wasser vermischt. Die Verseifung erfolgt sehr schnell. Man erwärmt noch ½ Stunde auf dem siedenden Wasserbade, wobei man den Inhalt der Schale tüchtig durcheinander rührt und etwaige grosse Brocken darin mit einem Pistill zerdrückt. Das Reaktionsprodukt wird nun in etwa 350 ccm siedendem Wasser gelöst, filtriert und noch heiss mit etwa 150 ccm warmer, verdünnter (25prozentiger) Salzsäure versetzt. Die sich ausscheidende Palmitinsäure schmilzt und schwimmt auf der warmen, wässerigen Glycerin- und Salzlösung als bräunlichgelbe Oelschicht. Beim Erkalten erstarrt dieselbe, wird von der wässerigen Lösung (siehe unten) getrennt und zur Reinigung nochmals in heissem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt

<sup>1)</sup> Der japanische Pflanzentalg ist ein aus den Früchten einiger Sumacharten ausgepresstes Fett, welches der Hauptmasse nach aus dem Glycerid der Palmitinsäure besteht, daneben noch freie Palmitinsäure u. a. enthält. Im Handel wird er vielfach Japanwachs (Cera japonica) genannt, eine wissenschaftlich nicht gerechtfertigte Bezeichnung, insofern man chemisch unter „Wachsarten“ die Ester höherer Fettsäuren mit höheren einwertigen Alkoholen versteht.

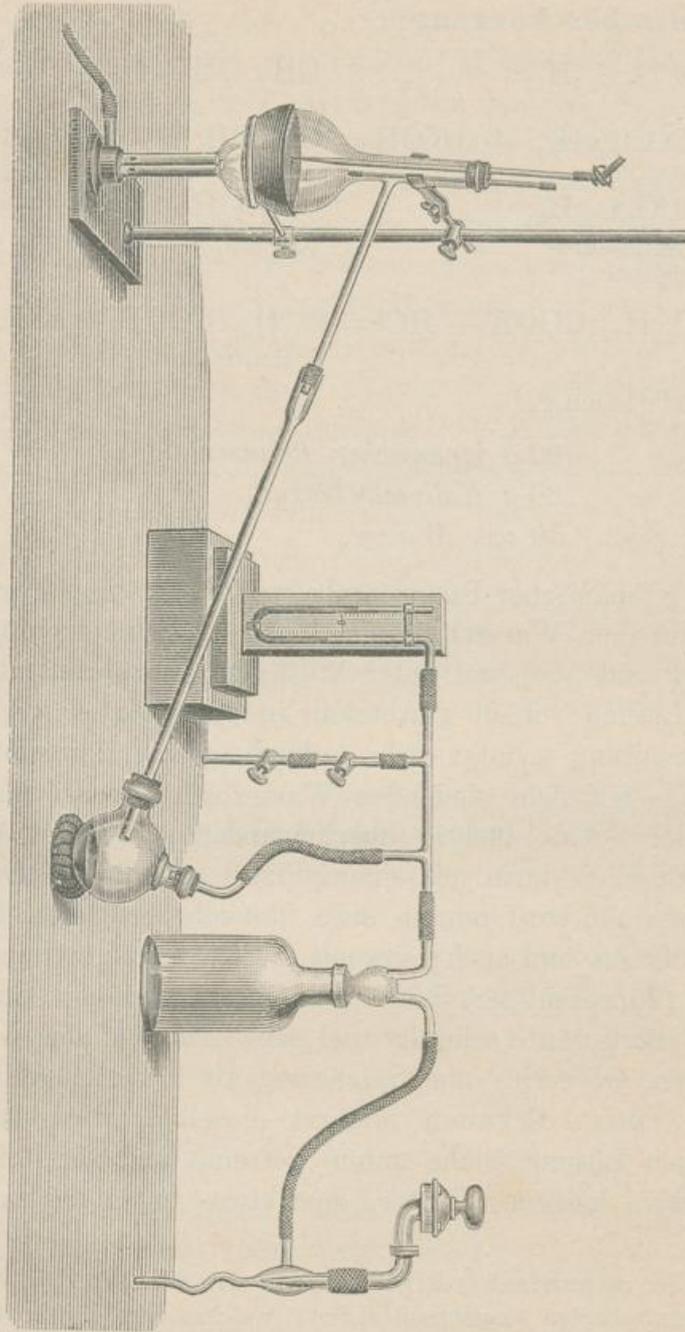


Fig. 19.

ist, umgeschmolzen. Die wieder erstarrte Palmitinsäureschicht wird abgehoben, mit Wasser abgespült und aus der etwa 3fachen Menge ihres Gewichtes an 70—75prozentigem Wein-

geist umkrystallisiert. Der bei etwa  $10^{\circ}$  ausgeschiedene Krystallbrei wird abgesaugt, abgepresst, geschmolzen und in einen etwa  $\frac{1}{2}$  Liter fassenden Fraktionierkolben gefüllt, dessen Abflussrohr möglichst nahe der Kugel sitzt und der in einer halbkugeligen, eisernen Schale tief in Sand oder Eisenfeile eingebettet ist (tiefer als in der vorstehenden Figur dargestellt). Der Kolben ist mit einem dünnwandigen, weiten Kühlrohr und einer doppelt tubulierten Vorlage luftdicht verbunden, welche an einen Apparat zur Destillation unter vermindertem Druck (Krafft, Ber. [1889], 22, 820) angeschlossen sind. Für die Vorlage kann man Kautschukstopfen, für den Fraktionierkolben muss man Korkstopfen verwenden. Vor der Füllung ist der Apparat auf dichten Schluss zu prüfen. In diesem Apparate ist die rohe Palmitinsäure unter vermindertem Druck ein- bis zweimal zu fraktionieren<sup>1)</sup>, wobei man während der Destillation durch ein zu einer ganz feinen Kapillare ausgezogenes, oben mit einem Schlauch und Quetschhahn versehenes Rohr Luft durch die Flüssigkeit treten lässt, um ein regelmässiges Sieden herbeizuführen. Das beim Erstarren schneeweisse Destillat ist reine Palmitinsäure vom Schmelzpunkt  $62^{\circ}$ .

