

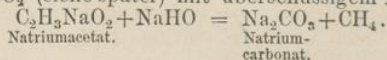
C<sub>1</sub> Gruppe.

## Methylverbindungen.

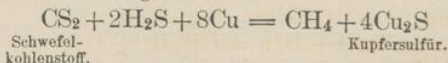
**Methylwasserstoff**, Grubengas, Methan, Sumpfgas; CH<sub>4</sub>.

Diese einfachste Kohlenstoffverbindung kommt in Sümpfen und Steinkohlenbergwerken (schlagende Wetter) vor und ist dort durch freiwillige langsame Zersetzung organischer Stoffe bei Luftabschluss entstanden. Sie entströmt an einigen Orten dem Boden (bei Baku), ist in den Petroleumgasen enthalten, entsteht bei der trockenen Destillation vieler organischer Stoffe und bildet einen wesentlichen Bestandtheil des Leuchtgases.

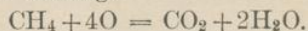
Das Grubengas wird dargestellt durch Erhitzen von Natriumacetat C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub> (siehe später) mit überschüssigem Natriumhydrat:



Auch lässt es sich künstlich aus unorganischen Stoffen darstellen. Leitet man Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff gemeinschaftlich über glühendes metallisches Kupfer, so erhält man Grubengas:

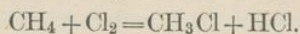


Es ist ein farb- und geruchloses, nur bei sehr niederen Temperaturen durch sehr starken Druck condensirbares Gas, dessen Gasvolumgewicht = 8 ist (d. h. 8mal so schwer als Wasserstoff), Moleculargewicht = 16. Es ist leicht entzündlich, verbrennt mit kaum leuchtender Flamme zu Kohlensäure und Wasser und bildet mit Luft (oder Sauerstoff) gemischt ein explodirendes Gemenge:



(In den Kohlenbergwerken, wo es mit Luft gemischt ist, ist es, durch die Lampe der Grubenarbeiter entzündet, die Ursache der „schlagende Wetter“ genannten Explosionen.)

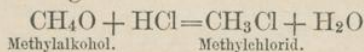
Wird eine Mischung von Grubengas und Chlor zu gleichen Volumen dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt, so erhält man das erste Chlorsubstitutionsproduct desselben:



### Halogen-Substitutionsproducte.

I. Es ist ein H des Grubengases durch ein Halogen ersetzt.

**Methylchlorid**, Chlormethyl,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Kommt in der Natur nicht vor. Es wird aus Methylalkohol und Chlorsäure dargestellt:



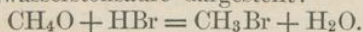
Methylalkohol.

Methylchlorid.

Man leitet in mit Zinkchlorid versetzten und erhitzten Methylalkohol Salzsäuregas und fängt das entweichende Gas über Wasser auf.

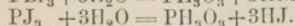
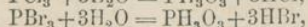
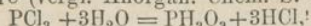
Farbloses, angenehm riechendes und süßlich schmeckendes Gas, das sich in einer starken Kältemischung zu einer Flüssigkeit verdichtet und bei  $-21^\circ$  siedet. Volumgew. = 25.25; Moleculargew. = 50.5.

**Methylbromid**, Brommethyl,  $\text{CH}_3\text{Br}$ . Es wird aus Methylalkohol und gasförmiger Bromwasserstoffsäure oder nasirender Bromwasserstoffsäure dargestellt:



Man lässt Brom bei guter Abkühlung tropfenweise zu Methylalkohol, unter welchem sich amorpher Phosphor befindet, hinzufließen. \*)

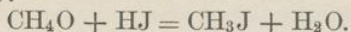
\*) Die Verbindungen des Phosphors mit Chlor, Brom und Jod,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PJ}_3$  zersetzen sich bekanntlich durch Wasser in phosphorige Säure und Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure (vergl. Anorgan. Chem. S. 130 und 131):





Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 5° C. siedet. Volumgew. des Gases = 47.5, Moleculargew. = 95.

**Methyljodid**, Jodmethyl, CH<sub>3</sub>J. Wird dargestellt aus Methylalkohol und gasförmiger oder auch nascirender Jodwasserstoffsäure:



Zu Methylalkohol, in welchem Jod gelöst ist, wird Phosphor in kleinen Stückchen gegeben und das gebildete Jodmethyl abdestillirt.

Farblose, angenehm riechende, bei 44° siedende Flüssigkeit, die sich am Licht durch theilweise Zersetzung gelb bis roth färbt. Gasvolumgew. 71, Moleculargew. 142.

## II. Es sind zwei H des Grubengases durch Halogene vertreten.

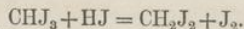
Methylenchlorid; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Entsteht gleichfalls durch Einwirkung von Chlor auf Grubengas oder auch von Chlor auf Methylchlorid. Wenig gekannt. Es siedet bei 40°.

Methylenbromid; CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, (Sdp. 80—82°), und

Methylenjodid, CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub> (Sdp. ca. 182°).

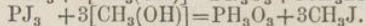
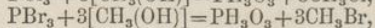
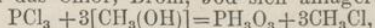
Alle drei bieten wegen der Schwierigkeit, sie darzustellen, und weil sie bis jetzt wenig untersucht worden sind, nur als Schema für uns ein Interesse dar.

Das Methylenchlorid wird durch Einleiten von Chlor zu unter Wasser befindlichem Methylenjodid, in gleicher Weise das Methylenbromid durch Zusatz von Brom zu Methylenjodid, dieses selbst aber aus dem gleich zu erwähnenden Jodoform durch Einwirkung starker Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphor dargestellt:



Die Jodwasserstoffsäure wirkt demnach rückwärts substituierend, d. h. wieder Wasserstoff einführend ein. Der zu gleicher Zeit zugesetzte Phosphor hat den Zweck, mit dem frei gewordenen Jod zu Jodphosphor sich zu verbinden, welcher seinerseits durch das

In ganz analoger Weise wirken die Alkohole, nur dass der organische Rest an das Chlor, Brom, Jod sich anlagert:

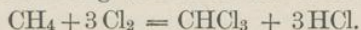


Wir werden später diese Reaction ausführlicher zu besprechen Gelegenheit haben.

Wasser zersetzt, neue Jodwasserstoffsäure zur Wirkung kommen lässt (s. Anhang).

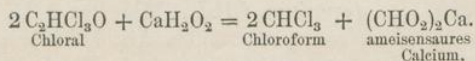
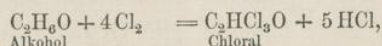
III. Es sind drei H des Grubengases durch Halogene vertreten.

**Chloroform, Chloroformium;**  $\text{CHCl}_3$ . Ist gleichfalls ein Product der Einwirkung von Chlor auf Grubengas:



Es wird durch Einwirkung von Chlorkalk auf verdünnten Weingeist dargestellt.

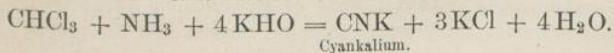
1 Th. Chlorkalk, 4 Th. Wasser und  $\frac{1}{3}$  Th. Weingeist von 0.85 spec. Gew. werden rasch bis zum Eintreten der Reaction erwärmt, und dann wird das Feuer entfernt. Das Chloroform destillirt mit Wasser gemischt über, wird von diesem getrennt, getrocknet und destillirt. Die Reaction verläuft in zwei Phasen. Durch die Einwirkung von Chlor auf Weingeist wird Chloral erzeugt und dieses durch den Kalk in Chloroform zersetzt:



Das Chloroform ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und süßlichem Geschmack. Das spec. Gewicht desselben bei  $0^\circ$  ist 1.525, bei  $17^\circ \text{C.} = 1.491$ . Es siedet bei  $62^\circ$ . Das Chloroform brennt schwierig mit grünesäumter Flamme, ist sehr wenig in Wasser löslich, theilt demselben jedoch seinen Geruch und Geschmack mit; ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Wenn es rein ist, so sinkt es in Wasser unter ohne eine Trübung zu erzeugen, ist es dagegen alkoholhaltig, so bleibt das überstehende Wasser lange trübe. Durch Digeriren mit alkoholischer Kalilauge wird es zu ameisensaurem Kalium und Chlorkalium zersetzt:



durch Ammoniak bei Gegenwart von Kaliumhydrat wird es in Cyankalium und Chlorkalium verwandelt:





Es wird sowohl in der Medicin wie in den Gewerben vielfach angewendet. In der Medicin dient es zur Hervorbringung von Gefühllosigkeit, als Anästheticum. Zu diesem Behufe muss es vollkommen rein und trocken sein. Es muss klar und durchsichtig, nicht trübe sein (Feuchtigkeit), es muss das oben erwähnte spec. Gewicht und den Siedepunkt besitzen (Verunreinigung mit Alkohol und anderen fremden Chloriden), es darf Lakmuspapier nicht röthen und Silbernitratlösung nicht trüben (freie Chlorwasserstoffsäure), es darf mit alkoholischer Kalilösung keine Fällung von Chlorkalium geben (fremde Chloride). Zu seiner Darstellung für medicinische Zwecke darf nur reiner, fuselfreier Alkohol angewendet werden.

In den Gewerben findet das Chloroform Anwendung zur Auflösung von Brom, Jod, Alkaloiden, Phosphor, Gutta-Percha, Harzen, etc.

**Bromoform**,  $\text{CHBr}_3$ . Zu einer Auflösung vom 1 Theil Kaliumhydrat in 1 Th. Aethylalkohol setzt man Brom, bis eine bleibende Gelbfärbung eintritt. Die unten liegende Oelschicht ist Bromoform.

Farblose, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei  $152^\circ$  siedet und das spec. Gew. 2.9 bei  $12^\circ$  besitzt.

**Jodoform**, *Jodoformium*,  $\text{CHJ}_3$ . Man löst 2 Th. Natriumcarbonat in 10 Th. Wasser, setzt 1 Th. Alkohol hinzu, erwärmt auf  $60-80^\circ$  und trägt nach und nach 1 Th. Jod ein.

Das Jodoform krystallisirt in gelben Blättchen oder Tafeln, die einen dem Safran ähnlichen Geruch besitzen und bei  $119^\circ$  schmelzen. In trockenem Zustande lässt es sich nur unter theilweiser Zersetzung sublimiren, dagegen ist es mit Wasserdämpfen leicht destillirbar. In Alkohol und Aether ist es ziemlich leicht löslich.

Seine Anwendung in der Medicin beruht auf seinem hohen Jodgehalt, es wirkt wie Jod, aber milder wie dieses.

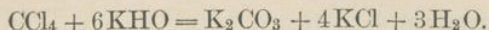
#### IV. Es sind die vier H des Grubengases durch Halogene ersetzt.

**Kohlenstofftetrachlorid**, Chlorkohlenstoff,  $\text{CCl}_4$ .

Der Chlorkohlenstoff ist das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Grubengas, auf Methylechlorid und auf Chloroform. Aus dem letzteren wird er gewöhnlich dargestellt.

Er ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die

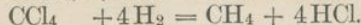
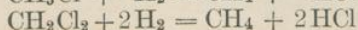
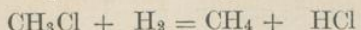
bei 78° siedet. Durch Digeriren mit alkoholischer Kalilauge wird er zu Kaliumcarbonat und Kaliumchlorid zersetzt:



Bromkohlenstoff,  $\text{CBr}_4$ , bildet glänzende, bei 92 5° schmelzende Tafeln.

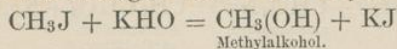
Jodkohlenstoff,  $\text{CJ}_4$ , bildet dunkelrothe, leicht zersetzliche Octaëder.

Alle bis jetzt erwähnten Chloride etc. erleiden unter dem Einfluss nascirenden Wasserstoffs eine Rücksubstitution durch Wasserstoff und erzeugen wieder Grubengas. Natriumamalgam (eine Verbindung von Natrium und Quecksilber) zersetzt langsam das Wasser und bewirkt eine anhaltende Entwicklung von Wasserstoff. Wird nun eines der erwähnten Chloride etc. mit Natriumamalgam und Wasser zusammengebracht, so erhält man stets als Endproduct Grubengas:



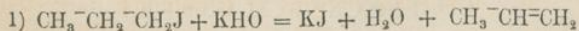
Allgemeine Reactionen der Chloride, Bromide, Jodide der Kohlenwasserstoffe. Die Chloride, Bromide und Jodide dienen wegen ihrer Reactionsfähigkeit, d. h. wegen ihres Vermögens, unter dem Einfluss chemischer Agentien das Halogen gegen andere einwerthige Atome oder Radicale leicht auszutauschen, gewöhnlich als Ausgangspunkt zur Darstellung anderer Verbindungen.

1) Durch Digestion mit Kaliumhydrat oder Natriumhydrat wird in ihnen das Halogen durch OH, Hydroxyl, ersetzt:

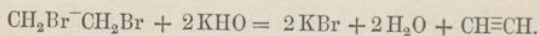
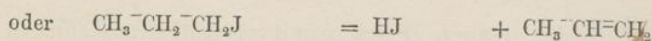


Methylalkohol.

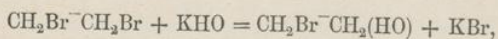
In den höheren Kohlenstoffreihen wirkt meist das Kaliumhydrat in der Weise ein, dass aus dem Chlorid, Bromid und Jodid  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  oder  $\text{HJ}$  abgespalten und dadurch ein Kohlenwasserstoff der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  (oder ein Derivat desselben) erzeugt wird. Namentlich findet die Zersetzung nach dieser Richtung hin statt, wenn zwei oder mehr Wasserstoffatome durch das Halogen ersetzt sind:



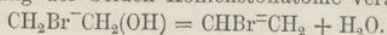




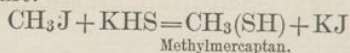
Diesen chemischen Vorgang können wir uns in der Weise stellend vorstellen, dass in der ersten Phase das Halogen durch Hydroxyl ersetzt würde:



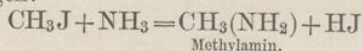
dass jedoch sofort dieses Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffatoms zu Wasser sich vereinigt und die doppelte Bindung der beiden Kohlenstoffatome veranlasst:



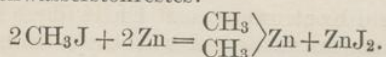
2) Durch Kaliumsulfhydrat wird dem Halogen SH, Sulfuryl, substituiert:



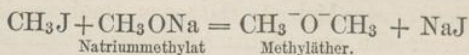
3) Ammoniak bewirkt die Einführung von NH<sub>2</sub>, Amid, für das Halogen:



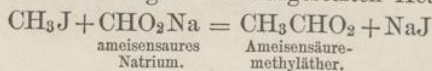
4) Durch metallisches Zink entsteht die Zinkverbindung des Kohlenwasserstoffrestes:



5) Durch Natriumalkoholate (siehe später) entstehen die Aether:



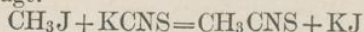
6) Durch Natrium- oder Silbersalze der organischen Säuren entstehen die sog. zusammengesetzten Aether:



7) Durch Cyankalium (siehe später) werden die Cyanide erzeugt:



8) Durch Sulfocyanalium (siehe später) werden die Sulfocyanide erzeugt:



Es giebt noch eine grosse Anzahl von Reactionen, deren die Chloride etc. fähig sind, die alle hier zu erwähnen uns zu weit führen würde.

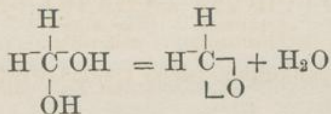
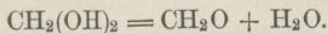
Fast stets finden diese Reactionen in der Weise statt, dass bei Behandlung der Chloride etc. mit den Kalium- oder Silberverbindungen irgend welcher Radicale das Halogen sich mit dem Metall zum Salz verbindet und die beiden Molecülreste zu einem neuen Molecül sich vereinigen, also  $XCl + YAg = AgCl + XY$ .

Bemerkt zu werden verdient noch, dass die Jodide am reactivsten sich erweisen, weniger die Bromide und noch weniger die Chloride, doch auch die beiden letzteren noch in sehr hohem Grade.

### Hydroxyl-Substitutionsproducte.

Die Hydroxyl-Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe sind die wichtigsten Verbindungen der organischen Chemie, weil sie sowohl im Lebensprocess als auch in den Gewerben von hoher Bedeutung sind und dem Chemiker fast stets das Material liefern, alle anderen Derivate entweder direct aus ihnen oder auf Umwegen darzustellen.

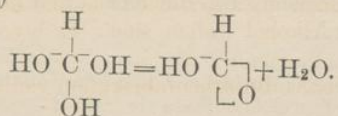
Wenn in einem Kohlenwasserstoff ein H durch ein Hydroxyl (OH) vertreten wird, so entsteht ein Alkohol, z. B.  $CH_3(OH)$ . Werden 2H durch 2OH ersetzt, so tritt, sobald die Austauschung beider H-Atome an demselben Kohlenstoffatom stattfindet, ein Molecül  $H_2O$  aus, und das übrig bleibende O lagert sich mit beiden Affinitäten in die entstandene Lücke, z. B.



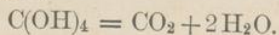
Solche Körper sind entweder Aldehyde oder Ketone (den Unterschied beider Klassen werden wir später kennen lernen). Wird ein drittes Wasserstoffatom durch OH verdrängt, so tritt gleichfalls ein Molecül Wasser aus, und es entsteht eine Ver-



bindung, welche statt der drei OH die Gruppe O(OH) besitzt, z. B. CHO(OH)



Solche Verbindungen nennt man Säuren. Ein viertes H kann nur in der Methylreihe durch OH ersetzt werden, in allen anderen Reihen ist es durch kohlenstoffhaltige Radicale vertreten. In der Methylreihe selbst treten in diesem Falle zwei Molecüle Wasser aus:



**Methylalkohol**, Holzgeist,  $\text{CH}_3(\text{OH}) = \text{CH}_4\text{O}$ .

Der Methylalkohol kommt neben Essigsäure in den Destillationsproducten des Holzes vor. Ferner ist er in dem Oel der *Gaultheria procumbens*, dem Gaultheria- oder Wintergreenöl, in Verbindung mit Salicylsäure enthalten.

Seine Darstellung geschieht aus dem wässrigen Destillationsproduct des Holzes, dem sog. rohen Holzessig.

