

Zweiter Abschnitt.

B. Mehratomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

Erste Reihe.

Zweiatomige Radiale von der allgemeinen Formel:

Alkoholradiale	I. Säureradiale (intermediäre)	II. Säureradiale
$C_n H_n$	$C_n H_n - 2 O_2$	$C_n H_n - 4 O_4$

Theorie
der mehr-
atomigen
Alkoholra-
diale.

Es wurde S. 103 unter den Eigenthümlichkeiten der einatomigen Alkoholradiale der Gruppe $C_n H_{n+1}$ (Methyl, Aethyl etc.) aufgeführt, dass sie durch Verlust von 1 Aeq. H in eine homologe Reihe zweiatomiger Radiale übergehen, von welchen das ölbildende Gas ein Repräsentant sei. In der That, behandelt man den Aethyl-, Amyl- und die homologen Alkohole mit concentrirter Schwefelsäure, anderen Wasser entziehenden Agentien: wie Chlorzink, oder erhitzt man die Salze der flüchtigen Fettsäuren mit Natronkalk, so erhält man eine Reihe dem ölbildenden Gase homologer Kohlenwasserstoffe, die alle 1 Aeq. H weniger enthalten, wie die entsprechenden einatomigen Alkoholradiale, und wie neuere Untersuchungen gelehrt haben, zweiatomige Alkoholradiale darstellen, d. h. Radiale, die 2 Aeq. H gleichwerthig sind, 2 Aeq. H in den Typen vertreten und Alkohole geben, die sich vom Typus $\begin{matrix} H_2 \\ \backslash \\ O_4 \\ / \\ H_2 \end{matrix}$ ableiten lassen, indem 2 Aeq. H. durch 1 Aeq. eines solchen zweiatomigen Alkoholradiales vertreten werden.

Die Entdeckung derartiger mehratomiger Alkohole gehört der jüngsten Zeit an, und es wurde auf ihre theoretische Wichtigkeit und die geschichtliche Entwicklung ihrer Theorie bereits S. 47 aufmerksam gemacht.

Vor Allem darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass, wenn man die Verbindungen dieser Radicale, die Analoga der einatomigen Alkohole darstellen, und in analoger Weise vom Typus $\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{O}_4$ abgeleitet werden können, Alkohole nennt, man damit durchaus nicht sagen will, sie seien in allen Beziehungen mit den eigentlichen Alkoholen übereinstimmend, vielmehr soll der Name nur die Analogie der Bildung, die Analogie einiger Beziehungen festhalten helfen, und hat er zunächst auch darin seine innere Berechtigung, als es ja überhaupt Aufgabe der Wissenschaft ist, Verwandtes zusammenzufassen, und dadurch die Uebersicht über scheinbar Entferntes zu erleichtern.

So wie es einbasische und mehrbasische Säuren gibt, so gibt es auch ein- und mehrbasische, oder was dasselbe ist, ein- und mehratomige Alkohole, und so wie die einbasischen und mehrbasischen Säuren sehr wesentliche Verschiedenheiten ihres Verhaltens zeigen, so auch die ein- und mehratomigen Alkohole.

Fassen wir nun die wesentlichen Charaktere der mehratomigen Alkoholradicale und ihrer Verbindungen zusammen, wobei wir uns zunächst an die zweiatomigen der in Frage stehenden Reihe halten wollen.

Wesentliche Charaktere der mehratomigen Alkoholradicale.

Diese Radicale verbinden sich mit Sauerstoff, mit Chlor, Brom, Jod, Schwefel und wahrscheinlich auch mit den anderen Elementen, mit welchen sich die einatomigen Alkoholradicale verbinden können.

Die Oxyde dieser Radicale können als ihre Aether betrachtet werden. Sie sind den Aldehyden der einatomigen Alkohole isomer.

Die Oxyhydrate dieser Radicale, oder die vom Typus $\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{O}_4$ durch Substitution von 2H durch 1 Aeq. des Radicals abgeleiteten Verbindungen heissen Alkohole.

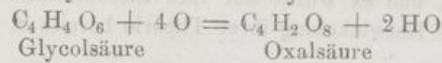
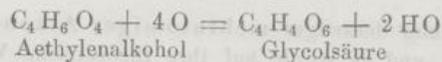
Diese Alkohole geben durch Vertretung der beiden typischen Wasserstoffäquivalente durch 2 Aeq. einatomiger, oder durch 1 Aeq. zweiatomiger Säureradiale neutrale zusammengesetzte Aether oder Ester.

Jedem zweiatomigen Alkohol entsprechen neutrale zusammengesetzte Aether.

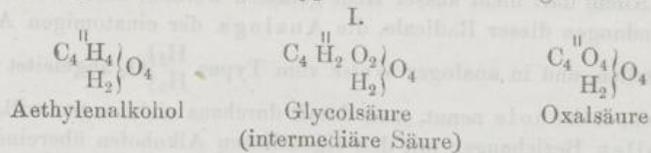
Die zweiatomigen Alkohole gehen durch Behandlung mit oxydirenden Agentien in eigenthümliche Säuren über, aber es entsprechen jedem zweiatomigen Alkohol zwei Säuren, eine intermediäre und eine solche, welche zum Alkohol in derselben Beziehung steht, wie die Essigsäure zum Aethylalkohol.

Jedem zweiatomigen Alkohol entsprechen zwei eigenthümliche Säuren.

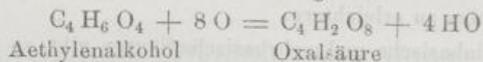
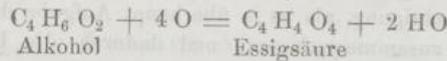
Der Aethylenalkohol z. B., $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, geht bei Behandlung mit oxydirenden Agentien zuerst in Glycolsäure, dann in Oxalsäure über:



Dieses entspricht demnach, in typischen Formeln ausgedrückt:



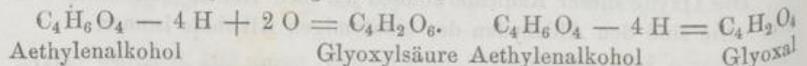
Die Oxalsäure steht aber zum Aethylenalkohol genau in derselben Beziehung, wie die Essigsäure zum Aethylalkohol:



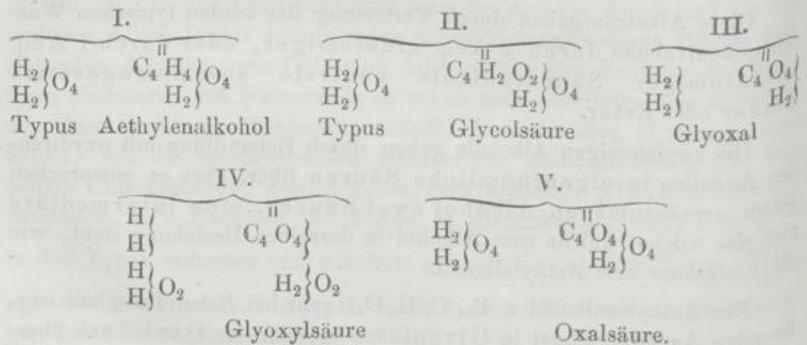
Die Aldehyde dieser zweiatomigen Alkohole fehlen, mit Ausnahme der Aethylenreihe, bei welcher Verbindungen dargestellt sind, welche sich den Aldehyden der gewöhnlichen Alkohole entsprechend zeigen. Aber auch hier, wenn wir von dem einen Fall auf Allgemeines schließen dürfen, zeigt sich wieder die Eigenthümlichkeit, dass einem zweiatomigen Alkohol, so wie ihm zwei Säuren entsprechen, auch zwei Aldehyde entsprechen, von welchen wir das eine Halbaldehyd nennen wollen.

Wahrscheinlich entsprechen auch jedem zweiatomigen Alkohol zwei Aldehyde: ein eigentliches und ein Halbaldehyd.

So ist das Halbaldehyd des Aethylenalkohols die Glyoxylsäure; das eigentliche Aldehyd aber das Glyoxal, in das der Alkohol unter Verlust von 4 Aeq. H übergeführt wird.



Typisch lassen sich diese Verhältnisse folgendermassen versinnlichen, wobei wir des leichteren Verständnisses wegen die Typen selbst beisetzen.



Die Verbindungen der zweiatomigen Alkoholradicale mit Chlor, Brom, Jod und den Salzbildnern überhaupt sind die Haloïdäther der Reihe. Sie sind vom Typus $\begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \end{matrix}$ abzuleiten, und bilden den Ausgangspunkt für die Darstellungen der meisten Verbindungen der fraglichen Radicale.

Es ist endlich noch hervorzuheben, dass alle zweiatomigen Alkohole sich von den einatomigen Alkoholen (Methyl-, Aethylalkohol etc.) einfach durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. O unterscheiden.