Einen Anhalt für die Temperatur, bei welcher man unter verschiedenem Druck das Destillat als reine Palmitinsäure auffangen kann, liefern folgende Angaben. Palmitinsäure siedet

bei $215^{\circ}$	unter 15 mm Druck	}	unzersetzt,
" $223^{\circ}$	" 18 " "		
" $271,5^{\circ}$	" 100 " "		
bei etwa $350^{\circ}$	" 700 " "		zum Teil zersetzt.

Das Glycerin wird in der ersten, überschüssige Salzsäure und Kaliumchlorid enthaltenden, wässrigen Mutterlauge in folgender Art nachgewiesen: Die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft, darauf mit

<sup>1)</sup> Man wendet dabei zweckmässig sogen. Zinckesche Thermometer an, deren Skala erst von  $100^{\circ}$  oder  $200^{\circ}$  an beginnt.

wasserfreiem Alkohol angerührt und dieser abgesaugt und wieder möglichst weit eingedampft. Der bräunliche Rückstand enthält das Glycerin neben geringen Mengen von Kaliumchlorid und anderen Substanzen. Er wird nochmals mit absolutem Alkohol aufgenommen, filtriert und durch Abdampfen vom Alkohol befreit. Die hinterbleibende, dicke Flüssigkeit wird in einem Porzellantiegel entwässert, indem sie mit eingesenktem Thermometer auf  $170^{\circ}$  erhitzt wird. Dann wird ein Teil davon in einem Reagensglase mit ungefähr der doppelten Menge Kaliumbisulfat erhitzt, wobei sich stechend riechende, die Augen heftig reizende Dämpfe von Acrolein entwickeln. (Abzug!)

**Eigenschaften:**

Palmitinsäure krystallisiert in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln. 100 Teile absoluter Alkohol lösen 9,32 Teile Säure bei  $19,5^{\circ}$ . Schmelz- und Siedepunkt siehe oben.

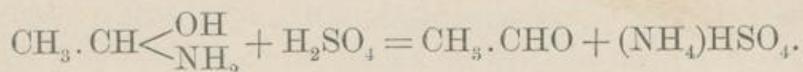
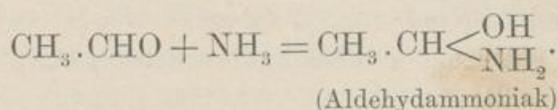
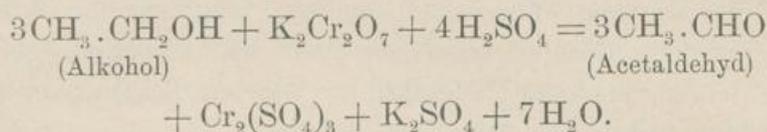
Die Alkalisalze der Palmitinsäure sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; in einer nicht zu grossen Menge siedenden Wassers lösen sie sich klar auf, gestehen aber beim Erkalten zu einer trüben, zähen Masse (Seifenleim). Mit viel heissem Wasser liefern sie keine klare Lösung, sondern eine trübe, beim Schütteln stark schäumende Flüssigkeit. Das gleiche Verhalten zeigen alle höheren Fettsäuren in ihren Alkalisalzen.

Die wässerigen Lösungen der Alkalisalze werden durch Baryum- oder Magnesiumchloridlösung gefällt. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Palmitinsäure mit Ammoniak und darauf mit alkoholischer Silbernitratlösung, so bleibt die Mischung anfangs klar, scheidet aber auf allmählichen Wasserzusatz das Silbersalz,  $C_{15}H_{31}COOAg$ , als stark glänzenden, krystallinischen Niederschlag aus.

**25. Acetaldehyd:**  $C_2H_4O = CH_3 \cdot CHO$ ,  
*Aethanal.*

*Litteratur:* Rogers, J. pr. Ch. (1847) 40,240; Städeler, J. pr. Ch. (1859) 76,54.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