Man destillirt dieses vom Theer getrennte Product bis zu etwa 10 Proc. über gebranntem Kalk, wiederholt diese Operation mehrere Male, reinigt den so gewonnenen rohen Holzgeist dadurch, dass man geglühtes poröses Calciumchlorid hinzufügt, mit welchem er eine Verbindung eingeht, giesst von der entstandenen Krystallmasse alle öligen Producte ab, wäscht den Krystallkuchen mit Aether und zersetzt endlich die Verbindung durch Destillation mit Wasser. Der so gewonnene Methylalkohol ist nach seiner Entwässerung durch gebrannten Kalk noch nicht chemisch rein, kann aber für die meisten Zwecke schon verwendet werden.

Um ihn vollends zu reinigen, wird er in den krystallisirenden Oxalsäureäther übergeführt, dieser mehrmals umkrystallisirt, durch Destillation mit Wasser wieder zersetzt und der so erhaltene wässrige Methylalkohol durch gebrannten Kalk und durch wasserfreies Kupfersulfat vom Wasser befreit.

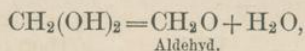
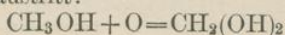
Der Holzgeist ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, dem Weingeist ähnlich riechend und schmeckend. Er siedet bei 65°, hat das spec. Gew. 0.798 bei 0°. Sein Gasvolumgewicht ist 16, sein Moleculargewicht 32. Er löst sich

in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure etc., löst seinerseits ätherische Oele und alle Salze, welche in gewöhnlichem Alkohol löslich sind. Er brennt, angezündet, wie Weingeist.

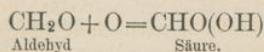
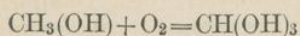
Er wird in der Anilinfarbenfabrikation vielfach angewendet.

### Allgemeine Reactionen der Alkohole.

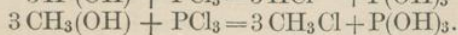
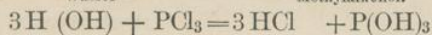
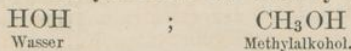
1) Die Alkohole gehen durch Oxydation in die entsprechenden Aldehyde und Säuren über. Die Oxydation vollzieht sich in der Weise, dass nacheinander ein zweites und dann ein drittes Wasserstoffatom an demselben Kohlenstoff, an welchem das Hydroxyl sich befindet, gegen ein Hydroxyl sich austauscht und aus der so gebildeten Verbindung ein Molecül Wasser austritt:



ferner



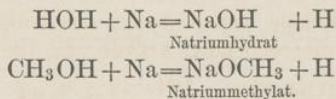
2) Alle Alkohole geben mit Phosphorchlorid, Phosphorbromid und Phosphorjodid die einfach chlorirten, bromirten, jodirten Kohlenwasserstoffe und phosphorige Säure. Sie wirken bei dieser Reaction in ähnlicher Weise wie das Wasser, und in der That können sie als Wasser betrachtet werden, in welchem ein H durch einen einwerthigen Kohlenwasserstoffrest vertreten ist; der Methylalkohol als methylirtes Wasser:



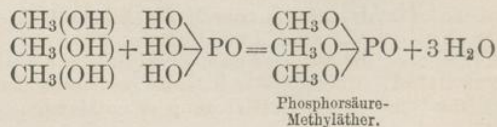
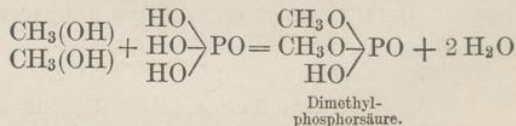
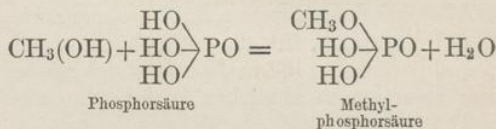
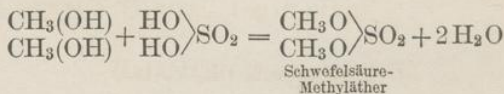
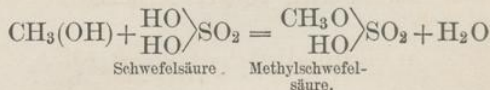
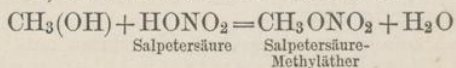
3) Alle Alkohole lösen Kalium oder Natrium unter Wasserstoffentwicklung auf und bilden dann feste Verbindungen, die sehr reactiv sind, d. h. das Metall, K oder Na,



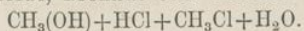
leicht gegen andere einwerthige Elemente oder Radicale austauschen. Auch in diesem Falle wirken die Alkohole in derselben Weise wie Wasser:



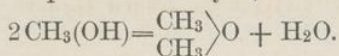
4) Die Alkohole bilden mit Säuren unter Austritt von Wasser Verbindungen, welche zusammengesetzte Aether oder Ester genannt werden. Bei Säuren, welche mehrere durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome besitzen, also mehrbasisch sind, heissen diejenigen Verbindungen, in welchen ein oder mehrere solcher vertretbaren Wasserstoffatome noch vorhanden sind, Aethersäuren oder Estersäuren:



Mit gasförmiger Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure liefern sie daher die Chloride, Bromide oder Jodide:



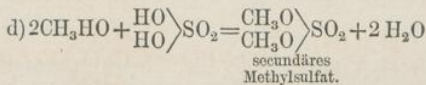
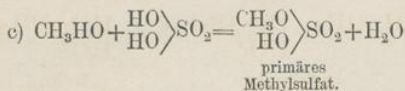
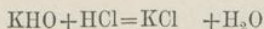
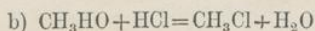
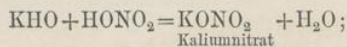
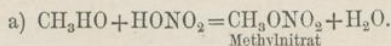
5) Die Alkohole gehen durch Erwärmen mit Schwefelsäure in ihre entsprechenden Oxyde, in die Aether über:



Mit dem Namen Aether hat man diejenigen Verbindungen belegt, in welchen zwei Kohlenwasserstoffreste durch ein Sauerstoffatom verbunden sind.

Fast alle Reactionen, durch welche die Alkohole sich verändern lassen, werden leicht verständlich, wenn wir annehmen, dass diese sich wie die Basen der anorganischen Stoffe, d. h. wie die Metallhydrate, verhalten, dass demnach  $\text{CH}_3\text{HO}$ , Methylhydrat, dem  $\text{KHO}$ , Kaliumhydrat ähnlich sei.

1) Die Alkohole vereinigen sich mit Säuren unter Wasseraustritt zu den sog. zusammengesetzten Aethern oder Estern. Diese Ester würden nach unserer Annahme den Salzen entsprechen; z. B.



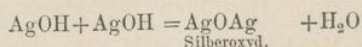
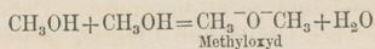
Bei den mehrbasischen Säuren bilden demnach auch die Alkohole mehrere Reihen von Salzen; nur wenn alle vertretbaren Wasserstoffatome der Säuren durch die Alkoholreste (in unserem Falle Methyl) ersetzt sind, sind die Salze neutral, in allen anderen Fällen sind die Salze sauer, d. h. es befindet sich in ihnen noch Wasserstoff, welcher durch jedes beliebige Metall ersetzt werden kann. So ist die in Gleichung c) entstandene Verbindung,



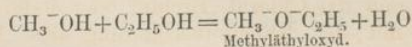
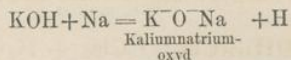
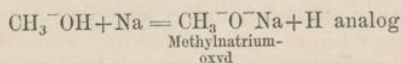
das primäre Methylsulfat, noch eine einbasische Säure, denn sie besitzt noch ein vertretbares H, das ebensowohl durch K, Na etc., wie durch Methyl oder irgend einen anderen Alkoholrest ausgetauscht werden kann.

In den zusammengesetzten Aethern ist gerade so wie bei den Sauerstoffsalzen der Alkoholrest nur durch Vermittelung des Sauerstoffs mit dem säurebildenden Element verbunden, in dem Methylnitrat mit dem Stickstoff, im Methylsulfat mit dem Schwefel.

2) Die Alkohole können in ihre Aether übergeführt werden, d. h. in ihre Oxyde, gerade so wie die Metallhydrate in die Metalloxyde:

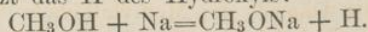


Allein es ist durchaus nicht nöthig, dass in diesen Oxyden beide Affinitäten des Sauerstoffs durch dieselbe Atomgruppe neutralisirt werden, vielmehr kann die zweite Affinität sowohl durch ein Metallatom als auch durch einen anderen Alkoholrest ausgetauscht sein:

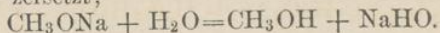


Aus allen diesen Gleichungen ersehen wir, dass der Methylalkohol sich wie eine einwerthige Basis verhält. Wir werden später Alkohole kennen lernen, die den zwei- und mehrwerthigen Basen entsprechen und diesen analog sich verhalten.

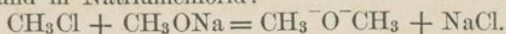
Der Methylalkohol löst Natrium unter bedeutender Wärmeerzeugung und unter Wasserstoffentwicklung auf, das Natrium ersetzt das H des Hydroxyls:



Der resultirende Körper, CH<sub>3</sub>ONa, Natriummethylat, ist fest und wird durch Wasser in Natriumhydrat und Methylalkohol zersetzt;

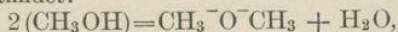


Mit den Chloriden der Alkohole setzt es sich um in die Aether und in Natriumchlorid:

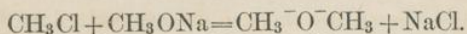


Der Methylalkohol erwärmt sich mit concentrirter Schwefelsäure sehr stark, und es entsteht das primäre Methylsulfat oder die Methylschwefelsäure,  $\text{CH}_3\text{HSO}_4$ , welche mit Metallen Salze bildet, weil in ihr ein durch Metalle vertretbares H existirt. Unterwirft man das Gemisch der Destillation, so erhält man das neutrale Methylsulfat oder den Schwefelsäuremethyläther  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ . Ist dagegen die Schwefelsäure nicht in grossem Ueberschuss vorhanden (wenn 1 Theil  $\text{CH}_4\text{O}$  auf 4  $\text{H}_2\text{SO}_4$  genommen worden ist), so entsteht beim Destilliren der Masse das Methyl-oxyd oder der Methyläther  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  oder  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\rangle \text{O}$ , bei gewöhnlicher Temperatur ein angenehm ätherartig riechendes Gas, das bei  $-23^\circ$  flüssig wird, leicht entzündlich ist und in Wasser sich leicht löst.

Wie der Methyläther können alle Aether der Alkohole dargestellt werden entweder, indem man den Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wodurch zwei Molecülen Alkohol ein Molecül Wasser entzogen wird, also eine Anhydridbildung stattfindet:



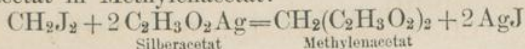
oder indem man das Chlorid, Bromid oder Jodid des Kohlenwasserstoffs mit der Natriumverbindung des Alkohols behandelt:



Nach dieser letzteren Methode können Aether mit verschiedenen Kohlenwasserstoffresten erzeugt werden, sogen. gemischte Aether.

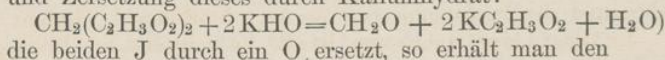
#### Oxydation des Methylalkohols.

Werden die Dämpfe des Methylalkohols über eine glühende Platinspirale bei Luftzutritt geleitet, oder wird in dem Methylenjodid  $\text{CH}_2\text{J}_2$  (nach Ueberführung desselben durch Silberacetat in Methylenacetat:





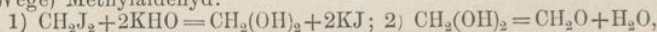
und Zersetzung dieses durch Kaliumhydrat:



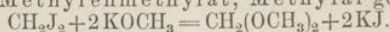
Methylaldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$ . Dieser Aldehyd ist eigentlich bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, bietet aber die eigenthümliche Erscheinung dar, dass sich mehrere Molecüle an einander lagern und so ein complicirtes Molecül bilden, einen Körper, welcher bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, bei 152° schmilzt, bei noch höherer Temperatur sich in Dampf verwandelt und Methylmetaldehyd heisst. Wird jedoch dieser Körper in den Gaszustand übergeführt, so zerfällt er wieder in den einfachen Aldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$ . Solche Verschmelzung mehrerer Molecüle zu einem einzigen nennen wir Polymerisation. Wir werden dieser Erscheinung häufiger begegnen.

Der Aldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$  ist, wie oben bemerkt worden ist, durch Austritt von Wasser, durch Anhydrisirung, aus dem Methylenhydrat  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  entstanden, weil zwei Hydroxyle an einem Kohlenstoffatom nicht bestehen bleiben. Wenn jedoch statt des Hydroxyls die Gruppe  $\text{O}^-\text{CH}_3$ , Oxymethyl, eingeführt wird, so sind auch diejenigen Verbindungen, welche zweimal, selbst dreimal diese Gruppe an einem Kohlenstoffatom enthalten, beständig.

So liefert Methylenjodid mit Kaliumhydrat (auf indirectem Wege) Methylaldehyd:

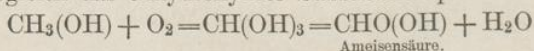


dagegen liefert dasselbe Methylenjodid mit Kalium- oder Natriummethylat das Methylenmethylat, Methylal genannt:



Das Methylal, welches auch durch vorsichtige Oxydation des Methylalkohols mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten werden kann, ist eine angenehm riechende, bei 42° siedende, in 3 Th. Wasser lösliche Flüssigkeit.

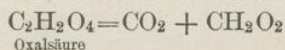
Geschieht die Oxydation durch stärker wirkende Mittel, z. B. durch Platinschwarz, durch Braunstein und Schwefelsäure, durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure, so erhält man sogleich das trihydroxylierte Substitutionsproduct:



**Ameisensäure**  $\text{CHO}(\text{OH})$  oder  $\text{CH}_2\text{O}_2$  (*Acidum formicicum*). Die Ameisensäure kommt in der Natur vor: in den Ameisen,

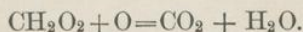
in manchen Fichtennadeln, in den Brennnesseln etc., und ist ein Product der Zersetzung von Zucker, Stärkemehl, Gummi etc. Im thierischen Organismus ist sie im Schweiß, im Blute und im Harn in sehr geringer Menge enthalten. Sie entsteht durch Oxydation des Methylalkohols, durch Zersetzung von Chloroform, Bromoform und Jodoform mittelst Kaliumhydrats in der Form des Kaliumsalzes, ferner aus Cyanwasserstoffsäure und kann endlich synthetisch aus Kohlenoxyd und Kaliumhydrat dargestellt werden.

Gewöhnlich wird sie durch Zersetzung der Oxalsäure bei Gegenwart von Glycerin gewonnen. Die Oxalsäure zerfällt nämlich hierbei in Kohlensäure und Ameisensäure:

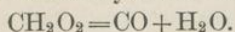


Man erwärmt gleiche Theile bei 100° getrockneter Oxalsäure und Glycerin auf 110°, bis die Gasentwicklung (Kohlensäure) aufgehört hat, setzt Wasser zur öligen Masse und destillirt. Man erhält auf diesem Wege eine verdünnte Säure. Die concentrirte Säure erhält man durch Zusatz einer neuen Menge entwässerter Oxalsäure (statt des Wassers) zu der öligen Masse und erhitzt, wobei unter abermaliger Kohlensäureentwicklung die concentrirte Ameisensäure überdestillirt.

Die Ameisensäure ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, von stark saurem Geschmack, die auf der Haut Blasen erzeugt. Sie erstarrt bei 1° zu glänzenden Krystallen, schmilzt dann bei 8.6°, siedet bei 99°, ist in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol löslich und ist als Dampf brennbar. Durch das Bestreben sich höher, d. h. zu Kohlensäure zu oxydiren, entzieht sie leicht reducirbaren Stoffen den Sauerstoff, wirkt also reducirend:



So reducirt sie z. B. Silber- und Quecksilbersalzlösungen. Man weist sie auch dadurch nach, dass man ihre Lösung mit einer Quecksilberchloridlösung erhitzt, es scheidet sich dabei Quecksilberchlorür (Calomel) aus. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt:



Mit Wasser bildet sie ein bei ca. 106° unter Zersetzung siedendes Hydrat  $\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , d. h. wahrscheinlich  $\text{CH}(\text{OH})_2$ , Orthoameisensäure.

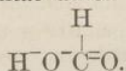


Der Ameisenspiritus, *Spiritus formicarum*, ist eine Auflösung von 4 Theilen Ameisensäure in 96 Theilen verdünnten Spiritus.

### Allgemeines über die organischen Säuren.

Die Ameisensäure kann als Prototypus aller organischen Säuren betrachtet werden. Wenn wir nämlich die Constitution der Ameisensäure uns noch einmal vergegenwärtigen, so finden wir, dass die vier Affinitäten des Kohlenstoffs in folgender Weise gesättigt sind:

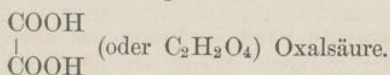
eine Affinität durch ein H  
zwei Affinitäten durch ein O und  
eine Affinität durch die Gruppe OH.



Das am Kohlenstoff haftende Atom H kann nun durch jedes beliebige einwerthige organische Radical vertreten werden, dieses Radical kann in sich noch so sehr complicirt gegliedert sein, wenn es nur der Anforderung genügt, eine freie Affinität noch zu besitzen. Oder: die in der Ameisensäure mit einem Atom H verbundene Gruppe COOH kann als einwerthige Gruppe ein anderes einwerthiges Element in einer organischen Verbindung vertreten und erzeugt dann eine Säure. Die Gruppe COOH ist Carboxyl, und die durch den Eintritt dieser Gruppe entstehenden Säuren sind Carbonsäuren genannt worden. Der Wasserstoff der Carboxylgruppe fungirt wie der Wasserstoff anorganischer Säuren, er ist leicht durch Metalle vertretbar, er ist sogenannter basischer Wasserstoff. Da nun die Carboxylgruppe nur ein Atom solchen Wasserstoffs besitzt, so ist sie einbasisch. Alle organischen Körper also, welche eine Carboxylgruppe besitzen, sind einbasische Säuren.