Aethylalkohol	$C_4 H_6 O_2$	Aethylenalkohol	$C_4 H_6 O_4$
Propylalkohol	$C_6 H_8 O_2$	Propylenalkohol	$C_6 H_8 O_4$
Butylalkohol	$C_8 H_{10} O_2$	Butylenalkohol	$C_8 H_{10} O_4$
Amylalkohol	$C_{10} H_{12} O_2$	Amylenalkohol	$C_{10} H_{12} O_4$

Die Theorie der mehratomigen Alkohole ist nicht nur in systematischer Beziehung von grosser Wichtigkeit, sondern auch deshalb, weil dadurch ein Zusammenhang hergestellt wird zwischen Verbindungen, die sonst ganz vereinzelt standen. Dies gilt namentlich für die Gruppe zweibasischer Säuren, deren erstes Glied die Oxalsäure, deren letztes aber, bis jetzt wenigstens, die Sebacylsäure ist. Sie erscheinen nun als eigenthümliche Säuren von Alkoholen, und dies macht es wahrscheinlich, dass auch die übrigen zweibasischen und mehrbasischen Säuren in einer ähnlichen Beziehung zu bisher noch unbekanntem höheren mehrbasischen Alkoholen stehen mögen. Wir stellen nun die Radicale in homologe und heterologe Reihen, und hierauf die Hauptglieder ihrer Verbindungen mit Andeutung der Lücken zusammen:

Alkoholradicale:	I.		II.		
	Säureradicale: (intermediär)		Säureradicale:		
Methylen	$C_2 H_2$	Carbonyl	$C_2 O_2$	— — —	
Aethylen	$C_4 H_4$	Glycolyl	$C_4 H_2 O_2$	Oxalyl	$C_4 O_4$
Propylen	$C_6 H_6$	Lactyl	$C_6 H_4 O_2$	Malonyl	$C_6 H_2 O_4$
Butylen	$C_8 H_8$	Butylactyl	$C_8 H_6 O_2$	Succinyl	$C_8 H_4 O_4$
Amylen	$C_{10} H_{10}$	—	—	Pyrotartryl	$C_{10} H_8 O_4$
Caproylen	$C_{12} H_{12}$	Leucyl	$C_{12} H_{10} O_2$	Adipyl	$C_{12} H_8 O_4$
Oenanthylen	$C_{14} H_{14}$	—	—	Pimelyl	$C_{14} H_{10} O_4$
Caprylen	$C_{16} H_{16}$	—	—	Suberyl	$C_{16} H_{12} O_4$
Pelargylen	$C_{18} H_{18}$	—	—	Lepargyl	$C_{18} H_{14} O_4$
—	—	—	—	Sebacyl	$C_{20} H_{16} O_4$

Die zweiatomigen Alkohole der Reihe $C_n H_{2n+2}$ unterscheiden sich von den einatomigen der Reihe $C_n H_{2n+1}$ durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. O.

Schematische Uebersicht der zweiatomigen Alkohol- und der davon derivirenden Radicale.

Schematische Uebersicht der zweiatomigen Alkohole und ihrer Säuren.

In den Hauptgliedern der Verbindungen:

				I.		II.	
Methylenalkohol	—	—	Kohlensäure	$C_2 H_2 O_6$	—	—	—
Aethylenalkohol	$C_4 H_6 O_4$		Glycolsäure	$C_4 H_4 O_6$	Oxalsäure	$C_4 H_2 O_8$	
Propylenalkohol	$C_6 H_8 O_4$		Milchsäure	$C_6 H_6 O_6$	Malonsäure	$C_6 H_4 O_8$	
Butylenalkohol	$C_8 H_{10} O_4$		Butylactinsäure	$C_8 H_8 O_6$	Bernsteinsäure	$C_8 H_6 O_8$	
Amylenalkohol	$C_{10} H_{12} O_4$		—	—	Brenzweinsäure	$C_{10} H_8 O_8$	
—	—		Leucinsäure	$C_{12} H_{12} O_6$	Adipinsäure	$C_{12} H_{10} O_8$	
—	—		—	—	Pimelinsäure	$C_{14} H_{12} O_8$	
—	—		—	—	Korksäure	$C_{16} H_{14} O_8$	
—	—		—	—	Lepargylsäure	$C_{18} H_{16} O_8$	
—	—		—	—	Sebacylsäure	$C_{20} H_{18} O_8$	

Die zweibasischen Säuren der Bernsteinsäuregruppe stehen, wie S. 201 erörtert wurde, auch zu den eigenthümlichen Säuren der einatomigen Alkohole in einer einfachen Beziehung. Es können namentlich letztere einbasischen Säuren in erstere zweibasische übergeführt werden und umgekehrt.

Durch Verlust von 1 Aeq. H gehen die zweiatomigen Alkoholradiale, deren erstes Glied das Methylen ist, in dreiatomige Radiale $C_n H_{n-1}$ über, als deren Hydrüre sie schematisch gedacht werden können.

Die Kohlehydrate und Glukoside gehören wahrscheinlich zu bisher unbekannt Reihen mehratomiger Alkohole.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass viele Verbindungen, deren Constitution bis jetzt noch unbekannt ist, im Laufe der Zeit sich als mehratomige Alkohole oder damit im Zusammenhange stehende Verbindungsglieder herausstellen werden. Es dürften dahin vorzugsweise die sogenannten Kohlehydrate und Glukoside gehören.

Unsere Kenntnisse über die mehratomigen Alkohole sind zwar noch ziemlich lückenhaft, der Weg aber, diese Lücken auszufüllen, ist durch die Theorie bereits geebnet, und in der Eröffnung neuer Gesichtspunkte und der Urbarmachung bis dahin brachliegender Gebiete liegt gerade der hohe Werth dieser Theorie.

Die zweiatomigen Alkohole sind Glycole genannt worden.

Es muss hier noch erwähnt werden, dass die zweiatomigen Alkohole den wenig passenden Namen „Glycole“, und ihre Aether den Namen Glycoläther erhalten haben, und dass man die einzelnen Glieder der Reihe, je nachdem sie dem Methyl-, Aethyl-, Propyl- u. s. w. -Alkohol entsprechen, als Methyl-, Aethyl- Propylglycol bezeichnet.

a. Alkoholradiale.

Methylen.



Methylenverbindungen.

Dieses Radical ist im isolirten Zustande nicht bekannt, ebenso wenig kennt man seinen Alkohol; es sind nur einige Haloïdverbindungen

desselben
keinem

Far
und 30,5
Die
ehlorten
thyl im

Nam

Gel
Gew., b
bestehen

Bild
Ind

scheint s

aromatis
ist noch

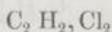
Zu
säure (C
Kekulé a

Auch die
gen gezä
v. Gorr

desselben dargestellt, und Sulfosäuren. Diese Verbindungen, die von keinem praktischen Interesse sind, sind folgende:

Methylenchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

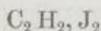


Farblose, penetrant riechende Flüssigkeit von 1,344 specif. Gew. und 30,5° C. Siedepunkt. Methylenchlorür.

Diese Verbindung ist isomer oder identisch mit dem einfach gechlorten Methyl, und wird durch Einwirkung von Chlogas auf Chlormethyl im Sonnenlichte erhalten.

Methylenjodür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Gelbliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 3,342 specif. Gew., bei 5° C., bei — 2° C. zu einer aus breiten glänzenden Blättern bestehenden Krystallmasse erstarrend. Methylenjodür.

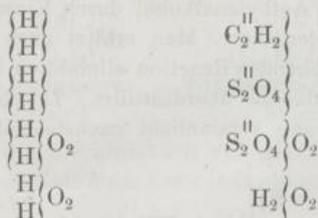
Bildet sich bei Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform.

Indem man Methylenjodür mit essigsäurem Silberoxyd behandelt,

scheint sich der Essigsäure-Methylenäther: $(C_2 \overset{II}{H}_2 \left. \vphantom{C_2 \overset{II}{H}_2} \right\} O_2, \text{ eine Essigsäure-Methylenäther.}$
 $(C_4 H_3 O_2)_2$ eine Essigsäure-Methylenäther.

aromatisch riechende, stechend schmeckende Flüssigkeit zu bilden. Sie ist noch nicht näher studirt.

Zu den Methylenverbindungen kann auch noch die Disulfometholsäure (vergl. S. 227) gezählt werden, wenn man dafür die Formel von Kekulé acceptirt: Disulfometholsäure.



(Typus)

Auch die Sulfoessigsäure (S. 226) kann dann zu den Methylenverbindungen gezählt werden.

A e t h y l e n .

Syn. Elayl, Carbyl, Oelbildendes Gas, Schweres Kohlenwasserstoffgas.

Nach der Radicaltheorie:

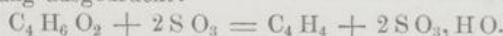


Nach der Typentheorie:



Aethylen ist identisch mit dem ölbildenden Gase.

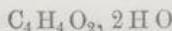
Die Eigenschaften dieses coërciblen Gases und seine practischen Beziehungen sind bereits im I. Bande dieses Werkes S. 299 ausführlich erörtert. Dasselbe gilt von seinem Vorkommen und seinen Bildungsweisen. Am einfachsten erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Thl. Aethylalkohol und 5 bis 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure. (Vergl. Bd. I, S. 306). Die Theorie des Vorganges wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:



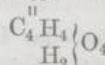
Aethylenalkohol.

Syn. Glycol, Aethylglycol, Carbylhydrat, Aethylenoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:

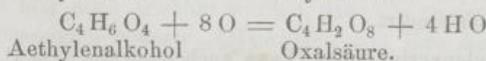
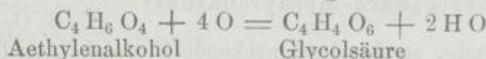


Nach der Typentheorie:



Aethylenalkohol (Glycol).

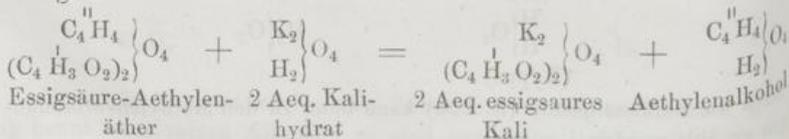
Der Aethylenalkohol stellt eine wasserhelle, etwas dickliche, süßschmeckende Flüssigkeit dar, die bei etwa 195° C. siedet, und in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich ist. Sein Dampf lässt sich entzünden. Durch oxydirende Agentien wird der Aethylenalkohol in Glycolsäure und dann in Oxalsäure übergeführt:



Bei vorsichtig geleiteter Oxydation mit Salpetersäure entsteht auch Glyoxylsäure.