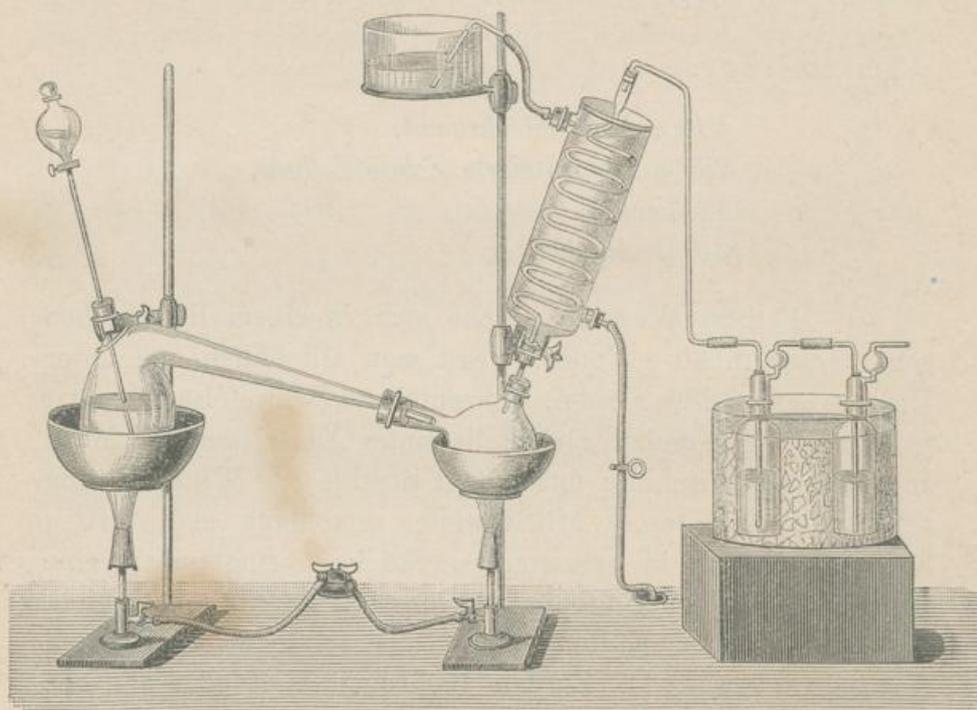
210 g Kaliumbichromat,  
280 g konzentrierte Schwefelsäure,  
615 ccm Wasser,  
210 g Alkohol.

In 615 ccm Wasser, welche sich in einem Rundkolben von 2 Liter Inhalt befinden, giesst man allmählich und unter Umschwenken 280 g rohe, konzentrierte Schwefelsäure, setzt sodann 210 g Alkohol gleichfalls unter Umschwenken hinzu und lässt die Mischung unter dem Strahle der Wasserleitung vollständig erkalten. Mittlerweile zerschlägt man 210 g Kaliumbichromat in erbsengrosse Stücke, bringt sie in eine etwa 3 Liter fassende, tubulierte Retorte (Fig. 20) und umgibt dieselbe mit einer Kältemischung aus zerstoßenem Eis und Kochsalz (etwa 3:1). Zu dem Bichromat lässt man nun aus einem Hahntrichter das kalte Gemisch von Alkohol und verdünnter Schwefelsäure in kleinen Anteilen allmählich hinzufließen, so dass starke Erwärmung und Sieden vermieden werden. Wenn alles hinzugegeben ist, kühlt man noch einige Zeit und entfernt dann das Kältegemisch, worauf der Retorteninhalt alsbald ins Sieden gerät. Lässt dasselbe nach, so erhitzt man anfangs gelinde, später die Wärmezufuhr steigend. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei grün, und es destilliert ein Gemenge von Aldehyd, Alkohol, Acetal, Essigester und Wasser in die mit der Retorte luftdicht verbundene, tubulierte Vorlage

über; letztere wird während der ganzen Operation in einem etwa  $50^{\circ}$  warmen Wasserbade erhitzt. Die aus der Vorlage entweichenden Dämpfe passieren einen nach aufwärts gerichteten Schlangen- oder Kugelkühler, dessen Kühlwasser stets eine Temperatur von ungefähr  $30^{\circ}$  hat.

Während Alkohol- und Wasserdämpfe, Acetal und Essigester in dem Kühlrohr kondensiert werden und in die tubulierte

Fig. 20.



Vorlage zurückfliessen, gelangen die Aldehyddämpfe in zwei mit dem Kühlrohr luftdicht verbundene Cylinder, die beide in einer Mischung von Kochsalz und Eis stehen und etwa zur Hälfte mit trockenem, durch Calciumchlorid und Natrium entwässertem Aether (S. 20) angefüllt sind.

Von Aether wird der Aldehyd leicht aufgenommen.

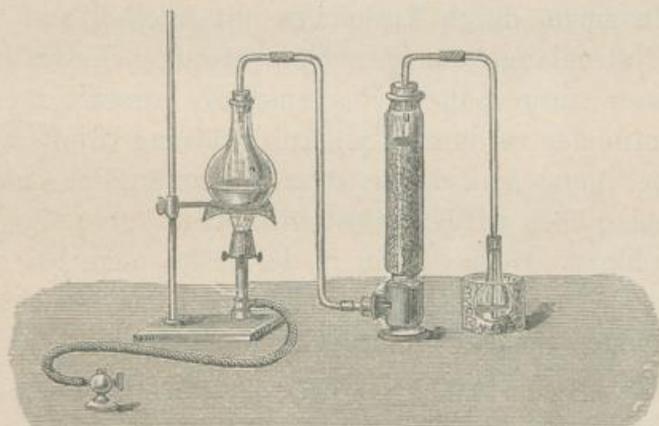
Leitet man nun bei guter Kühlung in die ätherische Lösung des Aldehyds durch Natronkalk getrocknetes Ammoniak-

gas <sup>1)</sup>, wobei ein weites Einleitungsrohr anzuwenden ist, so wird die ganze Menge des gebildeten Aldehyds in farblosen, blätterigen Krystallen als Aldehydammoniak abgeschieden. Nach zwölfstündigem Stehen trennt man die Krystallmasse von der Mutterlauge durch starkes Absaugen und Auswaschen mit trockenem Aether und lässt sie an der Luft auf Filtrierpapier trocknen. Auch die ätherischen Mutterlaugen liefern beim Verdunsten des Lösungsmittels noch eine gewisse Menge des nahezu farblosen, schön krystallisierten Produktes. — Nach Städeler liefern 100 g Alkohol etwa 40 g Aldehydammoniak; gewöhnlich jedoch fällt der Ertrag an Aldehydammoniak niedriger aus.