Sind in irgend einem organischen Körper zwei Carboxylgruppen vorhanden, so ist derselbe zweibasisch u. s. f. Die Anzahl der Carboxylgruppen bestimmt die Grösse der Basicität. Zwei einfache Beispiele mögen zur Erläuterung dienen: Ist der am Kohlenstoff haftende Wasserstoff der Ameisensäure durch die Gruppe CH<sub>3</sub>, Methyl, vertreten, so entsteht der

Körper  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  (oder  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) Essigsäure. Die Essigsäure ist einbasisch, denn sie besitzt die Carboxylgruppe nur einmal. Ist dagegen der am Kohlenstoff haftende Wasserstoff der Ameisensäure gleichfalls durch die Carboxylgruppe vertreten, so entsteht der Körper



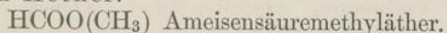
Die Oxalsäure ist zweibasisch, denn sie besitzt die Carboxylgruppe zweimal.

Vergleichen wir die empirische Zusammensetzung der Ameisensäure  $\text{CH}_2\text{O}_2$  mit der des Methylalkohols  $\text{CH}_4\text{O}$ , so finden wir, dass die Ameisensäure zwei H weniger und ein O mehr besitzt als der Methylalkohol. Alle Säuren besitzen zwei Atome Wasserstoff weniger und ein Atom Sauerstoff mehr als die Alkohole, von welchen sie sich herleiten.

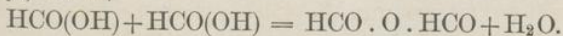
In den Säuren finden alle oben erwähnten Substitutionsgesetze Anwendung.

1) Der Wasserstoff des Carboxyls kann durch Metalle ausgetauscht werden, es entstehen so die Salze z. B.  $\text{HCOONa}$ .

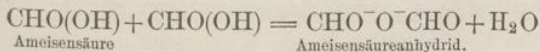
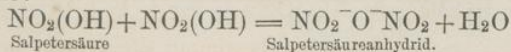
2) Der Wasserstoff des Carboxyls kann durch Alkoholreste ausgetauscht werden, es entstehen so die zusammengesetzten Aether:



3) Der Wasserstoff des Carboxyls kann auch durch den Säurerest selbst vertreten werden, wenn unter Säurerest die Säure minus OH verstanden wird, z. B. der Ameisensäurerest (Formyl) HCO;



Die so entstehenden Körper heißen Anhydride, die in analoger Weise constituirt sind, wie die anorganischen Säureanhydride:



Da das Anhydrid der Ameisensäure noch nicht bekannt ist,

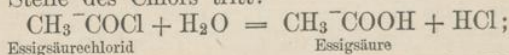


werden wir diese Körperklasse bei der nächsten Säure, der Essigsäure, näher kennen lernen.

4) Das Hydroxyl des Carboxyls kann durch Cl vertreten werden.

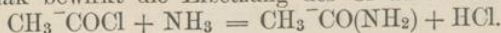
Von der Ameisensäure selbst hat dieser Körper, dem die Formel  $\text{HCOCl}$  zukommen würde, noch nicht dargestellt werden können, weil er sich stets in  $\text{CO}$  und  $\text{HCl}$  zerlegt, doch ist diese Reaction für fast alle anderen organischen Säuren ausgeführt worden.

Die so entstehenden Körper heissen Säurechloride. In ihnen kann das Chlor ausserordentlich leicht durch andere einwerthige Elemente oder Radicale ausgetauscht werden. Schon durch Wasser werden sie zersetzt, indem das Hydroxyl an die Stelle des Chlors tritt:



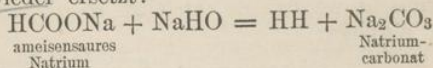
Essigsäurechlorid                      Essigsäure

Ammoniak bewirkt die Ersetzung des Cl durch  $\text{NH}_2$ :

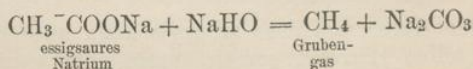


5) Das Hydroxyl des Carboxyls kann durch die Gruppe  $\text{NH}_2$  vertreten werden:  $\text{HCONH}_2$  (Formamid).

6) Bei der Destillation eines organischen Salzes mit überschüssigem Alkali wird die Carboxylgruppe abgespalten und durch H wieder ersetzt:

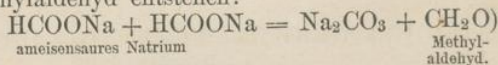


ameisensaures Natrium                      Natriumcarbonat



essigsaures Natrium                      Grubengas

7) Bei der Destillation eines organischen Salzes für sich wird ebenfalls, indem zwei Molecüle auf einander wirken, kohlen-saures Salz gebildet, während zugleich die beiden Säurereste sich aneinander lagern. (Wir werden diese Reaction später genauer kennen lernen. Bei der Ameisensäure würde der Methylaldehyd entstehen:

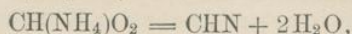


ameisensaures Natrium                      Methylaldehyd.

Verschiedene andere Austauschungen werden wir später noch kennen lernen.

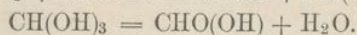
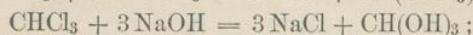
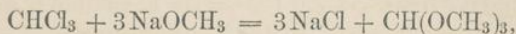
Als Salze der Ameisensäure erwähnen wir das Natrium-

salz  $\text{HCO}_2\text{Na}$  oder  $\text{CHNaO}_2$ , das Ammoniumsalz  $\text{HCO}_2(\text{NH}_4)$  oder  $\text{CH}(\text{NH}_4)\text{O}_2$ , welches beim raschen Erhitzen in Cyanwasserstoffsäure (s. später) und Wasser zerfällt:



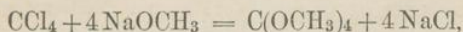
und das in schönen Nadeln krystallisirende und ziemlich schwer lösliche Bleisalz  $(\text{HCO}_2)_2\text{Pb}$ , welches zur Erkennung der Ameisensäure dient.

Die Ameisensäure ist eigentlich eine anhydrische Säure, durch Austritt von Wasser entstanden aus  $\text{CH}(\text{OH})_3$ . Wenn nun auch diese Säure selbst, die Orthoameisensäure, sehr unbeständig ist und keine Salze bildet, so sind doch ihre Aether beständig. So entsteht durch Einwirkung von Natriummethylat  $\text{NaOCH}_3$  auf Chloroform der Orthoameisensäuremethyläther  $\text{CH}(\text{OCH}_3)_3$ , während durch Einwirkung von Natriumhydrat auf Chloroform nur die gewöhnliche Ameisensäure (oder vielmehr ihr Natriumsalz) entsteht:



Das letzte Hydroxylsubstitutionsproduct des Grubengases, in welches die Ameisensäure überzugehen so sehr das Bestreben hat, ist  $\text{C}(\text{OH})_4$ . Aus diesem werden, wenn es in freiem Zustande auftritt,  $2\text{H}_2\text{O}$  ausgestossen, so dass die Verbindung  $\text{CO}_2$ , Kohlensäureanhydrid, entsteht. ( $\text{CH}_4\text{O}_4 - 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2$ .) Tritt es dagegen nicht in freiem Zustande auf, sondern ist wenigstens ein H durch ein Metall oder einen Kohlenwasserstoffrest vertreten, so wird nur ein Molecül Wasser abgespalten, und es entsteht die Verbindung  $\text{CO}(\text{OH})_2$  oder  $\text{CH}_2\text{O}_3$ .

Dagegen ist die Verbindung  $\text{C}(\text{OCH}_3)_4$ , Orthokohlensäuremethyläther, wohl beständig und kann durch Einwirkung von Natriummethylat auf Chlorkohlenstoff erhalten werden:



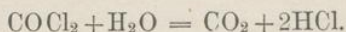
während Natriumhydrat bei der Einwirkung auf Chlorkohlenstoff nur kohlensaures Natrium neben Chlornatrium giebt.



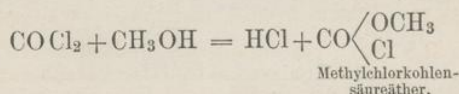
**Kohlensäure, CO<sub>2</sub>.** Sie ist bereits ebenso wie ihre Verbindungen mit den Metallen, ihre Salze, aus der anorganischen Chemie her bekannt (S. 163).

Substitutionsproducte der Kohlensäure. Beide OH der hypothetischen Kohlensäure CO(OH)<sub>2</sub> sind durch Cl ersetzt:

Chlorkohlenoxyd, Phosgen COCl<sub>2</sub>. Entsteht durch Vereinigung von Chlor und Kohlenoxyd im Sonnenlicht. Farbloses, unangenehm riechendes Gas, das in einer Kältemischung sich zu einer bei + 8° siedenden Flüssigkeit verdichtet. Mit Wasser zerlegt es sich zu Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure:



Das Chlorkohlenoxyd ist als Chlorid der Kohlensäure ein Säurechlorid und besitzt alle oben für diese Körperklasse erwähnten Eigenschaften. Leitet man Chlorkohlenoxyd in einen Alkohol, so erhält man den entsprechenden Chlorkohlensäureäther:



Die Chlorkohlensäureäther ihrerseits tauschen das Chlor sehr leicht gegen andere Elemente oder Radicale aus.

### Sulfosubstitutionsproducte des Grubengases.

Den meisten Sauerstoffabkömmlingen des Grubengases entsprechen Schwefelabkömmlinge, in denen also statt des Sauerstoffs Schwefel enthalten ist.

Methylsulphydrat oder Methylmercaptan CH<sub>3</sub>(SH), entsprechend dem Methylalkohol CH<sub>3</sub>(OH). Farblose, höchst unangenehm riechende, bei 21° siedende Flüssigkeit. Die Mercaptane sind Alkohole, in welchen der Sauerstoff durch Schwefel ausgetauscht ist und werden demgemäss dargestellt durch Erwärmen der Jodide (oder Bromide, Chloride) der Kohlenwasserstoffe mit Kaliumsulphydrat, KHS. Sie besitzen jedoch schon etwas sauren Charakter und vereinigen sich mit Metalloxyden unter Wasserabspaltung zu Metallverbindungen, z. B. CH<sub>3</sub>SK, namentlich mit Quecksilberoxyd, woher sie ihren Namen (*corpora Mercurio apta*)

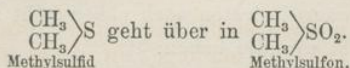
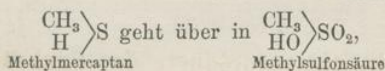
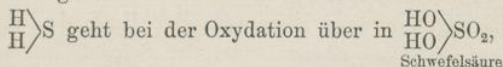
herieiten. Diese Metallverbindungen heissen Mercaptide, z. B. Kaliummethylmercaptid.

Durch Salpetersäure werden die Mercaptane in der Weise oxydirt, dass die Gruppe SH in  $\text{SO}_3\text{H}$  übergeführt wird, also  $\text{CH}_3\text{SH}$  geht über in  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  („Methylsulfonsäure“).

Schwefelmethyl  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , entsprechend dem Methyläther  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ . Unangenehm riechende Flüssigkeit, bei  $37^\circ$  siedend.

Die den „Aethern“ entsprechenden „Sulfide“ werden analog den Sulhydraten dargestellt, nur muss statt des Kaliumsulhydrats Kaliumsulfid  $\text{K}_2\text{S}$  angewendet werden. Sie sind indifferente Körper und werden durch Salpetersäure so oxydirt, dass zwei Sauerstoffatome an das Schwefelatom sich anlagern. Aus  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  entsteht  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  „Methylsulfon“.

Die Oxydation der Sulhydrate und der Sulfide verstehen wir leicht, wenn wir uns vergegenwärtigen, dass dieselben auch vom Schwefelwasserstoff hergeleitet werden können, indem ein H oder beide H des Schwefelwasserstoffs durch organische Radicale ersetzt sind:  $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix} \text{S}$ ,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix} \text{S}$ ,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{S}$ . Nun wird aber der Schwefelwasserstoff durch starke Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt, d. h. die beiden H werden in OH übergeführt und zwei O ausserdem an das S gebunden:  $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix} \text{S}$  geht über in  $\begin{matrix} \text{HO} \\ \diagdown \\ \text{HO} \end{matrix} \text{SO}_2$ . Wenn dagegen Wasserstoff des  $\text{H}_2\text{S}$  durch ein organisches Radical ersetzt ist, so erleidet letzteres durch die Salpetersäure keine Veränderung, es bleibt intact bei der sich vollziehenden Oxydation, wir haben somit die drei Stufenfolgen:

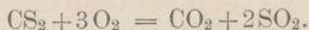


Methylsulfaldehyd  $\text{CH}_2\text{S}$  entsprechend dem Methylaldehyd  $\text{CH}_2\text{O}$ . Polymerisirt sich zu drei Moleculen, seine Formel ist also eigentlich  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$ . Er wird durch Reduction des Schwefelkohlenstoffs erhalten.

**Schwefelkohlenstoff**, *Carboneum sulfuratum*, *Alcohol sulfuris*,  $\text{CS}_2$ , entsprechend der Kohlensäure  $\text{CO}_2$ . Er entsteht, wenn Schwefeldampf über glühende Kohlen geleitet wird. Farblose, stark lichtbrechende, bei  $46^\circ$  siedende Flüssigkeit



von unangenehmem Geruch und scharfem Geschmack. Er besitzt das spec. Gew. 1.27, ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlensäure und Schwefelsäureanhydrid:

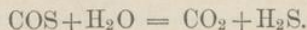


Er ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen, und löst seinerseits Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Fette etc.

Der Schwefelkohlenstoff findet in der Medicin und in den Gewerben Anwendung.

Durch nascirenden Wasserstoff wird er in den Methylsulfaldehyd  $\text{CH}_2\text{S}$  übergeführt:  $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2 = \text{CH}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$ .

Zwischen dem Schwefelkohlenstoff und der Kohlensäure in der Mitte steht die Verbindung  $\text{COS}$  Kohlenoxysulfid, ein farbloses Gas, welches durch Einwirkung starker concentrirter Säuren (Schwefelsäure, Essigsäure) auf Sulfoeyankalium entsteht, leicht brennbar ist und allmählich durch Wasser, schnell durch Basen zu Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zersetzt wird:



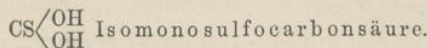
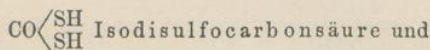
Wie von der Kohlensäure sich eine Menge von Salzen (Carbonate) und anderen Abkömmlingen herleiten, so auch von dem Schwefelkohlenstoff. Die Kohlensäure, die in freiem Zustande stets als Anhydrid auftritt, kann ihren Derivaten gegenüber betrachtet werden als  $\text{CO}(\text{OH})_2$ . Ebenso muss der Schwefelkohlenstoff in freiem Zustande als Anhydrid angesehen werden, und es leiten sich von ihm zwei Reihen von Verbindungen her, je nachdem der Grundtypus  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$  oder  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  ist. Eine dritte Reihe endlich, welche den Kohlensäurederivaten noch näher steht als die zweite, ist  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , so dass wir also haben:

$\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$  Trisulfocarbonsäure, Trithiokohlensäure,

$\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  Disulfocarbonsäure, Dithiokohlensäure,

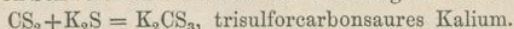
$\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  Monosulfocarbonsäure.

Den Verbindungen der beiden letzten Säuren entsprechen noch isomere, welche sich ableiten von der:



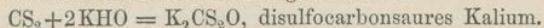
Es sind hauptsächlich die Salze und Aether dieser Säuren bekannt, z. B.  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{SCH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{array}$  Trisulfocarbonsäuremethyläther etc.

a. Das Kaliumsalz der ersten Säure stellt man dar durch Vermischen von Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Kaliumsulfid:



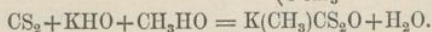
Aus diesem Salze können dann durch Einwirkung der Jodide oder Bromide der Kohlenwasserstoffe die Aether derselben leicht erhalten werden.

b. Das Kaliumsalz der zweiten Säure wird durch Vermischen von Schwefelkohlenstoff mit Kalilauge erhalten:



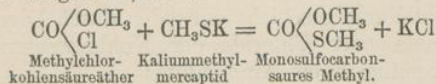
Wird statt der wässrigen Kalilauge die alkoholische Lösung des Kaliumhydrats mit Schwefelkohlenstoff vermischt, so erhält man das methyl-, äthyl-, etc. Kaliumsalz der Disulfocarbonsäure, je nachdem man Methylalkohol, Aethylalkohol etc. zur Auflösung des Kaliumhydrats benutzt hat. Bei Anwendung des Methylalkohols

z. B. erhält man die Verbindung:  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{SK} \\ \text{OCH}_3 \end{array}$  nach der Gleichung:



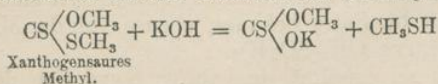
Diese Verbindungen haben den Namen Xanthogensäure-Verbindungen, und die eben erwähnte methylxanthogensaures Kalium. Aus den xanthogensauren Salzen können die Xanthogensäureäther nach den gewöhnlichen Methoden gewonnen werden. (Sie haben ihren Namen von ihrer Eigenschaft, mit Kupfersalzen einen gelben Niederschlag zu liefern, erhalten.)

c. Die Aether der dritten Säure werden durch Einwirkung der Chlorkohlensäureäther (s. S. 36) auf die Kaliumverbindung der Mercaptane dargestellt, z. B.:



d. Die Aether der vierten Säure werden durch Zersetzung der Sulfozycansäureäther (s. später) mittelst concentrirter Schwefelsäure dargestellt.

e. Die Aether der fünften Säure endlich durch Zersetzung der Xanthogensäureäther mittelst alkoholischer Kalilauge erhalten:





Von den freien Säuren sind bekannt: die Sulfokohlensäure  $\text{H}_2\text{CS}_3 = \text{CS} \begin{matrix} \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{SH} \end{matrix}$ , ein rothbraunes, unbeständiges Oel, und das sog. Schwefelkohlenstoffhydrat  $\text{H}_2\text{CS}_3\text{O} = \text{CS} \begin{matrix} \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ , ein nur in sehr niederer Temperatur bestehender fester Körper.