Darstellung.

Man erhält den Aethylenalkohol durch Einwirkung von Kalihydrat auf Essigsäure-Aethylenäther. Man erhitzt nach der unter Wärmeentwicklung vor sich gehenden Reaction allmählich bis auf 250° bis 260° C., wobei der Aethylenalkohol überdestillirt. Durch Rectification wird er gereinigt. Den Vorgang versinnlicht nachstehende typische Formelgleichung:



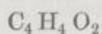
Aethylen $C_4^{\text{H}}H_4$.

339

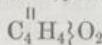
Aethylenäther.

Syn. Aethylenoxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Diese dem Aldehyd isomere, aber sich davon in einigen Punkten wesentlich unterscheidende Verbindung wurde durch successive Behandlung von Aethylenalkohol mit Chlorwasserstoff und Kali erhalten. Sie ist noch sehr unvollkommen studirt.

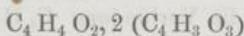
Bei 13,5° C. siedende Flüssigkeit, dem Aldehyd in vielen Beziehungen ähnlich, sich aber davon dadurch unterscheidend, dass sie mit Ammoniak keine krystallisirte Verbindung gibt und durch Phosphorchlorid so gleich in Aethylenchlorür verwandelt wird.

Aethylenoxyd.

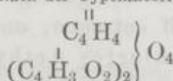
Essigsäure-Aethylenäther.

Syn. Zweifach essigsäures Glycol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



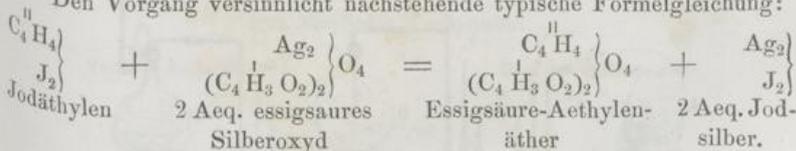
Farblose Flüssigkeit, bei gewöhnlicher Temperatur fast geruchlos, bei höherer Temperatur schwach nach Essigsäure riechend. Siedet bei 185° C. und destillirt unzersetzt über. Der Essigsäure-Aethylenäther ist vollkommen neutral, schwerer als Wasser und in diesem wenig löslich, leicht löslich in Alkohol. Durch Basen zerfällt er in essigsäure Salze und Aethylenalkohol.

Essigsäure-Aethylenäther (zweifach essigsäures Glycol).

Man erhält den Essigsäure-Aethylenäther durch Behandlung von Jodäthylen mit essigsäurem Silberoxyd, wobei sich Jodsilber und Essigsäure-Aethylenäther bilden. Man destillirt, fängt das zwischen 160° bis 200° C. übergehende besonders auf, und rectificirt das durch Essigsäure noch saure Destillat wiederholt über Bleioxyd.

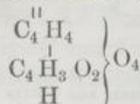
Darstellung.

Den Vorgang versinnlicht nachstehende typische Formelgleichung:



Vor Kurzem ist durch Einwirkung von gleichen Theilen Aethylenbromür und essigsäurem Kali auch das einfach-essigsäure Glycol:

Einfach-essigsäures Glycol.



340 Mehratomige Alkohol- u. ihnen correspondirende Säureradical-

dargestellt. Dasselbe ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, und mischbar mit letzterem und mit Alkohol. Siedet bei 182° C.

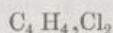
Diese Verbindung steht zum Glycol in einer ähnlichen Beziehung, wie ein saures Salz zu einer zweibasischen Säure.

Auch das buttersaure, stearinsäure, benzoësäure und oxalsäure Glycol sind dargestellt.

Aethylenchlorür.

Syn. Elaylchlorür, Carbylchlorür, Oel der holländischen Chemiker.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Aethylenchlorür
(Oel der holländischen Chemiker).

Das Aethylenchlorür stellt eine farblose Flüssigkeit dar, von angenehm ätherischem Geruch und süßlichem Geschmack. Sie siedet bei 82,5° C., ist in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether aber leicht löslich. Angezündet brennt sie mit grünesäumter Flamme, und wird in der Rothgluth in Kohle, Salzsäure und einen Kohlenwasserstoff zerlegt.

Durch weingeistige Kalilösung wird dem Aethylenchlorür Chlorwasserstoff entzogen, und es entsteht die Verbindung $C_4 H_3 Cl$: einfach gechlortes Aethylen.

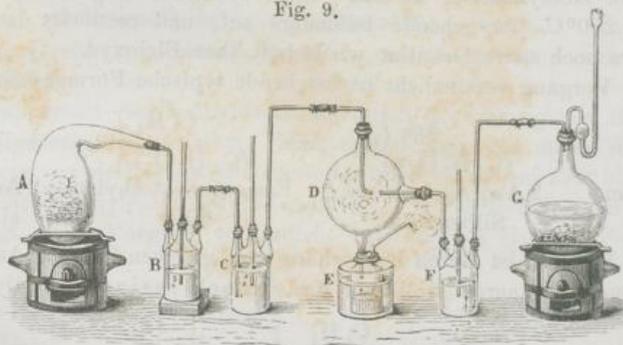
Durch Einwirkung von Chlor auf Aethylenchlorür entstehen Substitutionsproducte, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Diese Verbindung hat den Namen: Oel der holländischen Chemiker erhalten, weil sie 1795 von einer Gesellschaft holländischer Chemiker entdeckt wurde.

Darstellung.

Man erhält sie durch directe Einwirkung des Chlorgases auf ölbildendes Gas und durch Behandlung von Aethylenalkohol mit Phosphorchlorid. Den zur ersteren Darstellung geeigneten Apparat versinnlicht Fig. 9.

Fig. 9.



In der Retorte A entwickelt man aus einem Gemisch von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure Aethylen, leitet dasselbe in B durch concentrirte Schwefel-

säure, um es von Alkohol- und Aetherdämpfen zu befreien, hierauf in *C* durch Kalilauge, um schweflige Säure und Kohlensäure zu binden, von wo es in den Ballon *D* gelangt. In dem Kolben *G* entwickelt man auf bekannte Weise Chlorgas, und wäscht es in *F* mit Wasser. So wie die beiden Gase in dem Ballon *D* sich mischen, verbinden sie sich zu Aethylenchlorür, welches in Tropfen in die kalt gehaltene Flasche *E* rinnt. Durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure und Rectification wird es gereinigt.

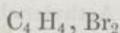
Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aldehyd bildet sich eine mit dem Aethylenchlorür isomere Verbindung: $C_2H_4Cl_2$, welche sich davon aber in ihren Eigenschaften wesentlich unterscheidet. Sie hat nämlich ein geringeres specif. Gewicht, einen niedrigeren Siedepunkt, denn sie siedet schon bei $60^\circ C.$, und wird von alkoholischer Kalilösung beinahe gar nicht angegriffen. Sie riecht dem Chloroform täuschend ähnlich. Man hat sie Aethyldenchlorür genannt.

Aethyldenchlorür.

Aethylenbromür.

Syn. Elaylbromür, Carbylbromür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

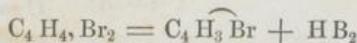


Farblose, leicht bewegliche, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, bei $-15^\circ C.$ zu einer weissen camphorartigen Masse erstarrend. Siedet bei $130^\circ C.$, löst sich in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure, und hat bei $21^\circ C.$ ein specif. Gewicht von 2,163.

Aethylenbromür.

Diese Verbindung bildet sich unmittelbar bei dem Eintropfen von Brom in ölbildendes Gas oder Aethylen.

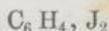
Gegen weingeistige Kalilösung verhält es sich analog dem Aethylenchlorür. Es bildet sich nämlich einfach gebromtes Aethylen oder Bromäthylen:



Aethylenjodür.

Syn. Elayljodür, Carbyljodür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



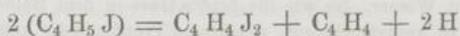
Lange, seidenglänzende, bei $70^\circ C.$ schmelzende, in einer Atmosphäre von ölbildendem Gase sublimirbare Nadeln.

Aethylenjodür.

Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, beim Aufbewahren allmählich, bei $85^\circ C.$ sogleich in Aethylen und Jod zerfallend.

Verhält sich gegen weingeistige Kalilösung ähnlich wie die vorhergehenden Verbindungen.

Das Aethylenjodür bildet sich durch directe Einwirkung von Jod auf ölbildendes Gas im Sonnenlichte, und bei der Zersetzung des Jodäthyls durch Hitze:



Diese Verbindung ist der Ausgangspunkt für die Darstellung des Aethylenalkohols und unmittelbar des Essigsäure-Aethylenäthers (vergl. oben).

Die Verbindungen des Aethylens mit Schwefel sind noch wenig bekannt. Es scheinen zu existiren:

Aethylen- sulfur,	Aethylensulfür	$C_4H_4\}S_2$	amorphes in Wasser unlösliches, in Alkohol wenig lösliches Pulver.
Aethylen- sulfid.	Aethylensulfid	$C_4H_4\}S_2, S_2$	ähnliches Pulver.
Aethylen- mercaptan.	Aethylenmercaptan	$C_4H_4\}S_4$	sehr unangenehm riechende Flüssigkeit.

Sie bilden sich bei der Einwirkung von weingeistigen Lösungen des Schwefelkaliums oder des Kaliumsulfhydrats auf Aethylenchlorür.