Die so dargestellte Aldehydammoniakverbindung dient zur Abscheidung des reinen Aldehyds. In ihrem gleichen

<sup>1)</sup> Ammoniakgas entwickelt man zweckmässig, indem man konzentrierte, wässrige Ammoniaklösung (25—30prozentig) in einem Rundkolben auf dem Drahtnetz gelinde erwärmt und durch einen mit Natron-

Fig. 21.



kalk oder frisch gebranntem Aetzkalk beschickten Trockenturm leitet (Fig. 21). Auch kann man Ammoniakgas in eisernen Retorten, z. B. der Klobukowschen Sicherheitsretorte (Fres. [1888] 27,467), herstellen aus 4 Teilen Salmiak, 5 Teilen gebranntem Kalk, welcher vor dem Mischen mit dem Salmiak gelöscht wird, und so viel Wasser, dass die Masse anfängt, breiig zu werden. Braucht man sehr grosse Mengen des Gases, so kann man es sehr bequem einer Ammoniakbombe, welche verflüssigtes Ammoniak enthält, entnehmen. Unerfahrene Anfänger sollte man jedoch nie an Bomben mit verflüssigten Gasen hantieren lassen.

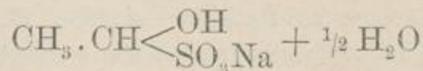
Gewicht Wasser gelöst, wird sie bei der Destillation mit kalter, verdünnter Schwefelsäure (auf 1 Teil  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$  kommen  $1\frac{1}{2}$  Teile rohe  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 2 Teile  $\text{H}_2\text{O}$ ) im Wasserbade zersetzt. Der frei gemachte Aldehyd wird in einem Schlangenkühler kondensiert, sammelt sich in der gut gekühlten Vorlage an und wird durch nochmalige Destillation über gekörntem Calciumchlorid entwässert.

#### Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit, riecht gewürzhaft und erstickend. Das Einatmen des Dampfes verursacht eine Art Brustkrampf und reizt die Schleimhäute. Siedepunkt  $21^\circ$ . Spez. Gew. 0,78826 bei  $13^\circ$ . Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Das Reduktionsvermögen (1), die Bildung einer Doppelverbindung mit Natriumbisulfit (2), die Verharzung durch Alkalien (3) und die Polymerisierbarkeit (4) sind Aldehydreaktionen, die in folgender Weise auszuführen sind:

1. In einem durch Auskochen mit Alkohol und mit verdünnter Natronlauge von jeder Spur etwaigen Fettes befreien, mit Wasser ausgespülten Reagensglase versetzt man einige Kubikcentimeter verdünnte Silbernitratlösung tropfenweise mit nur so viel Ammoniakwasser, dass der anfänglich entstehende Niederschlag eben wieder gelöst wird und fügt einige Tropfen Aldehyd hinzu. Beim Stehen in der Kälte oder bei gelindem Anwärmen (ohne Schütteln) scheidet sich metallisches Silber als glänzender Spiegel an der Glaswandung ab.

2. Etwa 1 ccm Aldehyd wird mit dem fünffachen Volumen kalter, konzentrierter Natriumbisulfitlösung versetzt. Beim Durchschütteln und eventuellen Abkühlen scheidet sich ein Additionsprodukt von der Formel



krystallisiert aus.

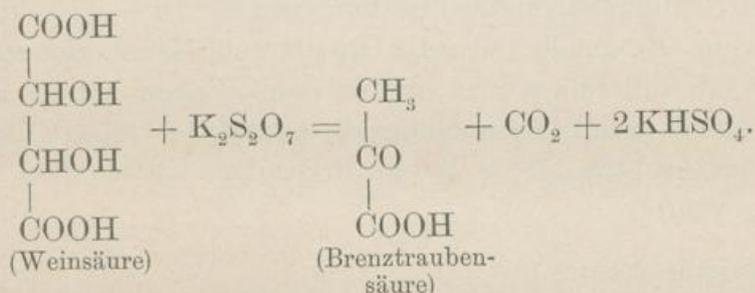
3. Eine Mischung von 3—4 ccm Kalilauge mit 1 ccm Aldehyd färbt sich beim Erwärmen gelb und scheidet ein gelbbraunes, klebriges Harz ab, das beim Erkalten hart wird.

4. Zu 1 ccm Aldehyd fügt man mit einem Glasstabe einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure. Unter heftigem Aufkochen polymerisiert sich der Aldehyd zu Paraldehyd,  $(C_2H_4O)_3$ , einem bei  $10,5^\circ$  schmelzenden und bei  $124^\circ$  siedenden Körper, dessen Verhalten sich von dem des monomolekularen Aldehyds ganz wesentlich unterscheidet.

**26. Brenztraubensäure:**  $C_3H_4O_3 = CH_3.CO.COOH$ ,  
Pyrotraubensäure, *Propanonsäure*.

*Litteratur:* Erlenmeyer, Böttinger, Ber. (1881) 14,321; Döbner, Ann. (1887) 242,269; Seissl, Ann. (1889) 249,297; Adam, Bull. (1890) [3] 4,103; Simon, Bull. (1893) [3] 9,111, 126.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

60 g Weinsäure,  
100 g Kaliumpyrosulfat.