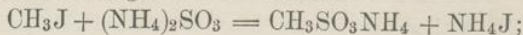
Chlorschwefelkohlenstoff (Sulfocarbonylchlorid),  $\text{CSCl}_2$ , entsprechend dem Phosgen  $\text{COCl}_2$ , wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff. Er ist eine rothe, erstickend riechende, bei 70° siedende Flüssigkeit, die am Licht allmählich sich polymerisirt und in farblose, bei 112° schmelzende Krystalle verwandelt.

Schliesslich muss noch eine Reihe schwefelhaltiger Derivate erwähnt werden, die gleiche Zusammensetzung mit den primären Aethern der schwefligen Säure besitzen und sich von diesen dadurch unterscheiden, dass in ihnen der Schwefel mit dem Kohlenstoff direct verbunden ist, während bei jenen die Bindung durch den Sauerstoff vermittelt wird. Sie heissen Sulfosäuren und bilden krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Salze.

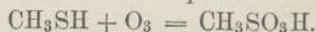
Da der schwefligen Säure die Constitution  $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$  zukommt, so sind natürlich zwei isomere Monomethylderivate möglich, von denen das eine  $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ , primäres schwefligsaures Methyl oder methylschweflige Säure, ein zusammengesetzter Aether ist, weil in ihm das Methyl durch Vermittelung des Sauerstoffs mit dem Schwefel verbunden ist, das andere  $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ , die Methylsulfonsäure darstellt.

Demnach ist in ihnen das Hydroxyl der Schwefelsäure durch einen Kohlenwasserstoffrest vertreten.

Ihre Darstellung geschieht entweder durch Digeriren der Jodide, Bromide oder Chloride der Kohlenwasserstoffe mit neutralem schwefligsaurem Ammonium:



oder durch Oxydation der Mercaptane mittelst Salpetersäure:



Von der Methylsulfonsäure  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  sind in reinem Zustande nur die Salze bekannt, ebenso von der Methylen-disulfonsäure  $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ .

Endlich sei erwähnt, dass durch Oxydation des Methyl-

sulfids mittelst starker Salpetersäure das Methylsulfon  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  erhalten werden kann, welches die Constitution

$$\begin{array}{c} \text{O} \diagup \text{S} \diagdown \text{CH}_3 \\ \text{O} \diagdown \text{S} \diagup \text{CH}_3 \end{array}$$

besitzt (s. oben).

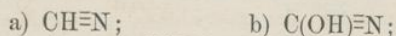
Wir werden die Eigenschaften der Sulfonsäuren bei den sog. aromatischen Körpern, wo sie von weit höherer Wichtigkeit sind, eingehender besprechen.

### Nitrogensubstitutionsproducte des Grubengases.

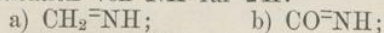
Neben den sauerstoffhaltigen Derivaten der Kohlenwasserstoffe sind die stickstoffhaltigen von hervorragendster Bedeutung, übertreffen sogar jene an Mannigfaltigkeit. Der Stickstoff als dreiwertiges Element kann drei Wasserstoffatome in einem oder mehreren Kohlenwasserstoffen vertreten, er kann seinerseits mit H verbunden (als  $\text{NH}^-$ ) zwei Wasserstoffatome in einem oder in zwei Kohlenwasserstoffen ersetzen, endlich kann er mit zwei H verbunden (als  $\text{NH}_2^-$ ) ein Wasserstoffatom in einem Kohlenwasserstoffe austauschen.

Es versteht sich von selbst, dass in diesen Kohlenwasserstoffen schon andere Substitutionen z. B. von Hydroxylen, für H stattgefunden haben können. Beispiele hierfür sind:

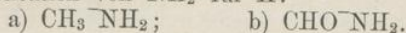
1) Substitution von N für 3 H in einem Kohlenwasserstoffe:



2) Substitution von NH für 2 H:



3) Substitution von  $\text{NH}_2$  für H:



Noch übersichtlicher wird diese Klasse von Körpern, wenn wir sie von einem anderen Gesichtspunkte aus betrachten, sie nämlich vom Ammoniak ableiten.

Im Ammoniak  $\text{NH}_3$  können die drei H nach einander ausgetauscht werden:

1) Durch einwerthige Kohlenwasserstoffreste, z. B.



Ammoniak



Methylamin



Dimethylamin



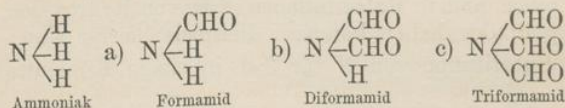
Trimethylamin.



Diese Körper heissen Amine oder Aminbasen, sie gleichen vollständig dem Ammoniak selbst, besitzen basischen Charakter, vereinigen sich wie jenes direct mit Säuren, z. B.  $\text{NH}_3\text{HCl}$  (Ammoniumchlorid);  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{HCl}$  (Methylammoniumchlorid);  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}$  (Dimethylammoniumchlorid);  $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{HCl}$  (Trimethylammoniumchlorid). Ja es kann sogar in diesen Salzen das H der Säure noch durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht werden und Verbindungen wie  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  (Tetramethylammoniumchlorid) entstehen. In den letzten Verbindungen kann für das Chlor (ebenso verhalten sich Brom und Jod) das Hydroxyl eintreten und Körper von der Formel  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$  (Tetramethylammoniumhydrat) bilden.

Das in Wasser gelöste Ammoniak verlangt ja auch die Formel  $\text{NH}_4(\text{OH})$ , Ammoniumhydrat, nur kann eine solche Verbindung nicht isolirt werden, weil sie sofort wieder in Wasser und Ammoniak zerfällt  $\text{NH}_4(\text{OH}) = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Wenn dagegen die vier H des Ammoniumhydrats durch Kohlenwasserstoffreste (Methyl) ersetzt sind, dann ist die Verbindung beständiger und lässt sich isoliren.

2) Der Wasserstoff des Ammoniaks kann nach einander durch einwerthige Säurereste ersetzt werden: Die Ameisensäure  $\text{CHO}(\text{OH})$  z. B. tauscht ihr Hydroxyl gegen  $\text{NH}_2$  aus:

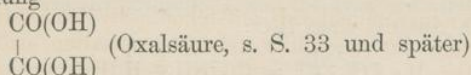


Diese Körper heissen Amide. Die beiden letzteren sind von der Ameisensäure noch nicht dargestellt worden, jedoch werden wir ihnen später bei der Essigsäure begegnen. Das erste Amid besitzt noch schwach basischen Charakter, durch den Eintritt des Säurerestes ist die säureanziehende Kraft des Ammoniaks fast neutralisirt.

Amine sind demnach substituirte Ammoniake, in welchen Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffreste, oder (wenn wir uns Hydroxyl durch die Amidogruppe ersetzt denken) durch Alkoholreste (Alkyle) ausgetauscht ist, Amide sind substituirte Ammoniake, in welchen Wasserstoff durch Säurereste vortreten ist:



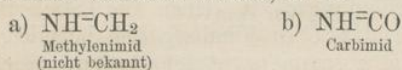
Enthält der mit  $\text{NH}_2$  verbundene organische Rest noch ein Carboxyl,  $\text{COOH}$ , was z. B. der Fall ist, wenn in Dicarbonsäuren nur ein Carboxyl sein  $\text{OH}$  gegen  $\text{NH}_2$  austauscht, so entstehen Verbindungen von schwach saurem Charakter, der Eintritt des  $\text{NH}_2$  vermag nicht die sauren Eigenschaften der Verbindung vollständig aufzuheben. Solche Verbindungen heissen Aminsäuren. So vermag z. B. die Verbindung



ein oder beide  $\text{OH}$  gegen  $\text{NH}_2$  auszutauschen, und es entsteht im ersten Falle eine Aminsäure:  $\begin{array}{c} \text{CO(NH}_2) \\ | \\ \text{CO(OH)} \end{array}$ , im anderen

Falle ein Amid:  $\begin{array}{c} \text{CO(NH}_2) \\ | \\ \text{CO(NH}_2) \end{array}$ . Aber schon die hypothetische Kohlensäure  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$  bildet solche zwei Verbindungen, von denen die eine  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$  Carbaminsäure, die andere  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$  Carbamid heisst.

3) Zwei Wasserstoffe des Ammoniaks können durch einen zweiwerthigen Rest vertreten werden, z. B.:

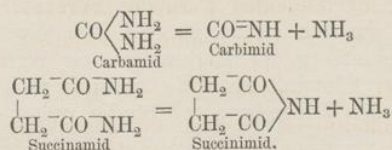


Diese Klasse von Körpern heisst Imide; von der ersteren Gattung, d. h. solchen, in denen die Gruppe  $\text{NH}$  (Imidgruppe) mit einem nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Kohlenwasserstoffrest verbunden ist, sind sehr wenige Verbindungen bekannt, von der zweiten Gattung dagegen zahlreiche.

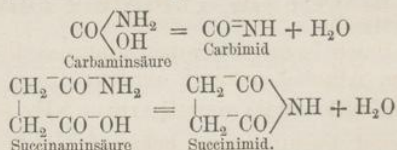
Die Gruppe  $\text{NH}$  verbindet alsdann meistens zwei Carboxylreste, z. B. aus der Verbindung  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{array}$  (Bernsteinsäure) leitet sich ab  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-CO} \end{array} \text{NH}$  (Succinimid). Die Imide können alsdann be-



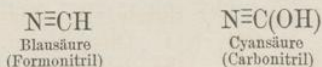
trachtet werden als aus den Amidn durch Austritt eines NH<sub>3</sub> entstanden:



Sie können aber auch aus den Aminsäuren entstanden gedacht werden durch Austritt eines H<sub>2</sub>O:



4) Endlich können alle drei Wasserstoffatome des Ammoniaks ersetzt sein durch einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest:

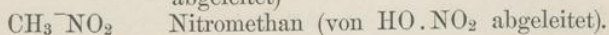
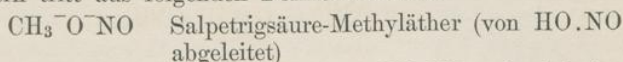


Diese Klasse von Körpern heisst Nitrile. Die sie charakterisirenden Eigenschaften werden wir später kennen lernen.

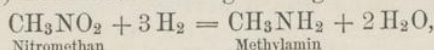
Ausser diesen stickstoffhaltigen Abkömmlingen der Kohlenstoffverbindungen, in denen der Stickstoff mit dem Kohlenstoff in directer Bindung sich befindet, haben wir schon oben die zusammengesetzten Aether, welche die Salpetersäure (und natürlich auch die salpetrige Säure) mit den Alkoholresten bildet, kurz erwähnt. In ihnen ist die Bindung des Stickstoffs an Kohlenstoff durch Sauerstoff vermittelt. Es giebt aber noch eine Klasse hierher gehörender Körper, die von der Salpetersäure sich ableitend gleiche Zusammensetzung mit den Salpetersäure-Aethern besitzen, dagegen den Stickstoff direct mit Kohlenstoff verbunden enthalten.

Wie zur Bildung der Sulfosäuren in der Schwefelsäure ein Hydroxyl durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt wird, so kann in der Salpetersäure das Hydroxyl ebenfalls ausgetauscht werden: z. B. (HO)NO<sub>2</sub> — CH<sub>3</sub>.NO<sub>2</sub>. Diese Stoffe heissen

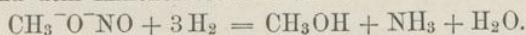
Nitroverbindungen. Ihre Isomerie mit den Salpetrigsäure-Aethern tritt aus folgenden Formeln hervor:



Alle Nitroverbindungen besitzen die charakteristische Eigenschaft, dass sie durch Reductionsmittel (z. B. nascirenden Wasserstoff) in Amidverbindungen übergeführt werden können:



während die ihnen isomeren Salpetrigsäure-Aether zu Ammoniak und dem Alkohol reducirt werden:



Ferner sind Verbindungen bekannt, welche zur salpetrigen Säure in demselben Verhältniss stehen, wie die Nitroverbindungen zur Salpetersäure, so dass sie also als Derivate der salpetrigen Säure betrachtet werden können, bei welchen das Hydroxyl des HO.NO durch ein organisches Radical ausgetauscht ist, z. B. CH<sub>3</sub>.NO. Diese Verbindungen heissen Nitrosoverbindungen. Durch Reductionsmittel werden sie ebenfalls in Amidverbindungen übergeführt: CH<sub>3</sub>.NO + 2H<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>.NH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.

Endlich muss noch eine Klasse von Stickstoffverbindungen hier erwähnt werden, welche den Imidoverbindungen entsprechen, jedoch statt des NH die Gruppe N(OH) enthalten. Natürlich ist das Stickstoffatom mit 2 Affinitäten an das organische Radical gebunden, z. B. CH<sub>2</sub>=N(OH). Sie heissen Oximidoverbindungen oder Oxime.

Selbstverständlich können auch an einen organischen Rest zugleich eine Amido- und eine Imidogruppe gebunden sein. Wenn beide Gruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, so dass sie 3 H eines C ersetzen, wie z. B. CH  $\begin{matrix} \langle \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ , so nennt man die Verbindungen Amidine.

Schliesslich sei noch eine Körperklasse erwähnt, welche sich von der unbekanntten Verbindung N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, d. h. H<sub>2</sub>N<sup>-</sup>NH<sub>2</sub> ableitet (der flüssige Phosphorwasserstoff P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = H<sub>2</sub>P<sup>-</sup>PH<sub>3</sub>,



entspricht übrigens dieser Verbindung), z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{HN} \cdot \text{NH}_2$ . Man nennt diese Verbindungen Hydrazine (von *Azote* = Stickstoff).

### Amine.

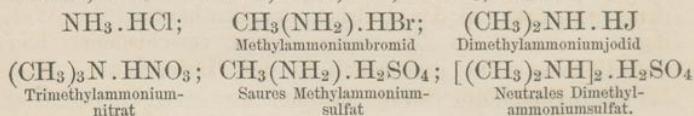
Die Aminbasen werden eingetheilt in:

- a) primäre Aminbasen, wenn ein Wasserstoff des Ammoniaks durch einen Kohlenwasserstoffrest vertreten ist;
- b) secundäre Aminbasen, wenn zwei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Kohlenwasserstoffreste vertreten ist;
- c) tertiäre Aminbasen, wenn alle drei H des  $\text{NH}_3$  durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht sind.

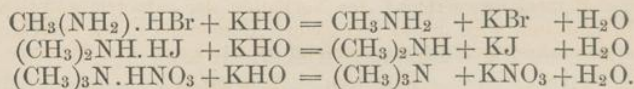
Die primären Aminbasen gleichen vollständig dem Ammoniak, besitzen fast denselben Geruch, sind starke Basen, und ihr salzsaures Salz bildet mit Platinchlorid ein in Wasser schwerlösliches Doppelsalz, z. B.  $(\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ .

Die secundären Aminbasen sind dem Ammoniak noch nahe verwandt, sie sind weniger flüchtig als die primären, sind ebenfalls starke Basen, doch ist ihr Platinchloriddoppelsalz nicht so schwer löslich.

Die tertiären Aminbasen weichen noch mehr in ihren chemischen Eigenschaften vom Ammoniak ab, ihr Platinchloriddoppelsalz ist leicht löslich, ihr Siedepunkt liegt noch höher als der der secundären Amine. Aber alle drei Klassen von Aminen vereinigen sich mit Säuren direct wie das Ammoniak, z. B. mit  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

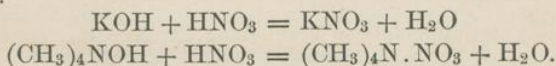


u. s. f. Aus diesen Salzen wird durch Kalilauge das betreffende Amin in Freiheit gesetzt:



Ist dagegen auch das vierte vertretbare Wasserstoffatom in den Ammoniaksalzen durch Kohlenwasserstoffreste vertreten,

so erhält man die substituirtten Ammoniumverbindungen, z. B.  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  Tetramethylammoniumbromid. Aus dieser salzartigen Verbindung lässt sich nicht mehr durch Kalilauge die Base in Freiheit setzen. Jedoch erhält man beim Behandeln derselben mit Silberoxyd eine Base  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ , Tetramethylammoniumhydrat, welche die Eigenschaften des Ammoniaks nicht mehr zeigt, sondern ihrem ganzen Verhalten nach dem Kaliumhydrat an die Seite gesetzt werden muss. Sie besitzt in hohem Grade basische Eigenschaften und bildet mit Säuren durch Austausch Salze:



Wir gehen nun zur Einzelbeschreibung der Amine über.

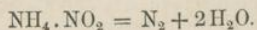
Methylamin  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$  oder  $\text{CH}_5\text{N}$ . Das Methylamin ist ein Gas, welches sich einige Grade unter  $0^\circ$  zu einer Flüssigkeit condensirt. Es hat einen stark ammoniakalischen Geruch, bläut rothes Lakmuspapier, ist in Wasser sehr löslich, bildet mit Chlorwasserstoffsäure weisse Nebel, verbindet sich mit Säuren zu krystallisirenden Salzen und giebt ein gelbes schwer lösliches Platindoppelsalz  $(\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Es ist entzündlich und brennt mit gelber Flamme.

Dimethylamin  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ . Farblose, bei  $8^\circ$  siedende, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit.

Trimethylamin  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  oder  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ . Kommt in der Natur vielfach vor (in vielen Pflanzen wie im *Chenopodium vulvaria*, in den Blüthen des Birnbaums, des Weissdorns etc. und als Zersetzungsproduct verschiedener Thier- und Pflanzenstoffe, namentlich in der Häringslake). Siedet bei  $9^\circ$ . Bildet mit Säuren Salze.

Die Salze dieser Aminbasen sind fast sämmtlich in Wasser und Alkohol leicht löslich.