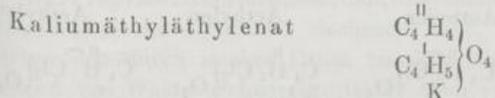
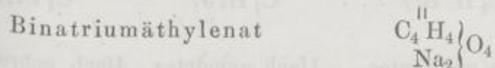
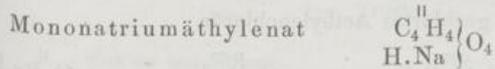
Gemischte Glycoläther.

Gemischte Glycoläther. So wie die zwei Aequivalente typischen Wasserstoffs im Aethylenalkohol durch Säureradicalen vertreten werden können, so können sie auch durch einatomige Alkoholradicalen vertreten werden. Von diesem Standpunkte ausgehend, sind derartige Verbindungen wirklich dargestellt, nämlich:

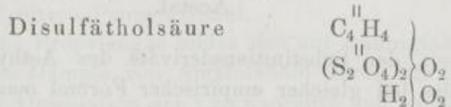
Bimethyläthylenäther	$C_4H_4\}O_4$ $(C_2H_5)_2$	ätherisch riechende Flüssigkeit von 0,855 specif. Gewicht u. 65°C. Siedepunkt.
Biäthyläthylenäther (Acetal)	$C_4H_4\}O_4$ $(C_4H_5)_2$	ebenso; specif. Gewicht 0,7993, Siedepunkt 123,5 (ist vielleicht nur isomer mit Acetal).
Methyläthyläthylenäther	$C_4H_4\}O_4$ C_4H_3 C_4H_5	ebenso.
Monäthyläthylenäther	$C_4H_4\}O_2$ C_4H_5 H	ätherische Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Auch den Metallverbindungen der einatomigen Alkohole, dem Kalium, Natrium-Aethylat, -Methylat etc. analoge Verbindungen des Aethylenalkohols sind dargestellt, so namentlich:

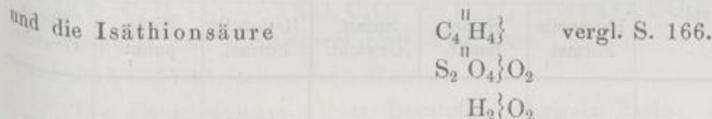
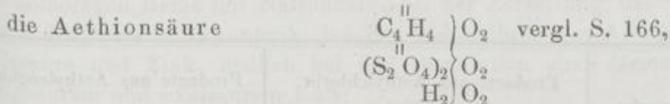
Aethylenate.



Zu den Aethylenverbindungen zählen ferner die S. 232 erwähnte



Disulfäthol-, Aethion- und Isäthionsäure sind Aethylenverbindungen.

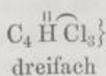
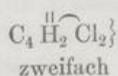
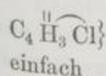


Substitutionsderivate der Aethylenverbindungen.

Dieselben sind sehr zahlreich, indem sich in den Aethylen-Haloïden der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent durch die entsprechenden Salzbildner vertreten lässt. Die beststudirten sind die Chlorsubstitutionsderivate des Aethylenchlorürs, welche man durch weitere Einwirkung des Chlors auf letztere Verbindung im Sonnenlichte erhält, und die mit den S. 164 beschriebenen Substitutionsderivaten des Chloräthyls isomer, allein in ihrem chemischen Verhalten und ihren physikalischen Charakteren, wie z. B. Siedepunkt, davon wesentlich verschieden sind.

Substitutionsderivate der Aethylenverbindungen.

Da diese Verbindungen nur theoretisches Interesse beanspruchen können, wird ihre Anführung genügen.



gechlortes Aethylen.

Propylen.

Syn. Tritylen.

Nach der Radicaltheorie:

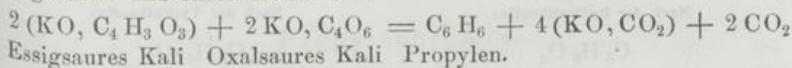


Nach der Typentheorie:



Das Propylen ist ein farbloses, dem ölbildenden Gase ähnliches, süßlich schmeckendes und erstickend riechendes Gas, von 1,498 specif. Gew., welches sich durch starken Druck zu einer Flüssigkeit verdichten lässt. Es wird von Wasser schwierig, leicht aber von Alkohol und Eisessig absorbiert, ebenso von rauchender und concentrirter Schwefelsäure. Die mit Wasser verdünnte Lösung des Propylengases in Schwefelsäure gibt beim Erhitzen Propylalkohol.

Das Propylengas bildet sich auf mannigfache Weise; so z. B., wenn man die Dämpfe von Amylalkohol durch ein rothglühendes Rohr leitet, bei der Destillation der Valeriansäure und anderer flüchtiger Säuren dieser homologen Reihe mit Natronkalk, bei der Zersetzung des Glycerins durch Jodphosphor (s. unten), bei der Behandlung des Allyljodürs mit Salzsäure und Zink, endlich bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem und oxalsaurem Kali:

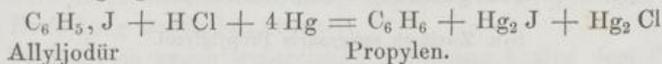


Essigsaures Kali Oxalsaures Kali Propylen.

und noch auf mehrfach andere Weise.

Die einfachste Art seiner Darstellung besteht darin, Allyljodür, C_6H_5J , in einem Kolben mit rauchender Salzsäure und Quecksilber zusammenzubringen, und das beim gelinden Erwärmen entweichende Propylengas aufzufangen.

Den Vorgang versinnlicht nachstehende Formelgleichung:



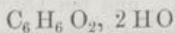
Allyljodür

Propylen.

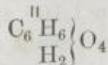
Propylenalkohol.

Syn. Propylglycol, Propylenoxyhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose ölige, in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen lösliche dickliche Flüssigkeit, von süßem, hintennach etwas empyreumatischem Geschmack. Siedet bei $188^\circ C.$, und hat bei $0^\circ C.$ ein specifisches Gewicht von 1,051.

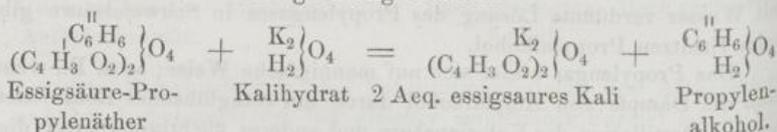
Propylen-
alkohol
(Propyl-
glycol).

Geht durch
vorsichtig
geleitete
Oxydation
in Milch-
säure über.

Bei sehr energischer Einwirkung oxydirender Agentien wird der Propylenalkohol zu Glycolsäure und Oxalsäure, bei vorsichtig geleiteter dagegen zu Milchsäure oxydirt. Die Milchsäure ist die dem Propylenalkohol entsprechende intermediäre Säure, während die der Oxalsäure homologe, die Malonsäure, noch wenig bekannt ist.



Man erhält den Propylenalkohol in ganz ähnlicher Weise wie den Aethylenalkohol durch Einwirkung von Kalihydrat auf Essigsäure-Propylenäther oder zweifach-essigsäures Propylglycol. Der Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichung erläutert:



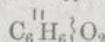
Propylenäther.

Syn. Propylenoxyd.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



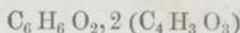
Propylen-
äther.

Diese dem Propylaldehyd isomere Verbindung, die sich aber von diesem in wesentlichen Punkten unterscheiden soll, wurde durch successive Behandlung von Propylenalkohol mit Salzsäure und Kali dargestellt. Ueber ihre Eigenschaften ist noch nichts Näheres bekannt.

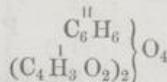
Essigsäure-Propylenäther.

Syn. Zweifach essigsäures Propylglycol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

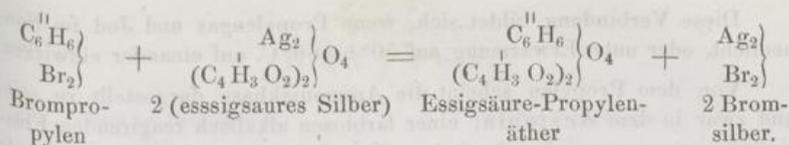


Essig-
säure-Propylen-
äther.

Farblose neutrale, in Wasser unlösliche, etwas nach Essig riechende Flüssigkeit von 1,109 specif. Gew. bei 0° C., und bei 186° C. siedend.

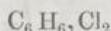
Mit Basen zerfällt er in essigsäure Salze und Propylenalkohol. Man erhält den Essigsäure-Propylenäther durch Erhitzen von Propylenbromür mit essigsäurem Silberoxyd und fractionirte Destillation, wobei man das zwischen 180° C. und 190° C. Uebergehende gesondert auffängt.

Der Vorgang ist derselbe wie bei der analogen Darstellung des Essigsäure-Aethylenäthers:



Propylenchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



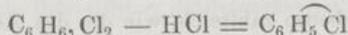
Nach der Typentheorie:



Von dieser Verbindung, die sich bei directer Einwirkung des Chlorgases auf Propylen gas bildet, ist weiter nichts bekannt, als dass es eine bei 104° C. siedende Flüssigkeit von 1,151 specif. Gew. ist.

Propylenchlorür.

Durch weitere Einwirkung von Chlor kann in ihr der Waasserstoff Aequivalent für Aequivalent durch Chlor ersetzt werden. Durch alkoholische Kalilösung kann dem Propylenchlorür ein Aeq. HCl entzogen werden, wodurch es in einfach gechlortes Propylen übergeführt wird.



Nach dieser Reaction könnte man das Propylenchlorür als:

C₆H₅Cl, HCl, d. h. als Allylchlorür-Chlorwasserstoff betrachten.