In einem trockenen, kurzhalsigen, etwa  $\frac{1}{2}$  Liter fassenden Rundkolben, der mittelst eines weiten Knierohres mit einem absteigenden Kühler und einer Vorlage verbunden ist, unterwirft man ein inniges Gemenge von 60 g fein gepulverter, trockener Weinsäure und 100 g fein zerriebenem Kaliumpyrosulfat der trockenen Destillation entweder aus einem nicht über  $220^\circ$  erhitzten Oelbade oder, minder gut, indem man mit direkter Flamme erst vorsichtig anwärmt und später mit grosser Flamme den Kolben fortwährend rings umspült. Der Apparat ist in einem Digestorium aufgestellt. Die Masse

schmilzt alsbald, bläht sich auf und färbt sich tief braun bis schwarz. Unter sehr lebhafter Entwicklung stark riechender Dämpfe destilliert eine rötliche Flüssigkeit (etwa 46 g) in die Vorlage über. Die Destillation wird unterbrochen, sobald sich im Kühlrohr Oeltropfen in erheblicher Menge nicht mehr zeigen. Als Destillationsrückstand hinterbleiben Kaliumsulfat und kohlige Massen.

Aus dem Destillat scheidet man die Brenztraubensäure sogleich durch fraktionierte Destillation ab, die jedoch nicht zu oft wiederholt werden darf, da die Säure dabei eine geringe Zersetzung (in Brenzweinsäure und Kohlendioxyd) erleidet.

Der zwischen 140—180° übergehende Anteil wird gesondert aufgefangen und abermals destilliert, wobei das zwischen 150—170° Siedende für sich genommen wird; was bei nochmaliger Rektifikation dieser Fraktion zwischen 165—170° übergeht, kann als annähernd reine Brenztraubensäure angesehen werden, die allerdings noch Spuren von Wasser enthält und den Geruch nach Schwefeldioxyd besitzt. — 60 g Weinsäure geben etwa 18 g durch dreimalige Destillation gereinigte Säure.

#### Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit. Krystallisiert in der Kälte, schmilzt dann bei 10,8°. Siedet bei etwa 165°. Spez. Gew. 1,288 bei 18°/18° (S. 52, Anm.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Geht beim Stehen in der Kälte, rascher beim Erhitzen in einen nicht flüchtigen Sirup über (Polymerisierung?). Reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung.

Zum Nachweis der Brenztraubensäure versetzt man ihre wässrige Lösung mit einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin. Selbst noch bei sehr starker Verdünnung entsteht nach wenigen Augenblicken eine Trübung, und bald ist die Flüssigkeit mit einem voluminösen, krystallinischen Niederschlag erfüllt. Man braucht denselben nur zu filtrieren, aus wenig Alkohol zu krystallisieren und von den ausgeschiedenen, schwach gelb gefärbten Krystallen nach dem Trocknen den

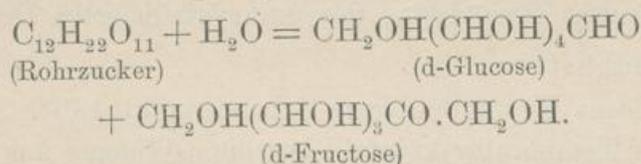
Schmelzpunkt (bei 169°) zu nehmen, um sie als Brenztraubensäurephenylhydrazon,  $C_6H_5NH.N=C\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ , zu erkennen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Brenztraubensäure  
vergl. Ber. (1882) 15,1527.

**27. d-Glucose, wasserfrei:**  $C_6H_{12}O_6 = CH_2OH(CHOH)_4CHO$ ,  
Traubenzucker, Dextrose, *Hexaupentolal*.

*Litteratur:* Soxhlet, J. pr. Ch., N. F. (1880) 21,245; Worm Müller,  
J. pr. Ch., N. F. (1882) 26,63; J. Otto, J. pr. Ch., N. F. (1882) 26,91;  
Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, I (1888), 39.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

500 g Rohrzucker,  
1,5 Liter Alkohol (spez. Gew. 0,834 bei 15°),  
60 ccm rauchende Salzsäure (1,19).

In einem Wasserbade erwärmt man ein Gemisch von 1,5 Liter Alkohol von 90° Tr. (= 86 Gewichtsprozent bei 15°) und 60 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. = 1,19) auf 45–50° in einem Rundkolben, der auf dem Boden des Wasserbades nicht fest aufsteht, und trägt unter Umschütteln 500 g möglichst reinen und äusserst fein gepulverten Rohrzucker ein. Man hält nun das Gemisch unter öfterem Umschütteln so lange auf der angegebenen Temperatur, bis der Zucker gelöst ist. Nach dem Erkalten der klaren (nötigenfalls filtrierten) Lösung setzt man 0,5 bis 1 g reinen wasserfreien Traubenzucker hinzu, um die Krystallisation anzuregen. Dieselbe erfolgt im Laufe einiger Tage bei Zimmertemperatur und wird durch öfteres Durchschütteln befördert. Der auskrystallisierte, von der Kolbenwandung mit Hilfe eines gebogenen Glasstabes losgelöste Traubenzucker wird abgesaugt und zu-

nächst mit Alkohol von 86 Gewichtsprozent, dann mit absolutem Alkohol so lange ausgewaschen, bis die Salzsäure entfernt ist, schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Zu diesem Zwecke löst man den Traubenzucker im Wasserbade in etwa der Hälfte seines Gewichtes Wasser, bringt das doppelte Volumen dieser Lösung an Alkohol von 90 bis 95 (Volumen-)Prozent hinzu und filtriert warm mittelst eines Warmwassertrichters. Beim Erkalten und Umrühren, besonders auf Anregung durch eine Spur eingerührten Traubenzuckers, scheidet sich die d-Glucose als feines Krystallpulver aus, welches man absaugt, mit Alkohol und zuletzt mit etwas Aether auswäscht und auf gut abgewischem, unglasierten Porzellan an der Luft trocknet. — Die Ausbeute beträgt nach Tollens meist etwa 100 g des umkrystallisierten Produktes.