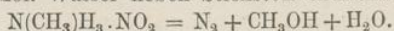
Bemerkenswerth ist das Verhalten der salpetrigsauren Salze. Bekanntlich wird das salpetrigsaure Ammonium schon beim Kochen seiner wässerigen Lösung zersetzt zu Stickstoff und Wasser:



Analog verhält sich das salpetrigsaure Salz der primären Aminbasen, deren wässrige Lösungen ebenfalls beim Kochen zersetzt

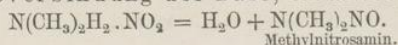


werden, nur dass nicht zwei Mol. Wasser, sondern ein Mol. Alkohol und ein Mol. Wasser neben Stickstoff entstehen:



Um eine solche Zersetzung herbeizuführen, genügt es, die Lösung irgend eines Salzes der Aminbase mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kalium zu kochen.

Anders verhalten sich die secundären Aminbasen. Kocht man die wässrige Lösung eines Salzes derselben mit Kaliumnitritlösung, so entsteht neben Wasser eine eigenthümliche Verbindung, eine sog. Nitrosoverbindung der Base, ein Nitrosamin:



Die Constitution dieser Verbindung ist:  $N \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \\ \diagdown N=O \end{matrix}$ .

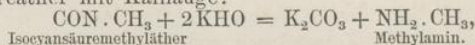
Die salpetrigsauren Salze der tertiären Aminbasen werden nur schwierig zersetzt und geben schliesslich dieselben Nitrosoverbindungen wie die der secundären Aminbasen.

Bei der Reduction der Nitrosamine mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen Hydrazinverbindungen, z. B.:  $(CH_3)_2N \cdot NO + 4H = H_2O + (CH_3)_2N \cdot NH_2$ , Dimethylhydrazin.

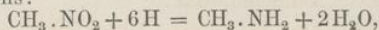
Tetramethylammoniumjodid  $(CH_3)_4NJ$ . Weisse in Alkohol sehr schwer lösliche Krystalle. Mit feuchtem Silberoxyd digerirt entsteht daraus Tetramethylammoniumhydrat  $(CH_3)_4NOH$ . Weisse zerfliessliche Krystallmasse mit stark basischen Eigenschaften, welche gut krystallisierende Salze bildet.

#### Bildungsweisen der Amine.

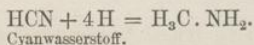
Die primären Amine entstehen 1) durch Kochen der Isocyanensäureäther mit Kalilauge:



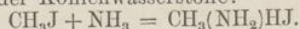
2) durch Reduction der Nitroverbindungen mittelst nascirenden Wasserstoffs:



3) durch Reduction der Cyanverbindungen mit nascirendem Wasserstoff, z. B.:

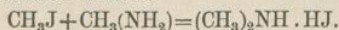


Sie entstehen ferner 4) in der Form ihrer Halogensalze durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Chloride, Bromide und Jodide der Kohlenwasserstoffe:

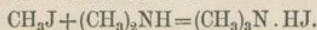


Die secundären Amine entstehen durch Einwirkung der

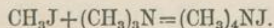
Jodide (natürlich auch Chloride und Bromide) der Kohlenwasserstoffe auf die primären Amine:



Die tertiären Amine entstehen durch Einwirkung der Jodide etc. auf die secundären Amine:



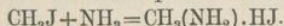
Endlich entstehen die Halogensalze der substituirten Ammoniumbasen durch weitere Einwirkung der Jodide etc. auf die tertiären Amine:



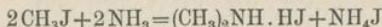
Auf diesem Wege ist es also möglich, von dem primären Amin ausgehend bis zum völlig substituirten Ammonium hinaufzusteigen.

Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die Chloride, Bromide und Jodide der Kohlenwasserstoffe entstehen nicht allein die primären Amine, sondern es erstreckt sich die Reaction bis zu den vierfach substituirten Ammoniumverbindungen. Diese Thatsache findet ihre Erklärung darin, dass gleichzeitig verschiedene Reactionen neben einander verlaufen:

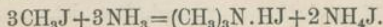
Dass 1) ein Molecül Chlorid, Bromid oder Jodid (wir wählen wieder das Jodid) mit einem Molecül Ammoniak in Wechselwirkung tritt: dann entsteht das Salz der primären Aminbase:



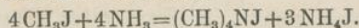
Dass 2) zwei Molecüle Jodid mit zwei Molecülen Ammoniak in Wechselwirkung treten: dann entsteht neben Ammoniumsalz das secundäre Aminsatz:



Dass 3) drei Molecüle Jodid mit drei Molecülen Ammoniak in Wechselwirkung treten; dann entsteht neben Ammoniumsalz das tertiäre Aminsatz:



Das 4) vier Molecüle Jodid mit vier Molecülen Ammoniak in Wechselwirkung treten; dann entsteht neben Ammoniumsalz das vierfach substituirte Ammoniumsalz:

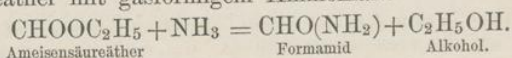


### Amide und Aminsäuren.

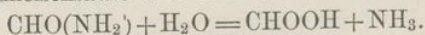
Wenn das Hydroxyl einer einbasischen organischen Säure durch die Gruppe  $\text{NH}_2$ , die Amidogruppe, ersetzt ist, dann entsteht ein Amid.



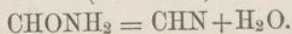
Die Ameisensäure, CHOOH, liefert das Formamid CHO(NH<sub>2</sub>). Dasselbe bildet sich beim Erwärmen von Ameisensäureäther mit gasförmigem Ammoniak:



Es ist eine farblose, in Wasser leicht lösliche, bei 194° siedende Flüssigkeit, welche sowohl durch Säuren wie durch Basen in Ameisensäure und Ammoniak verwandelt wird:

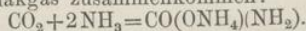


Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt liefert es unter Wasserabspaltung das Nitril (Blausäure):

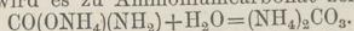


Die hypothetische Kohlensäure ist zweibasisch  $\text{CO} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , sie liefert demnach eine Aminsäure und ein Amid.

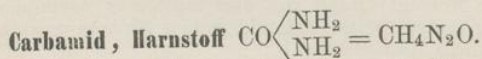
Carbaminsäure  $\text{CO} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ . Die Carbaminsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt, sondern nur in den Verbindungen, in welchen das H des Hydroxyls gegen Metalle oder Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht ist, also in der Form von Salzen und Aethern. Das Ammoniumsalz entsteht, wenn trockene Kohlensäure und trockenes Ammoniakgas zusammenkommen:



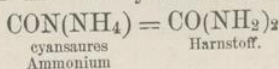
Durch Wasser wird es zu Ammoniumcarbonat zersetzt:



Die Aether der Carbaminsäure heissen Urethane, z. B. Methylurethan  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ , welches durch Einleiten von Chloreyan in Methylalkohol zu erhalten ist.



Der Harnstoff kommt im Harn aller Säugethiere, besonders dem der Fleischfresser vor, findet sich jedoch ausserdem im Blut, in der Leber, der Galle, der Lymphe, und bei pathologischen Zuständen in allen thierischen Flüssigkeiten. Er entsteht aus Phosgen und Ammoniak  $\text{COCl}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{HCl}$  und aus cyansaurem Ammonium:



In letzterem Falle findet also nur eine Umlagerung der Atome statt. Ferner entsteht er aus Harnsäure, Kreatin und Urethan.

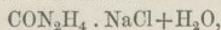
Er wird gewöhnlich entweder aus Menschenharn dargestellt, der zum dünnen Syrup verdampft und dann mit Salpetersäure versetzt wird, wodurch eine ziemlich schwer lösliche Verbindung des Harnstoffs mit der Salpetersäure als Niederschlag entsteht, oder aus Kaliumcyanat, durch Kochen desselben mit Ammoniumsulfat. In letzterem Falle entsteht zuerst Kaliumsulfat und Ammoniumcyanat, das sich zu Harnstoff umlagert.

Der Harnstoff krystallisirt in vierseitigen, rhombischen, gestreiften Prismen, die bei  $120^{\circ}$  schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen. Er ist geruchlos und von bitterem und kühlendem, dem Salpeter ähnlichem Geschmack. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa dem gleichen Gewicht Wassers unter bedeutender Temperaturerniedrigung auf, dagegen bei  $100^{\circ}$  in allen Verhältnissen, ist auch in Alkohol leicht löslich, aber fast unlöslich in Aether.

Seine Lösung reagirt nicht auf Lakmus, er verbindet sich jedoch sowohl mit Säuren als mit Basen, als auch mit Salzen:

mit HCl :  $\text{CON}_2\text{H}_4$ , HCl chlorwasserstoffsäure Verbindung,  
mit  $\text{HNO}_3$  :  $\text{CON}_2\text{H}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  salpetersäure Verbindung des Harnstoffs, schwer löslich in Wasser und in Salpetersäure, daher geeignet zur Abscheidung des Harnstoffs aus seinen Lösungen,

mit  $\text{HgO}$  :  $\text{CON}_2\text{H}_4$ ,  $\text{HgO}$ ,  
mit Natriumsalzen, z. B. mit NaCl:

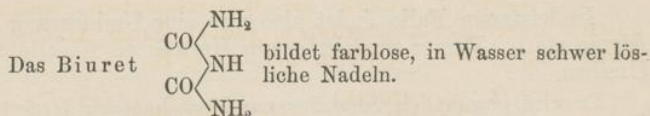


ferner mit vielen anderen Salzen, von denen die Verbindungen mit Quecksilberchlorid und Quecksilbernitrat hervorgehoben werden müssen.

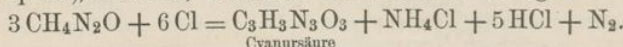
Zersetzungen des Harnstoffs. Der Harnstoff erleidet zweierlei Arten von Zersetzungen. Entweder wird aus einem oder aus zwei Moleculen  $\text{NH}_3$  abgespalten ( $\text{CON}_2\text{H}_4 - \text{NH}_3 = \text{CON}$ ,  $2 \text{CON}_2\text{H}_4 - \text{NH}_3 = \text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_5$ ) oder es treten die Elemente von einem Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  zum Harnstoffmolecul hinzu und veranlassen eine Spaltung desselben zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  ( $\text{CON}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2 \text{NH}_3$ ).

1) Beim Erhitzen auf  $150^{\circ}$ — $170^{\circ}$  zersetzt sich der Harnstoff unter Ammoniakentwicklung zu Biuret  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ :  
 $2 \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2 + \text{NH}_3$ .



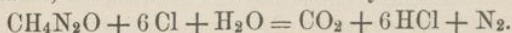


2) Durch Chlor wird der Harnstoff in Cyanursäure (s. später), Salmiak, Salzsäure und Stickstoff zerlegt:



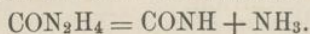
Hierbei findet zunächst die Spaltung von  $3 \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  in  $3 \text{CHNO}$  ( $= \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ ) und  $3 \text{NH}_3$  statt. Letztere werden aber durch das Chlor weiter zu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $5 \text{HCl}$  und  $2 \text{N}$  zerlegt.

Bei Gegenwart von Wasser wird er jedoch durch Chlor zu Kohlensäure, Salsäure und Stickstoff oxydirt:

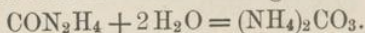


Hierbei findet die zweite Art von Zersetzung des Harnstoffs unter gleichzeitiger Zerstörung des Ammoniaks zu  $\text{HCl}$  und  $\text{N}$  statt.

3) Der Harnstoff zerfällt beim Erwärmen mit Silbernitratlösung, oder beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid, oder beim Erhitzen für sich in Ammoniak und Cyansäure:

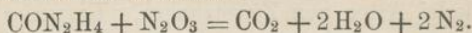


4) Beim Erhitzen mit Wasser unter höherem Druck, ferner beim Kochen mit Alkalien oder Säuren wird der Harnstoff in kohlen-saures Ammonium übergeführt:



Dieselbe Zersetzung erleidet der Harnstoff schnell und schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn faulende Stoffe, wie z. B. Harn, zugegen sind.

5) Durch Salpetersäure-Anhydrid zerfällt der Harnstoff in Kohlensäure und Stickstoff:

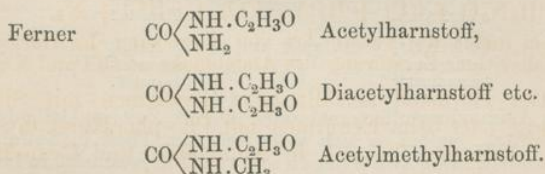
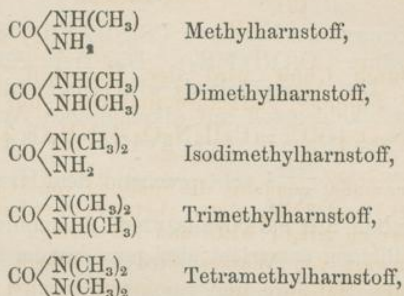


Auch hierbei erfolgt die Zersetzung zunächst in  $\text{CO}_2$  und  $2 \text{NH}_3$ , und letzteres wird durch  $\text{N}_2\text{O}_3$  in Stickstoff und Wasser zerlegt.

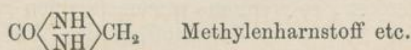
Die quantitative Bestimmung des Harnstoffs geschieht mit salpetersaurem Quecksilberoxyd (Mercurinitrat).

Es entsteht eine weisse, unlösliche Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + 2 \text{HgO} + \text{HNO}_3$ .

Im Harnstoff können die Wasserstoffatome wiederum durch einwerthige Atomgruppen, sowohl durch Alkohol wie durch Säureradiale vertreten werden; z. B.:



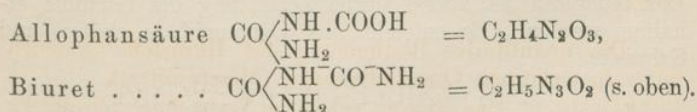
Es können demnach die 4H des Harnstoffs zum Theil durch Alkoholreste, zum Theil durch Säurereste ersetzt sein. Endlich können aber auch 2H des Harnstoffs durch ein zweiwerthiges Radical ausgetauscht sein, z. B.:



Die substituirten Harnstoffe können dargestellt werden:

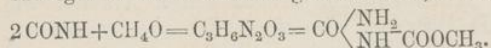
- 1) Durch Erhitzen von Harnstoff mit Aminbasen, mit Säurechloriden und Säureanhydriden;
- 2) Durch Kochen von cyansaurem Kalium mit den schwefelsauren Salzen der Aminbasen.
- 3) Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aminbasen.

Vom Harnstoff leiten sich ferner folgende Verbindungen ab:





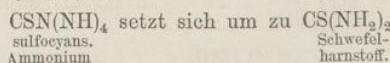
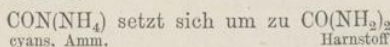
Die Aether der Allophansäure entstehen, wenn Cyan- säuregas in einen Alkohol geleitet wird, z. B.:



Sulfocarbaminsäure  $\text{CS}(\text{SH})(\text{NH}_2)$  entsprechend der Carbaminsäure  $\text{CO}(\text{OH})(\text{NH}_2)$ . Die freie Säure ist sehr un- beständig. Das Ammoniaksalz wird erhalten durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf alkoholisches Ammoniak.

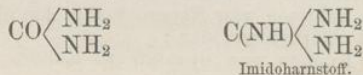
Sulfocarbamid, geschwefelter Harnstoff, Thio- harnstoff,  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ , entsprechend dem Harnstoff  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$ . Wird erhalten aus sulfocyanurem Ammonium.

Seine Bildung entspricht also ganz der des Harnstoffs aus cy- ansaurem Ammonium:



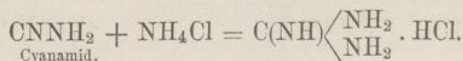
Trockenes Ammoniumsulfocyanat wird längere Zeit im Oelbade auf ca. 140° erhitzt, wobei es sich stets nur zum Theil in Sulfoharn- stoff umwandelt. Der Schwefelharnstoff krystallisirt in langen farblosen, bei 149° schmelzenden Nadeln oder Prismen. Er ver- bindet sich wie Harnstoff mit Säuren.

Wie wir den Sulfoharnstoff vom Harnstoff selbst dadurch ableiten, dass wir uns den Sauerstoff desselben durch Schwefel ersetzt denken, so können wir noch einen zu dieser Gruppe gehörenden Stoff vom Harnstoff in der Weise herleiten, dass wir den Sauerstoff durch den zweiwerthigen Ammoniakrest, die Imidgruppe  $\text{NH}$ , ausgetauscht uns vorstellen:



**Guanidin**, Imidoharnstoff,  $\text{C}(\text{NH}) \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} = \text{CN}_3\text{H}_5$ .

Das Guanidin ist zuerst durch Zersetzung des Guanins er- halten worden. Es entsteht aus Cyanamid (s. später) und Salmiak:

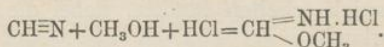






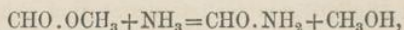
zersetzt, indem sich Ammoniumsalz und der Ameisensäureäther bildet, z. B.  $\text{CH}(\text{NH})\cdot\text{OCH}_3\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{CHO}\cdot\text{OCH}_3 + \text{NH}_3\cdot\text{HCl}$ .

Die Salze der Imidoameisensäureäther oder Formimidoäther entstehen leicht durch Einwirkung wasserfreier Säuren auf ein Gemisch eines Alkohols mit dem Nitril der Ameisensäure, indem eine Vereinigung der drei Verbindungen statthat:

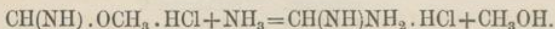


Aus den Salzen können dann die freien Imidoäther durch Kali- oder Natronlauge gewonnen werden.

Lässt man den salzsauren Formimidomethyläther mit Ammoniak (in alkoholischer Lösung) zusammenstehen, so erleidet derselbe die gleiche Veränderung, wie der Ameisensäureäther. Wie wir S. 50 gesehen haben, verwandelt sich der letztere durch Ammoniak in Formamid:



ebenso verwandelt sich der salzsaure Formimidoäther in salzsaures Formimidoamid, salzsaures Formamidin:



Das salzsaure Formamidin ist ein in Alkohol sehr leicht lösliches, an der Luft schnell zerfließliches Salz. Das freie Formamidin ist nicht darstellbar, weil es sich sofort unter Ammoniakabspaltung zersetzt.

Das Imid, welches von der Kohlensäure  $\text{COO}$  sich ableitet, das Carbimid  $\text{CONH}$ , werden wir später S. 65 kennen lernen.