Propylenbromür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, von 1,974 specif. Gew. Siedet bei 145° C., und wird durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt.

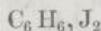
Propylenbromür.

Wird durch directe Einwirkung von Brom auf Propylen gas, so lange noch Entfärbung stattfindet, erhalten.

Verhält sich gegen weingeistige Kalilösung analog dem Propylenchlorür, und ist der Ausgangspunkt für die Darstellung des Propylenalkohols.

Propylenjodür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



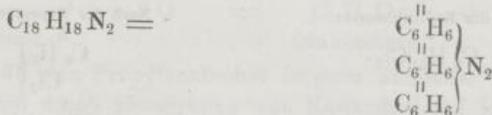
Farblose, ätherische Flüssigkeit, von 2,49 specif. Gew., sich an der Luft und am Lichte rasch zersetzend, und dann die Augen zu Thränen reizend. Bei -10° C. wird es noch nicht fest. Mit weingeistigem Kali liefert es Propylen und eine sauerstoffhaltige Flüssigkeit.

Propylenjodür.

Diese Verbindung bildet sich, wenn Propylengas und Jod im Sonnenlicht, oder unter Erwärmung auf 50° bis 60° C. auf einander einwirken.

Das durch Einwirkung von Ammoniak auf Aceton sich bildende Acetonin ist möglicher Weise die Aminbase des Propylens.

Von dem Propylen scheint die Ammoniakbase dargestellt zu sein, und zwar in dem Acetonin, einer farblosen alkalisch reagirenden Flüssigkeit von ausgesprochen basischem Charakter, deren empirische Formel: $C_{18}H_{18}N_2$, ist, die aber als die Aminbase des Propylens gedeutet werden kann.

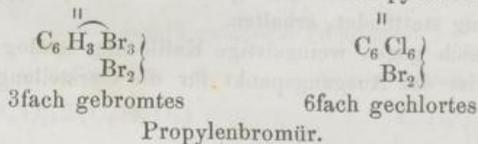
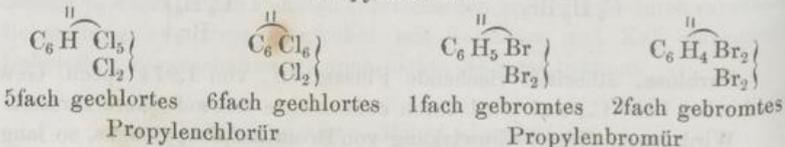
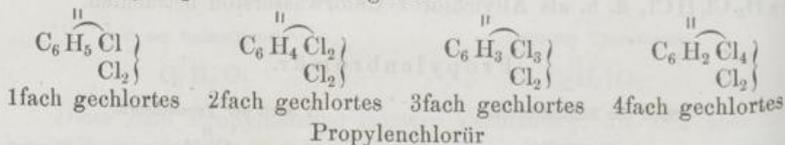


Weitere Untersuchungen müssen aber darüber erst Licht verbreiten. Man erhält das Acetonin, indem man Aceton mit Ammoniakgas sättigt, und hierauf in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit auf 100° C. erhitzt.

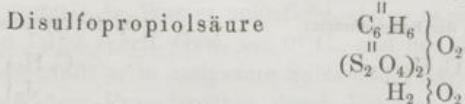
Substitutionsderivate des Propylens.

Substitutionsderivate des Propylens.

Dieselben sind ebenso zahlreich, wie die des Aethylens. Practisches Interesse hat keines, es wird daher zur theoretischen Orientirung ihre Aufzählung genügen. Es sind folgende:



Endlich kann auch noch zu den Propylenverbindungen die



Disulfopropiolsäure.

gezählt werden, die man durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Butyramid erhält. Die Säure ist isolirt nicht dargestellt. Von ihren Salzen nur das Barytsalz.

B u t y l e n .

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



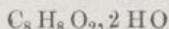
Farbloses, bei $-18^\circ C.$ zu einem dünnen wasserhellen Liquidum Butylen. condensirbares Gas von 1,926 specif. Gew. Von Wasser wird das Gas wenig, von Alkohol reichlich absorbirt.

Die Bildungsweisen des Butylens sind sehr mannigfaltig. Man erhält es bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder Chlorzink auf Butylalkohol, beim Erhitzen fetter Säuren mit Natronkalk, bei dem Durchleiten der Producte der trockenen Destillation der Fette durch rothglühende Röhren, bei der Destillation des Kautchouks, neben Butyl bei der Elektrolyse des valeriansauren Kalis, u. a. a. W. m.

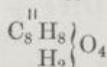
Butylenalkohol.

Syn. Butyl-Glycol, Butylenoxydhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



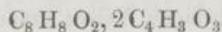
Farblose dickliche, geruchlose Flüssigkeit, von zugleich süßem und aromatischem Geschmack. Siedet bei $183^\circ C.$, und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Butylenalkohol (Butylglycol).

Concentrirte Salpetersäure führt den Butylenalkohol in Oxalsäure über, verdünnte in Butylactinsäure. Seine Darstellung ist der der übrigen Glycole analog.

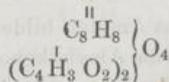
Essigsäure-Butylenäther.

Syn. Essigsäures Butylglycol.

Nach der Radicaltheorie:



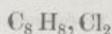
Nach der Typentheorie:



Gegen $200^\circ C.$ siedende, in Alkohol und Aether lösliche, ölige farblose Flüssigkeit, beim Erwärmen schwach essigähnlich riechend. Durch Alkalien wird diese Verbindung, deren Darstellung analog der der übrigen essigsäuren Glycole ist, leicht in Butylenalkohol und essigsäure Alkalien umgesetzt. Essigsäure-Butylenäther.

Butylenchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

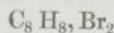
Butylen-
chlorür.

Farblose wasserhelle, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch, und 1,0953 specif. Gew. bei 0° C. Siedet bei 122° C. Durch weingeistige Kalilösung wird ihm Chlorwasserstoff entzogen.

Bildet sich durch directe Vereinigung von gleichen Vol. Chlorgas und Butylen.

Butylenbromür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Butylen-
bromür.

Bei 160° C. siedende farblose Flüssigkeit.

Bildet sich ebenfalls durch directe Vereinigung. Durch weingeistiges Ammoniak wird es in einfach gebromtes Butylen $C_8 H_7 Br$ verwandelt.

Amylen.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Amylen

Das Amylen ist eine leichtbewegliche, aromatisch, zugleich aber etwas unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 39° C. siedet, angezündet mit weisser Flamme brennt, und dampfförmig eingeathmet, anästhesirende Wirkungen ausübt, d. h. Gefühl- und Bewusstlosigkeit hervorruft, daher es auch als Anästheticum in der Chirurgie angewendet wurde. Es hat aber das Chloroform in dieser Anwendung nicht zu verdrängen vermocht, und wird gegenwärtig nicht mehr gebraucht.

wurde als
Anaestheticum in
der Chi-
rurgie
statt des
Chloro-
forms an-
zuwenden
versucht.

Auch das Amylen bildet sich auf mehrfache Weise; zunächst bei der Destillation von Amylalkohol mit Chlorzink oder Schwefelsäure, bei der Zersetzung des Amylchlorürs mit schmelzendem Kalihydrat, beim Erhitzen von amylschwefelsaurem Kalk, endlich bei der Behandlung des Amyljodürs mit Zinkamalgam.

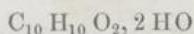
Darstel-
lung.

Die beste Methode seiner Darstellung besteht darin, vollkommen gereinigten und namentlich weingeistfreien Amylalkohol mit überschüssigem Chlorzink bei 130° C. zu destilliren, und das Destillat mit Kalihydrat bei gelinder Wärme im Wasserbade zu rectificiren. Durch wiederholte Rectificationen wird es vollkommen rein erhalten.

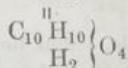
Amylenalkohol.

Syn. Amylglycol, Amylenoxyhydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

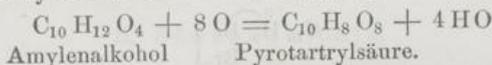
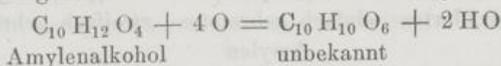


Im reinen Zustande ist der Amylenalkohol eine farblose syrupartige, bitterschmeckende Flüssigkeit, welche bei $-15^{\circ}C$. nicht fest, aber so zähe wird, dass sie nicht mehr fließt. Sein specifisches Gewicht bei $0^{\circ}C$. ist = 0,987; es siedet bei $177^{\circ}C$. und destillirt unzersetzt über.

Amylenalkohol (Amylglycol).

In Wasser, Alkohol und Aether ist der Amylenalkohol in allen Verhältnissen löslich. Mit Platinschwarz vermischt und der Luft ausgesetzt, wird er rasch sauer; die dabei sich bildende Säure ist noch nicht näher studirt, wahrscheinlich ist sie C₁₀H₁₀O₆.

Durch Salpetersäure wird der Amylenalkohol in Oxalsäure verwandelt, die ihm eigenthümliche Säure wäre aber die Pyrotartrilsäure:

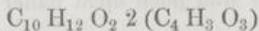


Man erhält den Amylenalkohol in ganz analoger Weise, wie den Aethylen- und Propylenalkohol, indem man nämlich Essigsäure-Amylenäther mit Kalilauge destillirt, wobei essigsäures Kali im Rückstande bleibt. Da in den beim Aethyl- und Propylglycol gegebenen Formelgleichungen die betreffenden Radicale durch Amylen ersetzt zu denken sind, so wird es überflüssig sein, sie hier zu wiederholen.