#### Eigenschaften:

Farbloses Krystallpulver. Schmelzpunkt  $146^{\circ}$ . Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiert die d-Glucose aus wässrigen Lösungen mit 1 Mol. Krystallwasser in Täfelchen. Weniger süss als Rohrzucker. Sehr leicht löslich in Wasser, kaum löslich in absolutem Alkohol. Optisch rechts drehend, zeigt starke Mehrdrehung. Mit Hefe leicht vergärbar.

Reduziert Fehlingsche Lösung<sup>1)</sup> beim kurzen Aufkochen unter Abscheidung von Cuprooxyd. (Aeusserst empfindliche Reaktion.) Liefert mit ammoniakalischer Silberlösung (Tollens, Ber. [1882] 15,1635) einen Silberspiegel. Eine wässrige Glucoselösung bräunt sich auf Zusatz von Natronlauge beim Erwärmen. Giebt mit Phenylhydrazin das bei  $204^{\circ}$  schmelzende Phenylglucosazon,  $C_6H_{10}O_4(N-NH.C_6H_5)_2$ , wenn man in folgender Weise verfährt: 1 g Traubenzucker wird auf dem Wasserbade mit einer klaren Lösung von 2 g Phenylhydrazin

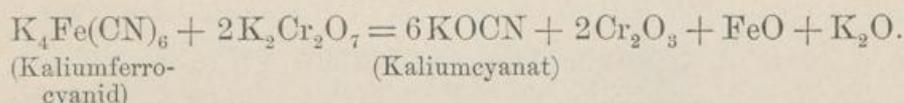
<sup>1)</sup> Herstellung der Fehlingschen Lösung nach Rodewald und Tollens (vergl. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, I, 71): 34,639 g reiner Kupfervitriol wird in Wasser zu 500 ccm gelöst. Ferner werden 173 g Seignettesalz ( $C_4H_4O_6KNa + 4H_2O$ ) mit 60 g Natriumhydroxyd zu 500 ccm gelöst. Die Kupfer- und die alkalische Seignettesalzlösung sind getrennt aufzubewahren und erst kurz vor dem Gebrauche zu gleichen Raumteilen zu mischen.

und 3 g krystallisiertem Natriumacetat in 20 ccm Wasser erhitzt. Nach 10—15 Minuten scheidet sich das Osazon in feinen, gelben Nadeln ab (E. Fischer).

**28. Kaliumcyanat: NCOK,**  
*Cyansaures Kalium.*

*Litteratur:* Bell, Chem. News (1875) **32**,<sup>106</sup>; Gattermann, Cantzler, Ber. (1890) **23**,<sup>1223</sup>; H. Erdmann, Ber. (1893) **26**,<sup>2442</sup> und Organische Präparate (Stuttgart, 1894), 537.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

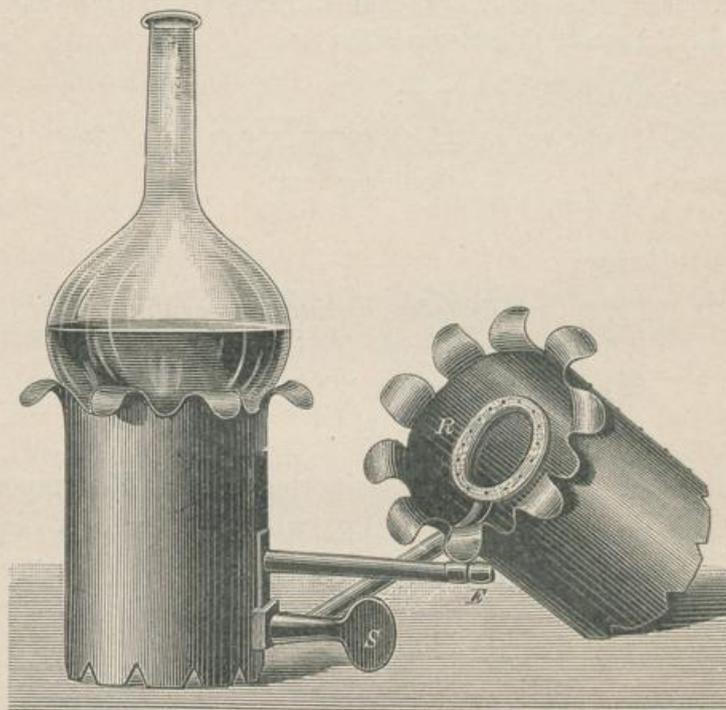
*100 g entwässertes Kaliumferrocyanid,*  
*75 g geschmolzenes Kaliumbichromat,*  
*400 ccm Alkohol (93<sup>0</sup>/<sub>10</sub>),*  
*50 ccm Methylalkohol.*

Käufliches, gröblich zerkleinertes gelbes Blutlaugensalz,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ , (etwa 130 g) wird auf grossen, eisernen (Sandbad-)Schalen in dünner Schicht ausgebreitet und auf Volhardschen Gasöfen (Ann. [1879] **198**,<sup>330</sup> — Fig. 22) oder in genügender Höhe über Fletcherbrennern so lange gelinde erhitzt, bis die Krystalle, ohne sich zu bräunen, durch und durch verwittert sind, so dass man beim Durchbrechen der Krystalle keinen Kern von unverändertem, gelben Salz mehr bemerkt. Dann erst wird das Salz noch warm zu feinem Pulver zerrieben, wieder auf den heissen Metallschalen ausgebreitet und noch einige Zeit bei gleichmässiger Temperatur getrocknet. Eine Probe des Präparates darf beim Erhitzen im Reagierrohr keine Spur von Wasserbeschlag an den kalten Teilen der Wandung zeigen oder Wasserdampf entweichen lassen.