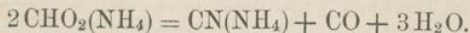
### Nitrile.

Wichtiger als die vom Grubengas sich herleitenden Imide ist das Nitril,  $\text{CH}=\text{N}$  nebst seinen Derivaten. In demselben ist der Wasserstoff leicht durch Metalle austauschbar, es besitzt also das Nitril saure Eigenschaften. Da man es zuerst aus dem »Berliner Blau« dargestellt hat, hat man ihm den Namen Blausäure gegeben, wie man  $\text{HCl}$ , welches aus dem Kochsalz dargestellt wird, als »Salzsäure« bezeichnet hat. Man hat aber noch weiter das  $\text{CHN}$  oder  $\text{HCN}$  dem  $\text{HCl}$  an die Seite gestellt, weil das  $\text{H}$  nicht nur durch Metalle, sondern auch durch Radicale leicht ersetzbar ist, hat der Atomgruppe  $\text{CN}$  den von *κυάνεος* (blau) hergeleiteten Namen Cyan gegeben, schreibt sie häufig  $\text{Cy}$  und bezeichnet

die Verbindungen, welche die Gruppe CN enthalten, als Cyanverbindungen, und die Säure HCN selbst als Cyanwasserstoffsäure.

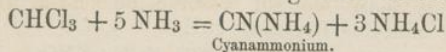
**Cyanwasserstoffsäure, Blausäure** (*Acidum hydrocyanatum*), CNH oder CyH. Die Blausäure in freiem Zustande kommt in der Natur nicht vor. Sie ist das Zersetzungsproduct einiger hoch constituirter Verbindungen, welche in den bitteren Mandeln, den Kernen der Kirschen und Pfirsichen, den Blüten und Blättern der Amygdaleen etc. vorkommen.

Die Kaliumverbindung CNK bildet sich aus den drei Elementen, wenn dieselben in sehr hoher Temperatur zusammentreffen; die Ammoniumverbindung, wenn Ammoniak über glühende Kohlen geleitet wird. Die Blausäure kann also aus unorganischen Stoffen gebildet werden. Ihre Ammoniumverbindung entsteht ferner beim Erhitzen von ameisensaurem Ammonium:



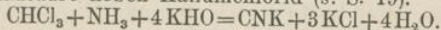
Ferner bildet sich Cyannatrium, wenn stickstoffhaltige organische Stoffe mit Natrium erhitzt werden. (Qualitative Reaction auf Stickstoff).

Endlich entsteht die Ammoniumverbindung der Blausäure, wenn Chloroformdampf und Ammoniakgas gemeinschaftlich durch ein auf 300° erhitztes Rohr geleitet werden:



Cyanammonium.

Wird jedoch zu einer Mischung von Chloroform und alkoholischem Ammoniak Kaliumhydrat gesetzt, so entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Reaction die Kaliumverbindung der Blausäure neben Kaliumchlorid (s. S. 19).



Cyankalium.

Die Blausäure wird dargestellt aus dem gelben Blutlaugensalz (einer complicirten Cyanverbindung von der Formel  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) und verdünnter Schwefelsäure. 10 Theile Blutlaugensalz werden mit 7 Th. Schwefelsäure und 15–20 Th. Wasser der Destillation unterworfen. Man erhält eine mit Wasser verdünnte Blausäure, die durch Chlorcalcium vom Wasser befreit werden kann.

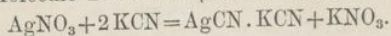
Die Blausäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 27° siedet, bei –15° erstarrt, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist und angezündet mit blauer Flamme brennt.



Sie ist äusserst giftig. In verdünntem Zustand verursacht ihr Geruch, der an den der bitteren Mandeln erinnert, unangenehmes Kratzen im Schlunde und Schwindel. Sie zersetzt sich beim Aufbewahren nach kurzer Zeit, besser hält sich ihre Lösung in Wasser und namentlich dann, wenn ein Tropfen Schwefelsäure oder ein Stückchen Phosphor zur Lösung hinzugesetzt wird. Mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffgas verbindet sie sich zu weissen, festen Verbindungen.

Man prüft eine Substanz auf Blausäure (qualitativ), indem man sie mit Natronlauge versetzt, dann Eisensulfatlösung hinzufügt und etwas erwärmt. Alsdann setzt man noch einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu und säuert mit Salzsäure an. War Blausäure vorhanden, so entsteht ein tiefblauer Niederschlag von Berliner Blau (s. später).

Den Gehalt einer verdünnten Blausäure (die officinelle soll ca. 2 Proc. enthalten) an wasserfreier Säure bestimmt man entweder dadurch, dass man überschüssige Silbernitratlösung hinzusetzt und den entstandenen weissen Niederschlag (Cyansilber) nach dem Auswaschen und Trocknen wägt, oder indem man die Säure mit Kalilauge versetzt und von einer Silbernitratlösung, deren Gehalt an Silbersalz genau bekannt ist, so lange hinzufügt, bis ein Tropfen derselben einen bleibenden, d. h. nach dem Umschütteln nicht wieder verschwindenden Niederschlag hervorruft. In diesem Falle bildet sich nämlich zuerst ein leicht lösliches Doppelsalz, Cyansilber-Cyankalium  $\text{AgCy} + \text{KCy}$ , welches durch Silbernitrat zersetzt das unlösliche Cyansilber liefert. Man setzt demnach von der Silbernitratlösung so lange hinzu, bis diese Zersetzung eben beginnt. Folglich zeigt jedes Molecül verbrauchten Silbersalzes ( $\text{AgNO}_3 = 170$ ) zwei Molecüle Blausäure ( $2\text{HCN} = 2 \times 27 = 54$ ) an:

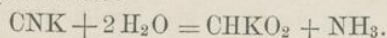


Obwohl die Blausäure Lakmuspapier kaum röthet, ist sie doch eine ausgesprochene Säure, ihr Wasserstoff tauscht sich leicht gegen Metalle aus. Die wichtigsten Salze sind:

**Kaliumcyanid, Cyankalium, KCN oder KCy**, welches man durch Schmelzen von entwässertem gelbem Blutlaugensalz unter Luftabschluss mit oder ohne Zusatz von Kaliumcarbonat darstellt.

Ein solches Cyankalium ist nicht rein, enthält kohlenstoffsaures und cyansaures Kalium, ist jedoch für die meisten Zwecke verwendbar. Reines Cyankalium erhält man durch Einleiten von Blausäure in alkoholische Kalilösung, wobei sich das in Alkohol schwer lösliche Cyankalium ausscheidet.

Das Cyankalium krystallisirt in Würfeln, ist sehr leicht löslich in Wasser, an der Luft zerfliesslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Seine Lösung zersetzt sich schnell, es entsteht ameisensaures Kalium und Ammoniak und eine braune amorphe Masse:



Die in der Luft enthaltene Kohlensäure macht aus dem Cyankalium die Blausäure frei, daher riecht das Cyankalium stets nach Blausäure. In trockenem Zustande ist es gegen Hitze, wenn der Sauerstoff der Luft nicht hinzutreten kann, sehr beständig, kann geschmolzen, sogar bei Luftabschluss verflüchtigt werden; bei Gegenwart von Luft aber, schneller durch Metalloxyde, wird es beim Erhitzen in cyansaures Kalium umgewandelt ( $\text{CNK} + \text{O} = \text{CNOK}$ ), mit Schwefel oder Schwefelmetallen erhitzt, giebt es Sulfoeyankalium:  $\text{CNK} + \text{S} = \text{CNSK}$ . Durch sein Bestreben, Sauerstoff aufzunehmen, ist es ein starkes Reductionsmittel. (Es findet in den Gewerben vielfach Anwendung.)

Cyanammonium  $\text{CN}(\text{NH}_2)$  wird aus dem Cyankalium mittelst Chlorammonium dargestellt. Es sublimirt bei  $36^\circ$  und ist äusserst giftig.

Cyanquecksilber  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  wird durch Auflösen von gefälltem Quecksilberoxyd in warmer verdünnter Blausäure erhalten und krystallisirt in farblosen Prismen, die ziemlich leicht in Wasser löslich sind und beim Erhitzen in Quecksilber und in Cyan (und Paracyan) zerfallen.

Cyansilber  $\text{CNAg}$ . Durch Fällen von Cyankalium mittelst Silbernitrat darstellbar, ist in Wasser und Salpetersäure unlöslich, löst sich aber in überschüssigem Cyankalium und bildet damit eine schön krystallisirende Doppelverbindung  $\text{CNAgCNK}$  \*). Man benutzt dieses Doppelsalz zur galvanischen Versilberung, wie das Cyandoppelsalz des Goldes zur Vergoldung, das des Nickels zur Vernickelung. (Vergl. auch oben „Bestimmung der Blausäure“.)

Kocht man eine Lösung von Kaliumcyanid mit einer Lösung eines Eisenoxydulsalzes, z. B. mit Eisensulfatlösung, so entsteht eine eigenthümliche Verbindung von Eisencyanür und Kaliumcyanid  $\text{Fe}(\text{CN})_2 + 4 \text{KCN}$ . Diese Verbindung ist

\*) Die sogenannten Schwermetalle bilden in gleicher Weise unlösliche Cyanide, aber lösliche Doppelcyanide. Nur das Cyanquecksilber ist löslich.

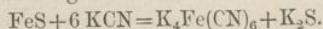


kein Doppelsalz der beiden Cyanide, sie wird durch Angriffsmittel nicht in der Weise zerlegt, dass das Eisencyanür sich vom Kaliumcyanid trennt, sondern alle sechs Cyangruppen sind innig unter einander und mit dem Eisen verbunden und bilden einen Atomcomplex, welcher noch 4 freie Affinitäten besitzt, die in unserem Falle durch 4K gesättigt sind. Das Kalium dieser Verbindung kann leicht gegen andere Metalle ausgetauscht werden, es kann auch durch Wasserstoff ersetzt werden, wodurch eine durch alle ihre Eigenschaften als Säure sich charakterisirende Verbindung resultirt.

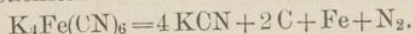
Die vierwerthige Gruppe  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\text{IV}}$  hat man Ferrocyan genannt und sie der Abkürzung wegen wohl auch Cfy geschrieben.

**Ferrocyanium**, gelbes Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanür, *Kalium ferrocyanatum flavum*,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  oder  $\text{K}_4\text{Cfy}$ , bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung aller Cyanverbindungen. Seine Entstehung aus dem Cyankalium ist oben angegeben.

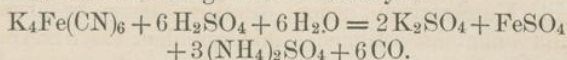
Man bereitet es im Grossen, indem man rohes Kaliumcarbonat (Pottasche) mit thierischen Abfällen (Horn, Leder, Blut etc.) und Eisenabfällen in eisernen Gefässen zusammenschmelzt, die erkaltete Schmelze auslaugt und die Lauge krystallisiren lässt. Durch das Schmelzen der genannten Stoffe wird vorerst durch den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der thierischen Abfälle Cyankalium und durch den Schwefelgehalt derselben Schwefeleisen gebildet und diese durch das Auflösen in Wasser in gelbes Blutlaugensalz und Schwefelkalium umgewandelt:



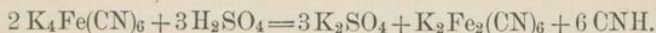
Das Ferrocyanium krystallisirt in gelben quadratischen Prismen mit 3 Moleculen Wasser:  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3 \text{H}_2\text{O}$ , ist luftbeständig, in 4 Theilen Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Es ist nicht giftig. Es verliert bei 100° langsam seinen Wassergehalt und wird weiss, gewinnt aber darauf, an der Luft liegend, nach und nach sein Krystallwasser und seine Farbe wieder. Bei einer der Rothgluth nahen Temperatur schmilzt es und zersetzt sich in Cyankalium, Kohle, Eisen und Stickstoff:



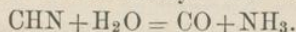
Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt es sich unter Entwicklung von Kohlenoxyd:



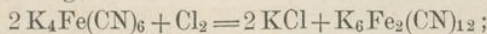
Mit verdünnter Schwefelsäure dagegen erhitzt, liefert es Blausäure (neben einer unlöslichen Verbindung, Ferrocyaneisenkalium):



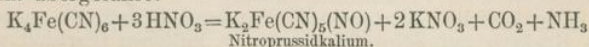
Im ersteren Falle wird die sich bildende Blausäure im Entstehungsmoment in Kohlenoxyd und Ammoniak zerlegt:



Durch oxydirende Mittel (Chlor in wässriger Lösung) werden zwei Moleculen Ferrocyankalium zwei Atome Kalium entzogen und Ferricyankalium oder rothes Blutlaugensalz gebildet.



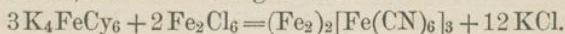
durch Salpetersäure wird das gelbe Blutlaugensalz in Nitroprussidkalium übergeführt:



Durch verdünnte Säuren wird in dem Ferrocyankalium dem Kalium Wasserstoff substituirt und so

Ferrocyanwasserstoffsäure  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  gebildet. Sie ist eine starke Säure, in welcher die vier vertretbaren Wasserstoffatome sowohl durch ein und dasselbe Metall, als auch durch verschiedene Metalle ersetzt werden können. Sie bläut sich rasch an der Luft durch Bildung von Berliner Blau (s. unten).

Ferrocyaneisen  $(\text{Fe}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  Ferrieisencyanür, erhalten aus irgend einem löslichen Ferrocyansalze und Eisenchlorid, **Berliner Blau** genannt:



Das Berliner Blau ist eine dunkelblaue in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Verbindung, die zur Erkennung des Blutlaugensalzes benutzt wird. Da aber alle Cyanverbindungen leicht in Blutlaugensalz übergeführt werden können (durch Kochen mit Kaliumhydrat und Eisensulfat<sup>1</sup>), so wird die Erzeugung des Berliner Blau als Erkennungsmittel des Cyans in seinen Verbindungen überhaupt benutzt.

Mit Eisenoxydulsalzen geben lösliche Ferrocyanverbindungen



einen weissen Niederschlag, der an der Luft (durch Oxydation) sich rasch bläut.

Mit Kupfersalzen geben dieselben einen rothbraunen, ebenfalls charakteristischen Niederschlag: Ferrocyan-  
kupfer  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

**Ferricyankalium**, rothes Blutlaugensalz,  $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ . Durch Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung des gelben Blutlaugensalzes zu erhalten. Tiefrothe, krystallisirende Verbindung, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Es giebt mit Eisenoxydulsalzen einen dem Berliner Blau sehr ähnlichen tiefblauen Niederschlag.

Eisenoxydsalze geben keine Fällung, werden aber braun gefärbt.

Durch Säuren entsteht aus dem Ferricyankalium die Ferricyanwasserstoffsäure,  $\text{H}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ . Bräunliche, zerfliessliche Nadeln, die sich an der Luft sehr schnell bläuen.

Nitroprussidverbindungen werden, wie oben erwähnt, aus den Ferrocyanverbindungen durch Salpetersäure erhalten. Am wichtigsten ist das Nitroprussidnatrium  $\text{Na}_2\text{FeCy}_5(\text{NO})$ , welches in schönen rubinrothen, rhombischen Krystallen krystallisirt. Alle löslichen Nitroprussidverbindungen sind ein empfindliches Reagens auf Schwefel in seinen löslichen Verbindungen. Auch die verdünntesten Lösungen der Metallsulfide werden durch Nitroprussidnatrium purpurroth gefärbt. Die Farbe verschwindet aber schnell.

Entsprechend den Blutlaugensalzen giebt es eine Reihe von Verbindungen, in welchen das Eisen durch Mangan, Chrom und Kobalt ersetzt ist.

So sind bekannt Manganocyankalium  $\text{K}_4\text{MnCy}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ , tiefblaue quadratische Tafeln und Manganicyankalium  $\text{K}_6\text{Mn}_2\text{Cy}_{12}$ , tiefrothe rhombische Prismen, beide Salze ziemlich leicht zersetzbar. Ferner Chromicyankalium  $\text{K}_6\text{Cr}_2\text{Cy}_{12}$ , hellgelbe Prismen, ebenfalls leicht zersetzbar. Am beständigsten sind noch die Cobalticyanverbindungen, von denen wir das Cobalticyankalium  $\text{K}_6\text{Co}_2\text{Cy}_{12}$ , gelbe Prismen, und die Cobalticyanwasserstoffsäure  $\text{H}_6\text{Co}_2\text{Cy}_{12}$ , weisse faserige Krystalle, hervorheben.

In der Cyanwasserstoffsäure CNH kann das H nicht nur durch Metalle ersetzt werden, sondern auch durch die Halogene: Chlor, Brom, Jod.

Chlorcyan, CNCl. Es giebt zwei Modificationen des Chlorecyans, eine flüssige und eine feste. Sie unterscheiden sich von einander durch die Grösse ihres Molecüls, die flüs-

sige besitzt das Molecül  $CNCl$ , die feste ein dreimal so grosses:  $C_3N_3Cl_3$ .

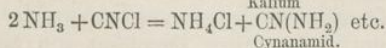
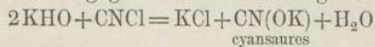
Einfach Chloreyan,  $CNCl$ , wird erhalten, wenn man Chlor auf Cyanquecksilber in der Kälte ( $-7^\circ$ ) einwirken lässt. Farblose bei  $+15^\circ$  siedende Flüssigkeit. In reinem Zustande aufbewahrt, hält es sich lange unverändert, in unreinem Zustande geht es bald in festes Chloreyan über.

Dreifach Chloreyan,  $C_3N_3Cl_3$ . Aus dem vorigen oder durch Einleiten von Chlor in wasserfreie Blausäure in directem Sonnenlichte zu erhalten. Es krystallisirt in bei  $145^\circ$  schmelzenden, bei  $190^\circ$  siedenden Nadeln oder Blättchen und ist sehr giftig.

Cyanquecksilber mit Brom behandelt giebt Bromcyan,  $CNBr$ ; bei  $150^\circ$  siedender, in langen Nadeln krystallisirender Körper.

Durch Jod entsteht aus Cyanquecksilber Jodecyan,  $CNJ$ , feine weisse Nadeln, die bei  $45^\circ$  sublimiren, einen durchdringenden Geruch besitzen und giftig sind.