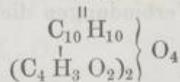
Essigsäure-Amylenäther.

Syn. Zweifach essigsäures Amylglycol.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



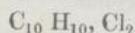
Farblose, neutrale, in Wasser vollkommen unlösliche Flüssigkeit, die sich bei Einwirkung von Alkalien sehr leicht in essigsäure Alkalien und Amylenalkohol spaltend.

Essigsäure-Amylenäther.

Wird in analoger Weise dargestellt, wie die homologen Verbindungen der Aethylen- und Propylenreihe. Man lässt nämlich Amylenbromür auf essigsäures Silberoxyd einwirken, wobei eine Umsetzung zu Bromsilber und Essigsäure-Aethylenäther erfolgt. Man vgl. die bei der Aethylen- und Propylenreihe gegebenen Formelgleichungen.

Amylenchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



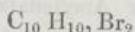
Nach der Typentheorie:

Amylen-
chlorür.

Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch.
Siedet bei 130° C. und hat bei 24° C. ein specif. Gew. von 1,05.
Bildet sich durch directe Vereinigung von Chlor und Amylen.

Amylenbromür.

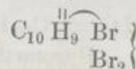
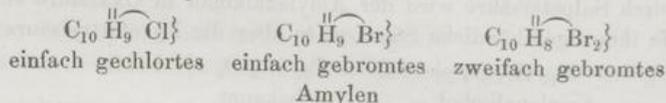
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Amylen-
bromür
und Sub-
stitutions-
derivate.

Ebenfalls farblose, ölige Flüssigkeit, auf directe Weise gebildet.
Von Substitutionsproducten kennt man:



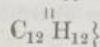
einfach gebromtes Amylenbromür.

C a p r o y l e n .

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Caproy-
len.

Leichtes, farbloses, durchdringend riechendes, brennbares Liquidum,
löslich in Alkohol und Aether, bei 55° C. siedend.

Das Caproylen bildet sich bei der Destillation der Fette, und ist im
leichten Steinkohlentheer enthalten.

Die Verbindungen dieses Radicals sind noch nicht näher studirt.

O e n a n t h y l e n .

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Oenanthy-
len.

Wasserhelle, eigenthümlich lauchartig riechende Flüssigkeit, leichter
wie Wasser und bei 95° C. siedend.

Man erhält das Oenanthylen durch Zersetzung von Oenanthylen-
chlorür mittelst Natrium.

354 Mehratomige Alkohol- u. ihnen correspondirende Säureradicalen.

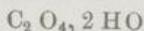
Verdopplung der gewöhnlichen, bisher angenommenen: CO, und natürlich ebenso eine Verdopplung der Formel der Kohlensäure und der davon derivirenden Verbindungen voraus. Die Gründe, welche eine derartige Verdopplung rechtfertigen, wurden bereits in der Einleitung, S. 5, 39 und 40, umständlich erörtert.

Die Eigenschaften, das Vorkommen, die Bildung und Darstellung des Carbonyls oder Kohlenoxydes wurden bereits im I. Bde. dieses Werkes, S. 286, beschrieben.

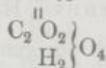
Carbonylsäure.

Syn. Kohlensäurehydrat.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Carbonyl-
säure.
Kohlen-
saure
Salze.

Ist im freien Zustande nicht bekannt. Die kohlen-sauren Salze bilden zwei Reihen: neutrale und saure Salze.

Die Formel der ersteren ist $C_2 \overset{||}{O_2} \left. \begin{array}{l} \\ M_2 \end{array} \right\} O_4$

Die Formel der sauren $C_2 \overset{||}{O_2} \left. \begin{array}{l} \\ H. M \end{array} \right\} O_4$

worin *M* ein beliebiges Metall bedeutet.

Sie sind bereits im ersten Bande abgehandelt. Die zusammengesetzten Aether des Carbonyls bei den betreffenden Alkoholradicalen.

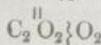
Carbonylsäureanhydrid.

Syn. Kohlensäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



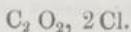
Kohlen-
säure.

Eigenschaften, Bildung u. s. w. der Kohlensäure sind im I. Bde. S. 279 u. s. f., ausführlich beschrieben.

Carbonylchlorür.

Syn. Chlorkohlenoxyd, Phosgengas.

Nach der Radicaltheorie:

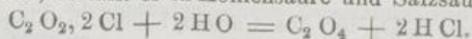


Nach der Typentheorie:



Carbonyl-
chlorür.

Farbloses Gas von 3,424 specif. Gew., von erstickendem zu Thränen reizendem Geruch, feuchtes Lackmuspapier röthend; mit Wasser zusammengebracht, zerfällt es in Kohlensäure und Salzsäure:

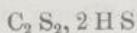


Antimon, Arsen, Zinn, Zink in dem Gase erhitzt, werden in Chlor-
metalle übergeführt unter Abscheidung von Kohlenoxydgas; Zinkoxyd
zersetzt sich damit beim Erhitzen in Chlorzink und Kohlensäure, Am-
moniakgas in Salmiak und Carbamid.

Das Carbonylchlorür bildet sich durch directe Vereinigung gleicher
Vol. Kohlenoxyd- und Chlorgas im Sonnenlichte. Es entsteht ausserdem
bei der Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Antimonchlorid, und bei
der trockenen Destillation der trichloressigsäuren Salze und anderer ge-
chlorter Producte.

Sulfocarbonylsulfosäure.

Nach der Radicaltheorie:



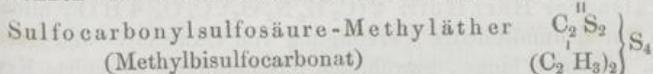
Nach der Typentheorie:



Ist im freien Zustande nicht bekannt. Indem der typische Wasser-
stoff dieser Verbindung durch Metalle ersetzt wird, entstehen die soge-
nannten Sulfocarbonate, von denen bereits im I. Bande, S. 311, die

Sulfocar-
bonylsul-
fosäure
und Sulfo-
carbonate

Rede war, und deren allgemeine Formel $C_2 S_2 \left\{ \begin{array}{l} S_4 \\ M_2 \end{array} \right.$ ist. Die Me-
talle können auch durch Alkoholradicale ersetzt werden. So ist der



eine derartige Verbindung.

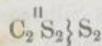
Sulfocarbonylsulfid.

Syn. Sulfokohlensäure, Schwefelkohlenstoff.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



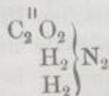
Diese Verbindung wurde bereits im I. Bande, S. 310, näher be-
schrieben.

Schwefel-
kohlen-
stoff.

Ammoniak- und Ammoniumderivate des Carbonyls.

Carbonylamid.

Syn. Carbamid, Harnstoff.



Carbamid
(Harn-
stoff).
Eigen-
schaften.

Weisse, seidglänzende, gestreifte, vierseitige Prismen, die an den
Enden sehr regelmässig durch eine oder zwei schiefe Endflächen ge-

geschlossen werden. Bei gestörter oder zu rascher Krystallisation bildet er feine weisse Nadeln. Der Harnstoff ist geruchlos, schmeckt bitterlich-kühlend, ähnlich wie Salpeter, mit dem er auch im Aeusseren grosse Aehnlichkeit zeigt, und ist luftbeständig. In Wasser und Alkohol ist er leicht löslich, in Aether dagegen wenig löslich. Die wässrige Lösung ist vollkommen neutral. Beim Erhitzen schmilzt er, entwickelt Ammoniak und wird vollständig zersetzt.

Verbindungen
des Harnstoffes.

Der Harnstoff oder das Carbamid verbindet sich, ähnlich den Amidosäuren mit Säuren, mit Basen und mit Salzen.

Einige dieser Verbindungen sind von praktischer Wichtigkeit, wir werden sie daher näher beschreiben.

Salpetersaurer
Harnstoff.

Salpetersaurer Harnstoff: $C_2H_4N_2O_2, NO_5, HO$, wird erhalten, wenn zu einer reinen concentrirten Harnstofflösung mässig concentrirte reine Salpetersäure gesetzt, und das Gemisch abgekühlt wird. Der salpetersaure Harnstoff scheidet sich in Gestalt von weissen glänzenden Blättchen, bei langsamer Krystallisation auch wohl in deutlich prismatischen Krystallen aus. Der salpetersaure Harnstoff ist luftbeständig, leichtlöslich in Wasser und löslich in Weingeist. Seine wässrige Lösung efflorescirt sehr stark, und reagirt sauer. Beim Erwärmen zersetzt er sich schon bei $100^\circ C$. Beim raschen Erhitzen verpufft er.

Oxalsaurer
Harnstoff.

Oxalsaurer Harnstoff: $2(C_2H_4N_2O_2), C_4O_6, 4HO$, bildet sich ebenfalls durch unmittelbare Vereinigung von Oxalsäure- und Harnstofflösungen. Dünne, lange, gewöhnlich büschelförmig gruppirte Krystallblättchen, zuweilen ausgebildete Prismen. In kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter löslich, in Alkohol schwierig löslich.

Von Verbindungen des Harnstoffes mit Basen und Salzen sind zu erwähnen:

Harnstoff-Silberoxyd.

Harnstoff-Silberoxyd: $C_2H_4N_2O_2, 3AgO$, bildet sich, wenn feuchtes Silberoxyd in eine Harnstofflösung gebracht wird, in Gestalt einer grauen krystallinischen Masse.

Harnstoff-Quecksilberoxyd.