100 g des so erhaltenen, absolut wasserfreien Kaliumferrocyanids werden mit 75 vorher geschmolzenem, darauf für sich gepulvertem Kaliumbichromat innig verrieben, während

beide Salze noch warm sind. Dieses Gemisch wird mit einem Löffel in Portionen von 3—5 g in eine geräumige, eiserne Schale eingetragen, welche über einem Fletcherbrenner so weit erhitzt wird, dass jede Portion des eingetragenen Pulvers, ohne zu schmelzen, zu einer schwarzen Masse verglimmt. Tritt dabei ein Ammoniakgeruch auf, so waren die Materialien nicht genügend getrocknet. Man rührt während des Eintragens

Fig. 22.



mit einem eisernen Spatel um. Das poröse, lockere Reaktionsprodukt kann direkt auf Harnstoff weiter verarbeitet werden. Soll jedoch das Kaliumcyanat daraus rein dargestellt werden, so wird jenes noch warm zerrieben und in einem siedenden Wasserbade 8—10 Minuten unter tüchtigem Umschütteln mit einem Gemische <sup>1)</sup> von 450 ccm 80-(volumen-)prozentigem

<sup>1)</sup> 400 ccm gewöhnlicher Alkohol von 93 Gewichtsprozent werden mit Wasser auf 480 ccm verdünnt und 450 ccm dieses Gemisches mit 50 ccm Methylalkohol versetzt.

Alkohol und 50 ccm Methylalkohol gekocht. Man dekantiert die klare Lösung durch ein Faltenfilter in ein in Eiswasser stehendes Becherglas, in welchem man sie mit einem Glasstabe häufig umrührt, und kühlt auch den schwarzen Extraktionsrückstand sofort durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser ab. Indem man die von dem auskrystallisierenden, schweren Cyanat abgegossene Mutterlauge immer sogleich wieder auf die schwarze Masse zurückgiebt, erschöpft man diese bei der vierten oder fünften Extraktion. Dabei entwickelt sich gewöhnlich ein wenig Blausäure, weshalb man das Extrahieren und Filtrieren unter einem gut ziehenden Digestorium vornimmt. Die verschiedenen Portionen Cyanat werden auf einem und demselben Filter abgesaugt, mit Aether gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. — Die letzte alkoholische Mutterlauge kann noch zur Darstellung von Harnstoff dienen <sup>1)</sup>.

Die Ausbeute hängt ganz ab von der Sorgfalt, mit der man die Ausgangsmaterialien getrocknet hat, und von der Schnelligkeit, mit welcher die Extraktion vorgenommen wird. Bei der Berührung mit dem siedenden Extraktionsmittel wird nämlich ein Teil des Cyanats zersetzt [ $\text{KOCN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}(\text{NH}_4)\text{CO}_3$ ] und zwar um so mehr, je länger die heisse Flüssigkeit einwirkt. Die Ausbeute kann nach Erdmann sich bis auf etwa 32,5 g reines, trockenes, nur ganz schwach alkalisch reagierendes Kaliumcyanat belaufen. Da das Salz durch die Luftfeuchtigkeit rasch zersetzt wird, ist es in zugeschmolzenen oder gut paraffinierten Glasgefäßen aufzubewahren.

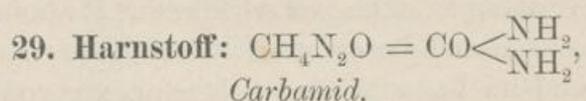
#### Eigenschaften:

Kleine, schneeweisse Blättchen oder Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Zerfällt in wäs-

<sup>1)</sup> Man fügt zu diesem Zwecke zu der alkoholischen Lösung ohne Verzug eine Lösung von 35 g Ammoniumsulfat in 100 ccm heissem Wasser unter Umschütteln hinzu, destilliert die Alkohole ab, verdampft die rückständige, wässrige Lösung unter Umrühren zur Trockene, pulvert das hinterbleibende Gemisch von Salzen und Harnstoff und extrahiert letzteren mit Alkohol in der Hitze. Die Reinigung des in Lösung gehenden Harnstoffes siehe bei diesem Präparate.

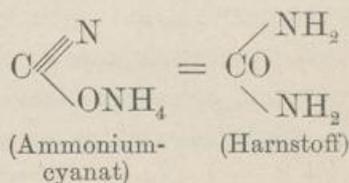
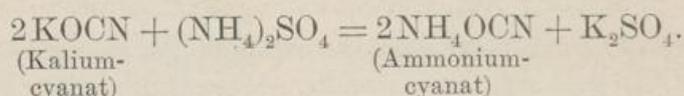
seriger Lösung beim Ansäuern mit Salzsäure in Kohlendioxyd und Ammoniak. Bei Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung von Kaliumcyanat fällt in Wasser sehr wenig lösliches Silbercyanat,  $\text{AgCNO}$ , aus, das sich (im Gegensatz zu Silbercyanid) in verdünnter Salpetersäure löst.