Das Chlor, das Brom und das Jod in diesen Cyanverbindungen tauschen sich sehr leicht gegen andere einwerthige Atomgruppen aus:



Das H der Blausäure kann aber auch durch Alkoholreste vertreten werden, so dass Cyanäther entstehen. Allein ein Unterschied in der Bindung der Atome der Blausäure untereinander, welcher in den bis jetzt betrachteten Verbindungen des Cyans noch nicht hervorgetreten ist, muss hier erörtert werden.

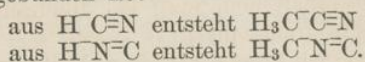
Wenn wir nämlich, wie es oben bei den Imiden geschehen ist, zur Erleichterung des Verständnisses die Stickstoffverbindungen mit den Sauerstoffverbindungen vergleichen, so können wir nach den bisherigen Erörterungen die Blausäure als Ameisensäure betrachten, in welcher das OOH durch N ausgetauscht ist:  $CH \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$  ist Ameisensäure,  $CH \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown \end{matrix}$  ist Blausäure.

Allein wir können uns eine mit der Blausäure gleich zusammengesetzte Verbindung denken, welche durch Austausch des O im Kohlenoxyd durch NH entstanden wäre, aus  $C^{\equiv}O$  wird  $C^{\equiv}NH$ , also das dem Kohlenoxyde entsprechende Imid.

Ob die Blausäure selbst thatsächlich das Nitril der Ameisensäure  $H^{\cdot}C \equiv N$ , oder das Imid des Kohlenoxyds  $C^{\equiv}N^{\cdot}H$



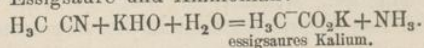
ist, wissen wir nicht, wahrscheinlich ist es, dass sie bei der leichten Beweglichkeit der drei sie zusammensetzenden Atome sowohl als Nitril wie als Imid reagirt. Sobald wir jedoch das H der Blausäure durch organische Radicale ersetzen, können wir je zwei isomere Verbindungen erhalten, bei welchen in der einen der Kohlenstoff des Radicals an den Kohlenstoff, in der anderen an den Stickstoff der Cyangruppe gebunden ist:



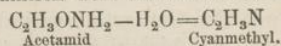
Man bezeichnet die erste Klasse von Verbindungen als Nitrile oder Cyanide, z. B.  $\text{H}_3\text{C}^-\text{C}\equiv\text{N}$  als Acetonitril (Nitril der Essigsäure) oder Methylcyanid, die zweite Klasse als Carbylamine oder Isocyanide, z. B.  $\text{H}_3\text{C}^-\text{N}\equiv\text{C}$  Methylcarbylamin oder Methylisocyanid.

Cyanmethyl  $\text{H}_3\text{C}^-\text{C}\equiv\text{N} = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ . (Der Kohlenstoff des  $\text{CH}_3$  ist mit dem Kohlenstoff des Cyans verbunden.) Es wird durch Destillation von methylschwefelsaurem Kalium mit Cyankalium, oder durch Digestion von Methyljodid mit Cyankalium dargestellt:  $\text{CH}_3\text{J} + \text{KCN} = \text{CH}_3\text{CN} + \text{KJ}$ .

Es ist eine bei 82° siedende, ätherisch riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt es in Essigsäure und Ammoniak:



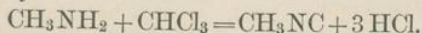
Es wird auch durch Destillation von Acetamid (siehe unter Essigsäure) mit Phosphorsäureanhydrid erhalten. Phosphorsäureanhydrid entzieht nämlich dem Acetamid ein Molecül Wasser:



Es wird deshalb auch Acetonitril genannt. Durch die Einwirkung von Natrium entsteht aus ihm das polymere Cyanur-methyl, Kyanmethin,  $(\text{CH}_3\text{CN})_3$ , welches ein bei 180° schmelzender basischer Körper ist.

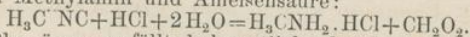
Isomeres Cyanmethyl, Methylcarbylamin  $\text{H}_3\text{C}^-\text{N}\equiv\text{C}$ . (Der Kohlenstoff des CH ist mit dem Stickstoff des Cyans verbunden.) Es wird durch Digestion von Jodmethyl (1 Mol.) mit Cyansilber (2 Mol.) dargestellt. Zuerst bildet sich eine Doppelverbindung von Cyanmethyl-Cyansilber, welche durch Cyankalium zerlegt wird; ebenso entsteht es, aber gemengt mit dem vorhergehenden, bei der Destillation

von methylschwefelsaurem Kalium mit Cyankalium, endlich durch Digestion von Chloroform mit Methylamin unter Zusatz von Kaliumhydrat:

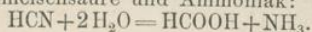


Es ist dies dieselbe Reaction, wie die, nach welcher aus Chloroform und Ammoniak Blausäure entsteht (s. S. 57). Nimmt man statt des Ammoniaks methylyirtes Ammoniak (Methylamin), so erhält man statt der Blausäure die methylyirte Blausäure (Isocyanmethyl).

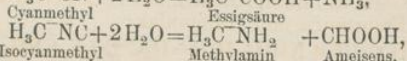
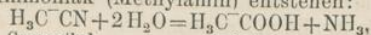
Das Isocyanmethyl ist eine bei 59° siedende, höchst unangenehm riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. Durch Alkalien wird es kaum angegriffen. Durch Säuren zerfällt es sofort in Methylamin und Ameisensäure:



Die Blausäure zerfällt bekanntlich durch Aufnahme zweier Mol. Wasser in Ameisensäure und Ammoniak:



Dieselbe Zersetzung erleiden die beiden Cyanmethyle (methylyirte Blausäure), das eine durch die Einwirkung von Alkalien, das andere durch die der Säuren, nur dass in dem einen Falle, bei dem Cyanmethyl, methylyirte Ameisensäure (Essigsäure) und Ammoniak, im anderen Falle, beim Isocyanmethyl, Ameisensäure und methylyirtes Ammoniak (Methylamin) entstehen:



weil beim Cyanmethyl das Methyl mit dem Kohlenstoff, beim Isocyanmethyl das Methyl mit dem Stickstoff des Cyans verbunden ist und verbunden bleibt.

Alle Cyanide werden durch Kochen mit Alkalien oder Säuren zersetzt, und zwar die eigentlichen Cyanide in die Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt und Ammoniak, die Isocyanide in Aminbasen und Ameisensäure.

### Cyansäureverbindungen.

Es giebt eine grosse Zahl von Verbindungen, welche von den Cyanverbindungen sich durch den Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom unterscheiden, z. B. KCN, KCNO;  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CNO}$ . Man bezeichnet dieselben mit dem gemeinschaftlichen Namen Cyansäureverbindungen. Aber wenn wir die beiden oben S. 63 erwähnten Verbindungen

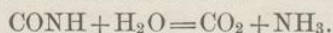


HCN und deren Derivate mit noch einem Atom Sauerstoff vereinigt uns denken, so erhalten wir wiederum zwei Verbindungsreihen. Aus dem Nitril der Ameisensäure  $\text{H}\text{C}\equiv\text{N}$  würde durch die erfolgende Oxydation  $\text{HO}\text{C}\equiv\text{N}$  entstehen, d. h. der Wasserstoff in Hydroxyl umgewandelt werden, gerade so wie bei der Oxydation der Ameisensäure ( $\text{H}\cdot\text{COOH}$ ) zu Kohlensäure ( $\text{HO}\cdot\text{COOH}$ ). Die von der Säure  $\text{HO}\text{C}\equiv\text{N}$  durch Austausch des Wasserstoffs gegen Metalle oder Radicale sich herleitenden Verbindungen müssen naturgemäss als die wahren Cyansäureverbindungen aufgefasst werden.

Dagegen müsste aus dem Imid des Kohlenoxyds  $\text{C}\equiv\text{N}\text{H}$  durch Hinzutreten von Sauerstoff das Imid der Kohlenensäure  $\text{O}\text{C}\equiv\text{N}\text{H}$  entstehen, gerade so wie das Kohlenoxyd selbst zu Kohlensäure sich oxydirt (aus  $\text{C}\equiv\text{O}$  entsteht  $\text{O}\text{C}\equiv\text{O} = \text{CO}_2$ ). Die von der Säure  $\text{O}\text{C}\equiv\text{N}\text{H}$  sich herleitenden Verbindungen werden als Isocyansäureverbindungen bezeichnet.

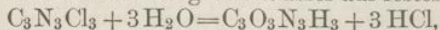
Jedoch kennen wir auch hier wieder nur eine Cyansäure, ebenso nur eine Reihe von cyansauren Salzen, dagegen die beiden Reihen von Cyansäureäthern. Die eigentlichen Cyansäureäther sind sehr unbeständige Körper, während die Isocyansäureäther beständiger und auch schon seit längerer Zeit als die anderen bekannt sind.

Cyansäure,  $\text{CONH}$ . Ein unter 0° sich verdichtendes Gas von stechendem Geruch, das mit Wasser sich schnell zu Kohlensäure und Ammoniak zersetzt:

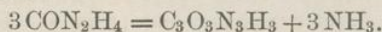


Sie verwandelt sich sehr leicht in eine polymere, feste porcellanartige Masse: Cyamelid. Man stellt sie dar durch Erhitzen der

Cyanursäure  $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3\text{H}_3$ , welche ein dreimal so grosses Moleculargewicht besitzt, als die Cyansäure. Die Cyanursäure erhält man durch Einwirkung von Wasser auf festes Chloreycan:



ferner durch Erhitzen des mit Salzsäure gesättigten Harnstoffs auf 150°:

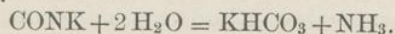


Sie krystallisirt mit 2 Mol. Wasser.

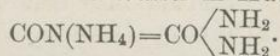
Die Cyansäure ist eine einbasische, die Cyanursäure

eine dreibasische Säure, welche mit den Metallhydraten drei Reihen von Salzen bildet.

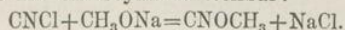
Cyansaures Kalium, Kaliumcyanat,  $\text{CONK}$ . Wird durch Schmelzen von Cyankalium mit Mennige,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  erhalten, krystallisirt in dicken kurzen Nadeln oder Blättchen und wird durch Wasser leicht in Kaliumcarbonat und Ammoniak zersetzt:



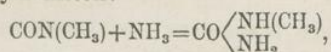
Cyansaures Ammonium,  $\text{CON}(\text{NH}_4)$ , durch Zusammenleiten von Cyansäuregas und Ammoniakgas erhalten, setzt sich beim Kochen mit Wasser in Harnstoff um:



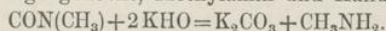
Cyansäuremethyläther,  $\text{CNO}(\text{CH}_3)$ , durch Einwirkung von Natriummethylat auf Chloreyan darstellbar:



Isocyansäure-Methyläther,  $\text{CON}(\text{CH}_3)$ , entsteht neben Cyanursäuremethyläther durch Destillation von methylschwefelsaurem Kalium mit cyansaurem Kalium und ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit von heftigem, zu Thränen reizendem Geruch. Mit Ammoniak liefert er Methylharnstoff:



mit Kalilauge gekocht, Methylamin und Kaliumcarbonat:



Cyanursäuremethyläther,  $\text{C}_3\text{O}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$ , polymer mit Isocyansäuremethyläther. Weisse krystallisirende Verbindung, bei  $175^\circ$  schmelzend, bei  $295^\circ$  siedend. Liefert beim Kochen mit Kali ebenfalls Methylamin.

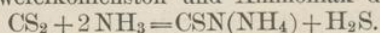
Entsprechend den zwei Reihen Cyansäureverbindungen giebt es zwei Reihen von Verbindungen, in welchen der Sauerstoff jener durch Schwefel vertreten ist, die Sulfoeyan- und Isosulfoeyansäureverbindungen. Aber auch unter den Sulfoeyanverbindungen ist nur eine Säure und nur eine Reihe von Salzen bekannt.

Sulfoeyansäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure,  $\text{CSNH}$ , ölige, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die sehr leicht in Blausäure und Persulfoeyansäure  $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_3$  zerfällt.

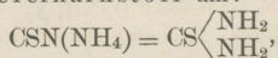


**Sulfocyankalium**, Rhodankalium, CSNK, wird durch Zusammenschmelzen von Cyankalium mit Schwefel erhalten. Es krystallisirt in dem Salpeter ähnlichen Säulen, ist zerfliesslich und in Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung sehr leicht löslich. Mit Eisenchloridlösung selbst in verdünntester Lösung zusammengebracht, färbt es sich roth.

**Sulfocyanammonium**, Rhodanammonium, CSN(NH<sub>4</sub>), wird aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak dargestellt:



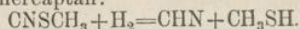
Farblose, zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Tafeln. Im Oelbad auf 140° erhitzt, setzt es sich zum Theil in Schwefelharnstoff um:



beim Erhitzen auf 180° dagegen in sulfocyansaures Guanidin (s. S. 55).

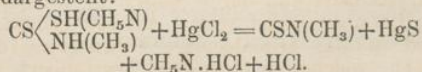
Von den Aethern der Sulfocyansäure heissen diejenigen, welche den Cyansäureäthern entsprechen, Sulfocyansäureäther, die den Isocyansäureäthern entsprechenden heissen Senföle.

Sulfocyansäure-Methyläther, CN(SCH<sub>3</sub>), aus methylschwefelsaurem Kalium oder Methyljodid und Sulfocyankalium darstellbar. Farblose, lauchartig riechende, bei 133° siedende Flüssigkeit. Wasserstoff im Status nascens verwandelt ihn in Blausäure und Methylmercaptan:



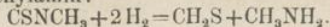
Beim Erhitzen auf 180° geht er zum Theil in den polymeren Sulfocyanursäure-Methyläther (CN.SCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> über, welcher bei 188° schmelzende Krystalle bildet, während ein anderer Theil in das isomere Methylenföle sich umwandelt.

Methylenföle, CS(NCH<sub>3</sub>). Aus dem Methylaminsalz der Methylsulfocarbaminsäure (erhalten durch Zusammenbringen von Schwefelkohlenstoff und Methylamin  $\text{CS} \begin{array}{l} \langle \text{SH}(\text{CH}_5\text{N}) \\ \text{NH}(\text{CH}_3) \end{array}$ ) und Quecksilberchlorid dargestellt:



Weisse, stechend nach Meerrettig riechende, bei 34° schmelzende und bei 119° siedende Krystallmasse.

Wasserstoff im Status nascens verwandelt es in Methylsulfaldehyd und Methylamin:







Von den Nitroverbindungen des Grubengases erwähnen wir:

Nitromethan,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Es entsteht durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Jodmethyl und ist eine bei  $101^\circ$  siedende Flüssigkeit. Durch nascirenden Wasserstoff geht es in Methylamin über. Mit Natriumhydrat liefert es Natriumnitromethan  $\text{CH}_2\text{NaNO}_2$ , eine weisse feste Substanz, die durch Brom in Bromnitromethan  $\text{CH}_2\text{BrNO}_2$ , durch salpetrige Säure in Methylnitrosäure  $\text{CH}(\text{NO}_2)\text{N.OH}$  übergeführt wird.

Wird Methylalkohol mit einem Gemenge von Kochsalz, Salpeter und Schwefelsäure destillirt, so entsteht Chlorpikrin oder Nitrochloroform  $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ , eine farblose, bei  $112^\circ$  siedende, durchdringend riechende Flüssigkeit, deren Dampf zu Thränen reizt. Durch nascirenden Wasserstoff wird es ebenfalls in Methylamin übergeführt.

Nitroform  $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$  entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Trinitrocyanmethyl. Es krystallisirt in würfelförmigen, unangenehm riechenden und bitter schmeckenden Krystallen, die bei  $15^\circ$  schmelzen und bei raschem Erhitzen heftig explodiren. Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure entsteht aus ihm

Nitrokohlenstoff,  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ , eine bei  $13^\circ$  erstarrende, bei  $126^\circ$  siedende, nicht explodirende und nicht entzündliche Flüssigkeit.

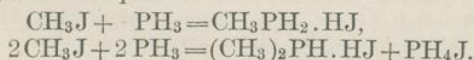
In freiem Zustande nicht existirend, aber wegen der technischen Anwendung einiger seiner Salze bemerkenswerth ist das Nitrocyanmethyl oder die Knallsäure  $\text{CN.CH}_2\text{NO}_2$ , deren Quecksilbersalz  $\text{CN.CHgNO}_2$  entsteht, wenn zu in Salpetersäure gelöstem Quecksilber Alkohol gesetzt wird, und sich in prismatischen durch Stoss heftig explodirenden Krystallen ausscheidet. (Anwendung zu Zündhütchen.) In ähnlicher Weise kann man auch Knallsilber erhalten. Beim Kochen des Knallquecksilbers mit Chlorkalium oder Chlorammonium entstehen die Salze der Fulminursäure  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ , einer der Cyanursäure isomeren Säure.

Ausser dem Nitrocyanmethyl sind noch das Dinitrocyanmethyl  $\text{CN.CH}(\text{NO}_2)_2$  und das Trinitrocyanmethyl  $\text{CN.C}(\text{NO}_2)_3$  bekannt.

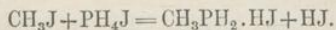
### Phosphorhaltige Derivate.