Harnstoff-Quecksilberoxyd. Setzt man zu einer mit Kali versetzten Harnstofflösung salpetersaures Quecksilberoxyd, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der nach der Formel $C_2H_4N_2O_2, 4HgO$ zusammengesetzt ist. Wendet man dagegen eine Lösung von Quecksilberchlorid an, so erhält man eine gelbe Verbindung von der Zusammensetzung: $C_2H_4N_2O_2, 3HgO$.

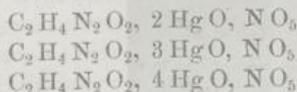
Harnstoff-Chlornatrium.

Harnstoff-Chlornatrium: $C_2H_4N_2O_2, NaCl + 2aq$, scheidet sich in glänzenden, rhombischen Prismen beim Verdunsten der Lösungen von Harnstoff und Kochsalz aus. Auch aus Menschenharn erhält man bisweilen diese Verbindung beim Abdampfen. Die Anwesenheit von Harnstoff bewirkt ferner die Krystallisation des Kochsalzes in Octaedern, welche man früher als für die Gegenwart von Harnstoff in thierischen Flüssigkeiten beweisend gehalten hat. Es haben aber auch andere

Stoffe die Eigenschaft, die Krystallisation des Kochsalzes in Octaëdern zu veranlassen.

Salpetersaurer Silberoxyd-Harnstoff: $C_2H_4N_2O_2 \cdot AgO, NO_5$, Salpetersaurer Silberoxyd-Harnstoff.
entsteht beim Vermischen der Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Silberoxyd in grossen rhombischen Prismen.

Salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff. Versetzt man Salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff.
eine Harnstofflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der je nach der Concentration der Flüssigkeit eine wechselnde Zusammensetzung zeigt. Man erhält dabei die Verbindungen:

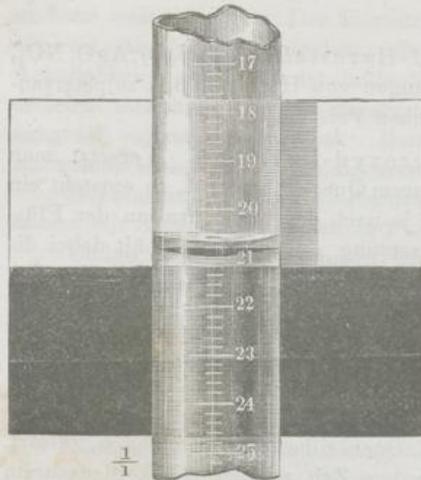


Wenn man einer verdünnten Harnstofflösung eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd allmählich zusetzt, und die freie Säure der Mischung von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, so erhält man einen Niederschlag, der Harnstoff in Verbindung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd enthält. Führt man mit dem Zusatz von Quecksilbersalz und kohlensaurem Natron abwechselnd fort, so lange noch dieser Niederschlag gebildet wird, so stellt sich ein Punkt ein, bei welchem durch den Zusatz von kohlensaurem Natron die Mischung oder der Ort, wo der Tropfen hinfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat oder basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd annimmt. Zu diesem Zeitpunkt ist aller Harnstoff gefällt, und der Niederschlag enthält 1 Aeq. Harnstoff oder 60 Gewichtstheile auf 4 Aeq., oder 432 Gewichtstheile Quecksilberoxyd. Auf dieses Verhalten gründet sich eine sehr genaue und zugleich leicht und rasch ausführbare Methode der quantitativen Bestimmung des im Harn enthaltenen Harnstoffs, welche für physiologische und ärztliche Zwecke zunächst als Maass des Stoffwechsels sehr wichtig sein kann.

Diese von Liebig ersonnene Methode, deren nähere Beschreibung wir uns auf den dritten Band versparen müssen, besteht im Wesentlichen darin, dass man zu dem Harn, dessen Harnstoffgehalt bestimmt werden soll, nachdem vorher die darin enthaltene Phosphorsäure durch eine Mischung von Aetzbaryt und salpetersaurem Baryt ausgefällt ist, aus einem Tropfgläse oder einer Bürette, Fig. 10 (a. f. S.), so lange von einer titrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd tropfenweise zufügt, bis eine herausgenommene Probe durch kohlensaures Natron gelb gefällt wird. Unter titrirten Lösungen aber versteht man solche, deren Gehalt an Reagens in einem bestimmten Volumen man vorher genau bestimmt hat. Dies geschieht in vorliegendem Falle, indem man zuerst mit einer gewogenen Menge reinen Harnstoffs die Probe vornimmt, und nun abliest, wie viel Raumtheile der Lösung

Liebig's Methode der Bestimmung des Harnstoffs im Harn.

Mohr's
Bürette.



$\frac{1}{1}$

Fig. 10.

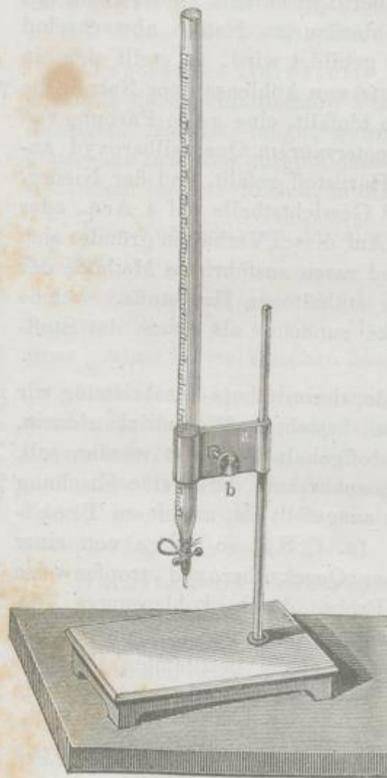
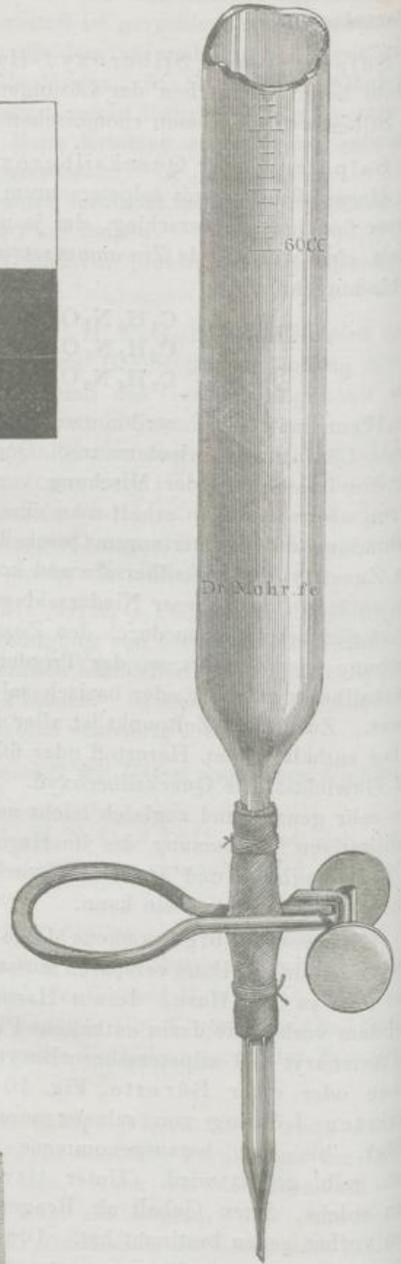


Fig. 11.



von sal
verbr
gens b
man G
Berech
V
gehalt
oxyd,
mir be
Färbun
setzt h
ist, au
Lösung
1 C C.
dieser
in dem
Das A
C C.)
flussrö

V
weicht
lid un
S
Harns
nium

D
dersell
werde
dem F
hält g
selbst
in ges
Umset

I
stimm
felsäu
die be
dete I
S
Kohle
C

von salpetersaurem Quecksilberoxyd man zur Beendigung der Reaction verbraucht hat. Eine Flüssigkeit auf einen bestimmten Gehalt an Reagens bringen, heisst Titriren, und unter Titrimethoden versteht man Gewichtsbestimmungen ohne Anwendung der Wage durch einfache Berechnung aus dem verbrauchten Volumen titrirter Lösungen.

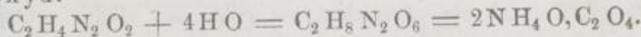
Wenn ich zu einem bestimmten Volumen Harn, dessen Harnstoffgehalt mir unbekannt ist, eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, deren Gehalt an Quecksilberoxyd in einem bestimmten Volumen mir bekannt ist, so lange setze, bis mit kohlen-saurem Natron die gelbe Färbung eintritt, so werden auf je 4 Aeq. Quecksilberoxyd, die ich zugesetzt habe, im Harn 1 Aeq. Harnstoff enthalten sein, oder was dasselbe ist, auf je 432 Thle. Quecksilberoxyd 60 Thle. Harnstoff. Hätte ich eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in der Weise titirt, dass 1 C.C. derselben 10 Milligramme Harnstoff anzeigt, und ich hätte von dieser Lösung bis zur gelben Färbung 16 C.C. verbraucht, so wären in dem geprüften Harn $16 \times 10 = 160$ Milligramme Harnstoff enthalten. Das Ablesen wird durch eine genaue Theilung der Büretten (gewöhnlich C.C.) Fig. 11, und das tropfenweise Ausfliessen durch eine feine Ausflussröhre und den sogenannten Quetschhahn von Mohr ermöglicht.

Wichtigere Zersetzungen des Harnstoffs.

Wichtigere Zersetzungen des Harnstoffs.

Wird der Harnstoff bis auf etwa 150° bis 160°C. erhitzt, so entweicht Ammoniak, und im Rückstand hat man Cyanursäure, Ammelid und Biuret, bei stärkerem Erhitzen bildet sich Cyansäure.