Die Reinheit des selbst dargestellten Kaliumcyanats kontrolliere man durch eine Kaliumbestimmung: Eine Probe (0,2 bis 0,3 g) des Salzes wird mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure langsam abgeraucht und das hinterbleibende Kaliumsulfat bis zur Gewichtskonstanz geglüht.



*Litteratur:* Wöhler, Pog. Ann. (1828) **12**,<sup>253</sup>; Liebig, Ann. (1829) **15**,<sup>627</sup>, (1842) **41**,<sup>286, 289</sup>; Clemm, Ann. (1848) **66**,<sup>382</sup>; Williams, Chem. Soc. (1868) **21**,<sup>64</sup>; Volhard, Ann. (1890) **259**,<sup>277</sup>; Erdmann, Organische Präparate (Stuttgart, 1894), 457; Dupré, D.R.-P. 75819.

Chemischer Vorgang:



Die Umlagerung kommt vielleicht durch eine Abspaltung und Wiederanlagerung der Elemente des Wassers zu stande.

Darstellung:

a) Zur Darstellung von Harnstoff ist es nicht nötig, von reinem Kaliumcyanat auszugehen. Man kann das schwarze Rohprodukt, welches man durch Oxydation des gelben Blutlaugensalzes nach der vorhergehenden Vorschrift gewonnen hat, und welches neben Kaliumcyanat noch Chromoxyd u. s. w. enthält, direkt verwenden: Der aus 100 g entwässertem Blut-

laugensalz erhaltenen schwarzen Fritte wird das Kaliumcyanat durch Zerreiben mit kaltem Wasser entzogen und die filtrierte, wässrige Lösung nach Zusatz einer konzentrierten Lösung von 75 g Ammoniumsulfat unter Umrühren auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft. Dabei lagert sich das durch Wechselersetzung entstandene Ammoniumcyanat in Harnstoff um.

Das nach dem Erkalten der eingeengten Lösung auskrystallisierte Kaliumsulfat trennt man von der Mutterlauge, dampft diese auf dem Wasserbade unter Umrühren zur Trockene ein und kocht den gepulverten Rückstand mit Alkohol am Rückflusskühler aus. Der Harnstoff geht in Lösung und wird durch Abdampfen (bei grösseren Mengen Abdestillieren) des Lösungsmittels auf dem Wasserbade gewonnen. Der hinterbleibende Rückstand wird gereinigt entweder durch Krystallisation aus siedendem absoluten Alkohol unter Zusatz von Blutkohle oder besser durch Krystallisation aus 350—400 ccm Amylalkohol<sup>1)</sup>.

Eine Kontrolle der Reinheit bietet der Schmelzpunkt, welcher zwischen 133—134° liegen soll. (Andere Reinigung vergl. Volhard, a. a. O.)

Die eingedampfte äthyl- oder amyalkoholische Mutterlauge nimmt man mit etwas Wasser auf und fällt aus der Lösung durch Zusatz von überschüssiger, starker, reiner Salpetersäure den schwer löslichen, leicht krystallisierenden salpetersauren Harnstoff.

b)                    24,5 g Kaliumcyanat,  
                          20 g Ammoniumsulfat.

Will man das reine Kaliumcyanat (24,5 g) in Harnstoff überführen, so löse man es in kaltem Wasser, füge die äquivalente Menge Ammoniumsulfat (20 g) hinzu, dampfe auf dem Wasserbade zur Trockene und behandle den Rückstand wie vorher (Ausziehen mit Alkohol u. s. w.).

<sup>1)</sup> Arbeiten mit Amylalkohol und ähnlichen stark und widerlich riechenden Stoffen sind nicht in den allgemeinen Arbeitssälen der Laboratorien, sondern in den Digestorien besonderer Räume (sogen. Stinkhallen) oder im Freien vorzunehmen.

**Eigenschaften:**

Farblose, durchsichtige Prismen oder Blätter. Schmelzpunkt 134°. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Chloroform.

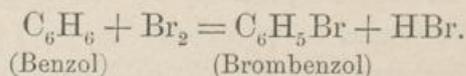
Bildet, wie eine einwertige Base, mit Säuren Salze, von denen das salpetersaure und das oxalsaure durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser ausgezeichnet sind und zur Abscheidung des Harnstoffes aus konzentrierten Lösungen z. B. stark eingedampftem Harn dienen können.

In stark verdünnter Lösung giebt Harnstoff auf Zusatz von Mercurinitratlösung einen körnigen, weissen Niederschlag von der Formel  $2\text{CON}_2\text{H}_4 + \text{HgNO}_3 + 3\text{HgO}$ .

Durch Ueberhitzen mit Wasser oder Kochen mit Alkalilösungen oder Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wird der Harnstoff in Kohlendioxyd und Ammoniak übergeführt (normale Verseifung). Salpetrige Säure oder alkalische Natriumhypobromitlösung liefern mit Harnstoff: Kohlendioxyd, Wasser und Stickstoff. Auf der Messung des so entwickelten Stickstoffes beruhen einige Methoden zur quantitativen Harnstoffbestimmung (vergl. z. B. Hüfner, J. pr. Ch., N. F. [1871] 3,1; Lunge, Ber. [1885] 18,2030).

**30. Brombenzol:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ .**

*Litteratur:* Couper, Ann. (1857) 104,225; Fittig, Ann. (1862) 121,361; Michaelis, Graeff, Ber. (1875) 8,922; Schramm, Ber. (1885) 18,607.

**Chemischer Vorgang:**

Das zugesetzte Eisen dient als Bromüberträger.

**Darstellung:**

50 g Benzol,  
35 ccm Brom (= 110 g),  
1 g Eisenspäne.