Analog den Aminen (s. S. 46 u. f.) sind Verbindungen bekannt, welche statt des dreiwertigen Stickstoffs das dreiwertige Phosphoratom enthalten, Phosphine genannt. Sie haben nicht mehr den ausgesprochen basischen Charakter,

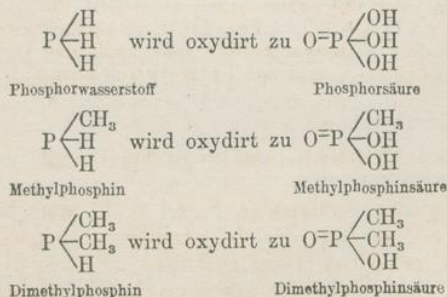
wie die Amine, d. h. sie verbinden sich nicht mehr so leicht mit Säuren zu Salzen. Hat ja der Phosphorwasserstoff selbst, von welchem sie sich ebenso ableiten, wie die Amine vom Ammoniak, nicht mehr das Bestreben, Salze zu bilden, und das allein leicht darstellbare Salz Phosphoniumjodid  $\text{PH}_4\text{J}$  wird durch Wasser energisch zersetzt in Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoffsäure. Dagegen zeigen sie das Bestreben sich zu oxydiren, wobei natürlich der Phosphor aus dem dreiwertigen Zustand in den fünfwertigen übergeht. Die Phosphine entstehen in ähnlicher Reaction wie die Amine. Phosphorwasserstoff wirkt auf die Jodide der Kohlenwasserstoffe und erzeugt die Phosphine:



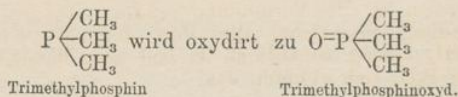
Auch Phosphoniumjodid wirkt auf die Jodide der Kohlenwasserstoffe nach derselben Richtung unter Abspaltung von Jodwasserstoffsäure:



Wie oben erwähnt, zeigen die Phosphine in hohem Maasse das Bestreben sich zu oxydiren, wobei eigenthümliche Derivate der Phosphorsäure entstehen, welche Phosphinsäuren genannt werden. Die Oxydation der Phosphine wird leicht verständlich, wenn wir uns vergegenwärtigen, dass der Phosphorwasserstoff selbst leicht zu Phosphorsäure oxydirt werden kann. Dabei lagert sich ein O mit beiden Affinitäten an das P an (der Phosphor geht aus dem dreiwertigen Zustand in den fünfwertigen über), und die drei H gehen in OH über. Bei der Oxydation der Phosphine findet derselbe Vorgang statt, nur dass die durch Kohlenwasserstoffreste ersetzten H des substituirten  $\text{PH}_3$  keiner Oxydation unterliegen, dass nur die noch unvertretenen H in OH verwandelt werden:







Die Oxydation der Phosphine erfolgt demnach ganz in demselben Sinne wie die der Sulphydrate und Sulfide (vergl. S. 37)

Die Phosphorsäure ist bekanntlich eine dreibasische Säure, die Methylphosphinsäure ist eine zweibasische, die Dimethylphosphinsäure eine einbasische Säure, das Trimethylphosphinoxyd ist keine Säure mehr, weil es kein Hydroxyl enthält.

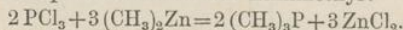
Die Oxydation geschieht mittelst rauchender Salpetersäure.

Die Phosphine sind farblose, stark lichtbrechende, unangenehm riechende Flüssigkeiten, die an der Luft sich leicht oxydiren und dabei, namentlich beim Erwärmen, von selbst entzünden. Ihre Darstellung sowohl wie ihre Destillation muss daher stets bei Luftausschluss geschehen.

Methylphosphin, CH<sub>3</sub>PH<sub>2</sub>. Ein bei gewöhnlicher Temperatur farbloses, höchst unangenehm riechendes Gas, an Phosphorwasserstoff erinnernd. Leitet man es in concentrirte Jodwasserstoffsäure, so erhält man das in weissen Rhomboëdern krystallisirende Methylphosphoniumjodid CH<sub>3</sub>(PH<sub>2</sub>)HJ, welches durch Wasser in seine Componenten wieder zersetzt wird. Durch rauchende Salpetersäure wird es in die zweibasische Methylphosphinsäure CH<sub>3</sub>PO(OH)<sub>2</sub> übergeführt.

Dimethylphosphin, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PH, eine bei 25° siedende, farblose, übelriechende Flüssigkeit, welche sich an der Luft freiwillig entzündet. Durch rauchende Salpetersäure wird es in die einbasische Dimethylphosphinsäure verwandelt.

Trimethylphosphin, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P. Wird erhalten durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Zinkmethyl:



Farblose, stark lichtbrechende, bei 40° siedende Flüssigkeit. Verbindet sich leicht mit Sauerstoff zu (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PO, mit Chlor zu (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub>, mit Brom zu (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PBr<sub>2</sub>, mit Schwefel zu (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PS, mit Selen etc.

Das Trimethylphosphin vereinigt sich mit Jodmethyl zu

Tetramethylphosphoniumjodid, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PJ, welches durch Silberoxyd wieder verwandelt wird in

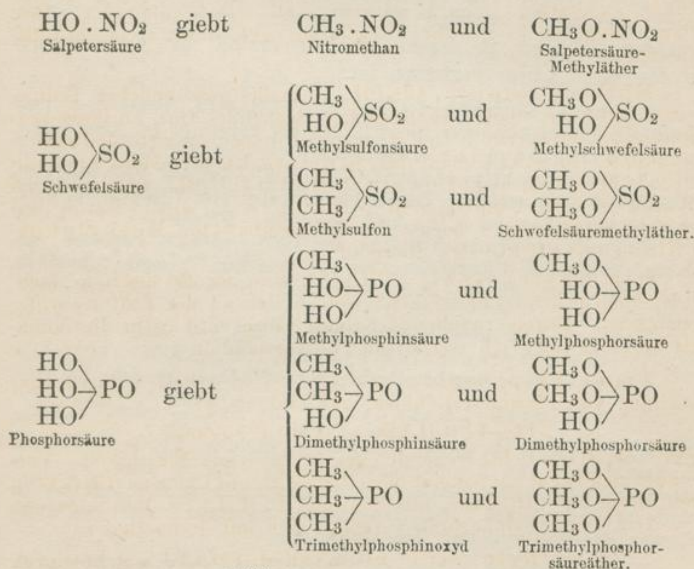
Tetramethylphosphoniumhydrat, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>POH.

Eine Vergleichung mit den Aminen lässt die Analogie beider Reihen von Verbindungen klar hervortreten.

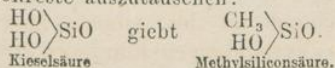
Ausserdem ist eine Verbindung bekannt, welcher keine Stickstoffverbindung entspricht, die aber dem Methylhydrazin  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-\text{NH}_2$  analog constituirt ist und vom flüssigen Phosphorwasserstoff  $\text{P}_2\text{H}_4$  sich ableitet, das

Phosphordimethyl,  $(\text{CH}_3)_4\text{P}_2$  oder  $\text{CH}_3 \rangle \text{P} \langle \text{P} \langle \text{CH}_3$ , eine farblose ölige Flüssigkeit, die bei  $25^\circ$  siedet.

Die Phosphinsäuren leiten sich von der Phosphorsäure in derselben Weise her, wie die Nitroverbindungen von der Salpetersäure und die Sulfonsäuren von der Schwefelsäure. In allen diesen Verbindungen sind die Hydroxyle der Säuren durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht, während in den zusammengesetzten Aethern nur der Wasserstoff der Säuren ersetzt ist:

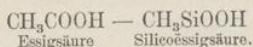


Die Kieselsäure  $\text{HO} \rangle \text{SiO}$  vermag ebenfalls Hydroxyl gegen Kohlenwasserstoffreste auszutauschen:





Diese letztere, CH<sub>3</sub>SiOOH, ist jedoch wegen der Vierwerthigkeit des Siliciums mit der Essigsäure, CH<sub>3</sub>COOH, verglichen worden, in welcher ein Atom Kohlenstoff durch ein Siliciumatom ausgetauscht gedacht wird, und hat daher den Namen Silicoëssigsäure erhalten:



Gleichwohl gewährt ihre Einreihung unter die oben erwähnten Verbindungen mehr Uebersicht.

### Arsenhaltige Derivate.

Von dem gleichfalls drei- und fünfwerthigen Arsen ist das Methylarsin und Dimethylarsin noch nicht bekannt, weil die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Jodmethyl noch nicht untersucht worden ist. Dagegen sind solche Verbindungen bekannt, in denen der Wasserstoff des Arsenwasserstoffs durch Chlor vertreten ist:

Arsenmonomethyldichlorid CH<sub>3</sub>AsCl<sub>2</sub>, eine bei 133° siedende Flüssigkeit, welche sich mit Cl<sub>2</sub> vereinigt zu Arsenmonomethyltetrachlorid CH<sub>3</sub>AsCl<sub>4</sub>;

Arsendimethylchlorid (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsCl, bei ca. 100° siedende Flüssigkeit, aus welcher durch Einwirkung von Chlor Arsendimethyltrichlorid (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsCl<sub>3</sub> entsteht. Ferner

Trimethylarsin (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>As, bei 120° siedende, farblose, widerlich riechende Flüssigkeit, welche wie das Trimethylphosphin sich mit Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel etc. vereinigt. Endlich

Tetramethylarsoniumjodid, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>AsJ, und

Tetramethylarsoniumhydrat, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>AsOH.

Die wichtigste Arsenverbindung des Methyls ist das

Arsendimethyl, Kakodyl,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{As}^- \text{As} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$  oder (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>As<sub>2</sub>.

Es wird dargestellt durch Destillation gleicher Theile trockenen Kaliumacetats und Arsensäureanhydrids. Es ist eine bei 170° siedende, höchst übel riechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und sich entzündet. Bei langsamem Sauerstoffzutritt entsteht daraus Kakodyloxyd und Kakodylsäure.

Kakodyloxyd, Alkarsin,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{As}^- \text{O}^- \text{As} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$  oder (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>As<sub>2</sub>O.

Das Hauptproduct der trockenen Destillation von Kaliumacetat mit Arsensäureanhydrid. Widerlich riechendes, bei 150° siedendes Oel, das an der Luft nicht raucht, sich aber langsam oxydirt zu

Kakodylsäure, Dimethylarsinsäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{AsO}(\text{OH}) \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$  oder

$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ . Sie krystallisirt in grossen, zerfliesslichen Prismen, die geruchlos sind und bei  $200^\circ$  schmelzen. Die Kakodylsäure bildet krystallisirende Salze. Sie entspricht der Dimethylphosphinsäure.

Die der Methylphosphinsäure entsprechende Methylarsinsäure,  $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ , ist ebenfalls bekannt und durch Einwirkung von Silberoxyd auf das Arsenmethyldichlorid,  $\text{CH}_3\text{AsCl}_2$ , erhalten worden.

Alle hier erwähnten Arsenverbindungen werden aus dem Kakodyl dargestellt.

### Antimonhaltige Derivate.

Die Verbindungen des Methyls mit dem drei- und fünfwerthigen Antimon haben noch mehr ihren basischen Charakter eingebüsst.

Man kennt das

Trimethylstibin,  $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ . Erhalten durch Einwirkung von Antimonkalium,  $\text{K}_3\text{Sb}$ , auf Jodmethyl. Farblose bei  $86^\circ$  siedende Flüssigkeit. Es vereinigt sich mit Methyljodid zu

Tetramethylstiboniumjodid,  $(\text{CH}_3)_4\text{SbJ}$ , harte Krystallmasse, welche mit feuchtem Silberoxyd

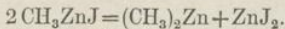
Tetramethylstiboniumhydrat,  $(\text{CH}_3)_4\text{SbOH}$ , liefert. Weisse, zerfliessliche Krystallmasse mit stark basischen Eigenschaften. Ferner ist bekannt

Trimethylstibinjodid,  $(\text{CH}_3)_3\text{SbJ}_2$ , durch Digestion von Jodmethyl mit Antimon dargestellt. Schön krystallisirende Verbindung.

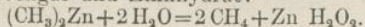
In gleicher Weise erhält man aus Jodmethyl und Wismuthkalium das Trimethylbismuthin,  $(\text{CH}_3)_3\text{Bi}$ , eine noch nicht näher untersuchte Verbindung. Ferner ist die Methylverbindung des Bors bekannt, das Bormethyl,  $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ , ein farbloses Gas von scharfem, eigenthümlichem Geruch.

### Verbindungen des Methyls mit Metallen.

1) Digerirt man Jodmethyl mit fein gekörntem Zink, so erhält man eine krystallisirte Verbindung, das Methylzinkjodid,  $\text{CH}_3\text{ZnJ}$ , das bei der Destillation zerfällt in Zinkjodid und Zinkmethyl,  $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ .

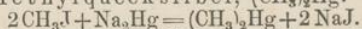


Das Zinkmethyl ist eine farblose, unangenehm riechende, bei  $46^\circ$  siedende Flüssigkeit, die an der Luft sich entzündet und mit grünlich blauer Flamme brennt. Durch Wasser wird es sofort zersetzt zu Grubengas und Zinkhydrat:





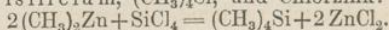
2) Durch Einwirkung von Methyljodid auf Quecksilber erhält man das krystallisirende Methylquecksilberjodid, CH<sub>3</sub>HgJ, dagegen durch Einwirkung von Jodmethyl auf Natriumamalgam das Methylquecksilber, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg.



Eine farblose, in Wasser unlösliche, leicht entzündliche, bei 95° siedende Flüssigkeit, deren Dämpfe sehr giftig sind.

3) Jodmethyl und Magnesiumfeile geben das Magnesiummethyl, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mg, eine stark riechende, an der Luft sich entzündende Flüssigkeit.

4) Zinkmethyl und Siliciumchlorid SiCl<sub>4</sub> setzen sich um zu Tetramethylsilicium, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si, und Chlorzink:



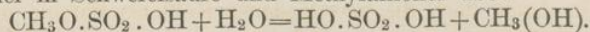
Farblose, leicht entzündliche, bei 30° siedende Flüssigkeit.

5) Methyljodid und Zinnatrium geben Zinntetramethyl, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn, bei 78° siedende ätherartig riechende Flüssigkeit.

6) Bleichlorid und Zinkmethyl geben Bleitetramethyl, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pb. Aus dieser Verbindung ist die Vierwerthigkeit des Bleis hergeleitet worden.

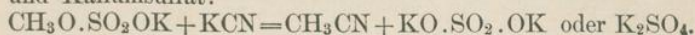
Schliesslich wollen wir noch einige zusammengesetzte Aether des Methyls kurz behandeln.

Wir haben schon die Darstellungsmethode der Methylschwefelsäure und des Schwefelsäuremethyläthers vorübergehend erwähnt. Die Methylschwefelsäure CH<sub>3</sub>.O.SO<sub>2</sub>.OH entsteht also durch vorsichtiges Vermischen von Methylalkohol und Schwefelsäure. Um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, versetzt man das Gemisch, nachdem man es mit Wasser verdünnt hat, mit Bariumcarbonat, wodurch Bariumsulfat sich bildet und sofort ausscheidet, und zugleich die Methylschwefelsäure in das leicht lösliche Bariumsalz verwandelt wird. Man filtrirt und erhält durch Abdampfen das methylschwefelsaure Barium. Aus diesem wird durch Schwefelsäure die reine Methylschwefelsäure erhalten. Sie ist in freiem Zustande wenig gekannt, bildet lange zerfliessliche Nadeln und geht in wässriger Lösung beim Erwärmen wieder in Schwefelsäure und Methylalkohol über:



Sie ist eine einbasische Säure und bildet mit Metallen leicht lösliche und gut krystallisirende Salze. Ihr Kalium- oder Bariumsalz wird sehr häufig statt des Chlorids, Bromids

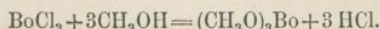
oder Jodids des Methyls angewendet, um anderweitige Derivate des Methyls darzustellen, weil der Rest  $\text{SO}_4\text{H}$  leicht austauschbar ist. So entsteht z. B. durch Destillation des methylschwefelsauren Kaliums mit Cyankalium Cyanmethyl und Kaliumsulfat:



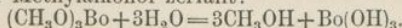
Schwefelsäure-Methyläther,  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \right\} \text{SO}_2$ , entsteht durch Destillation eines Gemisches von 1 Theil Holzgeist mit 8 Theilen Schwefelsäure und ist eine farblose, bei  $188^\circ$  siedende, nach Knoblauch riechende Flüssigkeit.

Salpetersäure-Methyläther,  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$ , entsteht durch Destillation von Salpeter und Holzgeist mit Schwefelsäure. Er ist eine bei  $66^\circ$  siedende, ätherartig riechende, in höherer Temperatur ( $150^\circ$ ) explodirende Flüssigkeit.

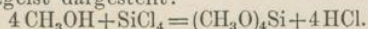
Borsäure-Methyläther,  $\text{Bo}(\text{OCH}_3)_3$ , entsteht durch die Einwirkung von Borchlorid,  $\text{BoCl}_3$ , auf Holzgeist:



Farblose, bei  $72^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche durch Wasser in Borsäure und Methylalkohol zerfällt:



Kieselsäure-Methyläther,  $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$ , aus Siliciumchlorid  $\text{SiCl}_4$ , und Holzgeist dargestellt:



Er ist eine farblose, ätherartig riechende, bei  $124^\circ$  siedende Flüssigkeit, die mit Wasser erst nach längerer Zeit in Kieselsäure und Holzgeist zerfällt.

Die drei Aether der Phosphorsäure mit Methyl,  $\text{CH}_3\text{O}.\text{PO}(\text{OH})_2$ , Methylphosphorsäure (eine zweibasische Säure);  $(\text{CH}_3\text{O})_2.\text{PO}.\text{OH}$ , Dimethylphosphorsäure (eine einbasische Säure) und  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ , Trimethylphosphorsäureäther (neutral) werden durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid  $\text{POCl}_3$  auf Methylalkohol gewonnen.

Wir haben bisher alle diejenigen Verbindungen abgehandelt, welche entweder nur ein Kohlenstoffatom enthalten, oder in denen doch die verschiedenen Kohlenstoffatome nicht unter einander verbunden sind, wie z. B. in dem Methyläther  $\text{H}_3\text{C}^+\text{O}^-\text{CH}_3$ , oder Trimethylamin  $\text{H}_3\text{C}^+\text{N}^-\text{CH}_3$ . Nur





zwei Verbindungen haben wir hier schon besprochen, in denen Kohlenstoff an Kohlenstoff gebunden ist, das Cyan CN und das eigentliche Cyanmethyl CH<sub>3</sub> oder Acetonitril,



um sie nicht aus dem Zusammenhange zu reißen. Jetzt gelangen wir zu der grossen Anzahl von Verbindungen, welche mehrere an einander haftende Kohlenstoffatome enthalten.

Im Grubengas können wir ein Wasserstoffatom durch die Methylgruppe ersetzen, CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>, so dass wir das Dimethyl erhalten, aus welchem wir dann die Derivate in derselben Weise herzuleiten im Stande sind, wie die Methylverbindungen aus dem Grubengas.