Starke Mineralsäuren und die Hydrate der Alkalien verwandeln den Harnstoff unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser in kohlen-saures Ammoniumoxyd:



Der Harnstoff verwandelt sich durch Säuren, Alkalien und durch Fäulniss des Harns in kohlen-saures Ammoniumoxyd.

Dieselbe Zersetzung erleidet eine wässrige Harnstofflösung, wenn derselben organische fäulnissfähige Substanzen: Fermente, zugesetzt werden, und derselbe Vorgang findet bei der Fäulniss des Harns unter dem Einfluss des als Ferment wirkenden Harnblasenschleims (daher enthält gefaulter Harn keinen Harnstoff mehr, und braust mit Säuren) statt, ja selbst schon beim Kochen mit Wasser. Erhitzt man eine Harnstofflösung in geschmolzenen starken Glasröhren bis auf 230° bis 240°C., so ist diese Umsetzung sehr bald vollständig.

Dieses Verhalten des Harnstoffs wurde ebenfalls zur Gewichtsbestimmung des Harnstoffs benutzt, indem man ihn entweder durch Schwefelsäure zersetzte und das gebildete Ammoniak wog, oder indem man die bei der Zersetzung des Harnstoffs in zugeschmolzenen Röhren gebildete Kohlensäure an Baryt bindet und wägt.

Salpetrige Säure zerlegt den Harnstoff in Wasser, Stickstoff und Kohlensäure: $C_2H_4N_2O_2 + 2NO_3 = C_2O_4 + 4N + 4HO.$

Chlor setzt ihn in Stickstoff, Kohlensäure und Salzsäure um.

Zersetzung durch salpetrige Säure und Chlor.

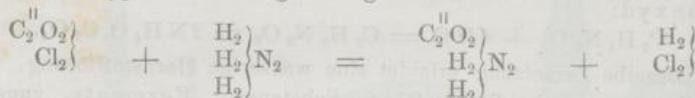
Vorkommen.
Harnstoff ist der Hauptbestandtheil des Harns der Säugethiere, und in physiologischer Beziehung sehr wichtig.

Vorkommen. Der Harnstoff ist der Hauptbestandtheil des Harns der Säugethiere und des Menschen, findet sich aber auch im Harne der Vögel und einiger Reptilien. Er ist ferner ein Bestandtheil der Glasfeuchtigkeit des Auges, des Schweißes und des Blutes, welches aber unter normalen Verhältnissen nur sehr geringe Mengen davon enthält. Der Harn gesunder Menschen enthält durchschnittlich 20—30 pr. m. und die in 24 Stunden ausgeschiedene Menge beträgt im Mittel 30—50 Gramme. Der Harnstoff ist eines der Endproducte der sogenannten regressiven Stoffmetamorphose, des Umsatzes thierischer Gewebe zu immer einfacheren und einfacheren Verbindungen, und seine Bildung geht nicht, wie man früher glaubte, in den Nieren, sondern im Blute vor sich; das erklärt sein normales Vorkommen im Blute. Bei gewissen Krankheiten, bei welchen die Ausscheidung desselben durch die Nieren gehemmt ist, ist er im Blute in reichlicherer Menge enthalten, ebenso im Schweiß, ja er findet sich dann auch in anderen Secreten, in hydrophischen Exsudaten, im Speichel, im Erbrochenen. Auch im Fruchtwasser der Amniosflüssigkeit, ist Harnstoff nachgewiesen.

Bildung.

Bildung und Darstellung. Die Bildungsweisen des Harnstoffs sind sehr mannigfaltige.

Zunächst bildet er sich bei der Einwirkung von Carbonylchlorür auf trockenes Ammoniakgas, ferner bei der Behandlung von Kohlensäureäthyläther mit Ammoniak unter Erhitzen bis zu 180° C. im zugeschmolzenen Glasrohr, ebenso durch gleiche Behandlung von Carbaminsäureäthyläther mit Ammoniak. Alle diese Bildungsweisen zeigen, dass der Harnstoff in der That nichts Anderes als das Amid der Kohlensäure ist. Die Bildung des Harnstoffs aus Carbonylchlorür und Ammoniak, welche nachstehende typische Formelgleichung versinnlicht:

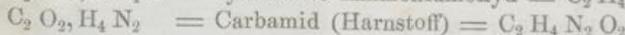
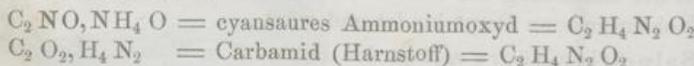


Künstliche Darstellung aus Carbonylchlorür und Ammoniak, aus cyansaurem Ammoniumoxyd.

Der Harnstoff war die erste im Thierkörper durch den Lebensprocess erzeugte organische Verbindung, die künstlich dargestellt wurde.

ist insofern von Interesse, als sie die Möglichkeit, eine organische, durch den Lebensprocess erzeugte Verbindung aus rein anorganischen Stoffen aus Chlor, Kohlenoxyd und Ammoniak künstlich zu erzeugen, constatirt.

Die Möglichkeit, den Harnstoff überhaupt künstlich zu erzeugen wurde bereits vor vielen Jahren nachgewiesen, indem durch Wöhler gezeigt wurde, dass man den Harnstoff leicht und in reichlicher Menge durch Verdunsten einer Lösung von cyansaurem Ammoniumoxyd erhalten kann, welches sich dabei in Harnstoff umsetzt. In der That ist die Zusammensetzung des Harnstoffs und des cyansauren Ammoniumoxydes durch dieselbe empirische Formel ausdrückbar:



und es erfolgt die Umwandlung daher nur durch eine Umlagerung der Atome.

Harnstoff wird ausserdem bei der Behandlung von Harnsäure mit oxydirenden Agentien oder activem Sauerstoff (Ozon), des Kreatins und Allantoin's mit Alkalien, beim Kochen einer wässerigen Lösung der Oxalur- oder Allophansäure, — und auf mehrfach andere Weise erzeugt.

Der einfachste Weg, um den Harnstoff aus Menschenharn zu gewinnen, ist folgender: Man concentrirt den Harn im Wasserbade und setzt reine Salpetersäure zu, worauf die ganze Masse zu einem Brei von salpetersaurem Harnstoff erstarrt. Man lässt die Flüssigkeit auf einem Trichter abtropfen, krystallisirt den salpetersauren Harnstoff um, und zersetzt ihn mit kohlen-saurem Baryt, wobei sich salpetersaurer Baryt und Harnstoff bildet, der aus dem eingedampften Rückstande mit Alkohol ausgezogen, und durch Verdunsten des Alkohols krystallisirt erhalten wird.

Die reichlichste Ausbeute an Harnstoff erhält man bei seiner künstlichen Darstellung aus cyansaurem Ammoniumoxyd. Man vermischt cyansaures Kali mit schwefelsaurem Ammoniak in wässerigen Lösungen, dampft die Lösung ein, und zieht aus dem Rückstande, welcher aus schwefelsaurem Kali und Harnstoff besteht, letzteren mit Alkohol aus.

Darstellung aus Harn.

Secundäre Amide des Carbonyls.

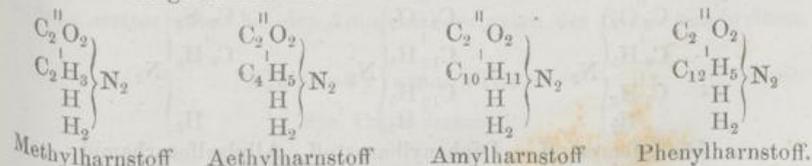
Zusammengesetzte Harnstoffe.

Secundäre Amide des Carbonyls: zusammengesetzte oder copulirte Harnstoffe.

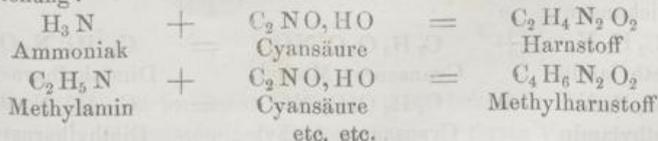
Bringt man Cyansäure statt mit Ammoniak mit den Aminbasen der Alkoholradicale zusammen, das heisst, verdunstet man statt cyansaurem Ammoniak cyansaures Methylamin, Aethylamin, Phenylamin, Allylamin etc., so erhält man die sogenannten zusammengesetzten Harnstoffe, d. h. Carbamid, in welchem der typische Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist, demnach secundäre Amide des Carbonyls.

Ebenso erhält man diese secundären Amide durch Behandlung der zusammengesetzten Aether der Cyansäure mit Ammoniak. Behandelt man diese Aether statt mit Ammoniak mit Aminbasen, so erhält man eine Reihe tertiärer Amide.

Die wichtigeren dieser secundären und tertiären Amide sind folgende:



Die Bildung dieser secundären Amide versinnlicht nachstehende Formelgleichung:

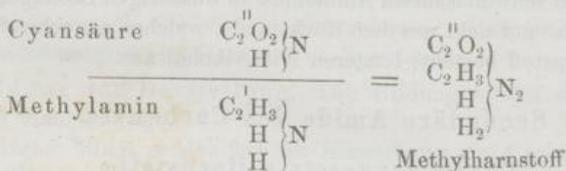
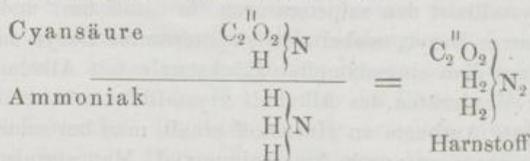


So wie der Harnstoff das Amid der Kohlensäure ist, so kann man die Cyansäure: C_2NO, HO , als das Imid der Kohlensäure betrachten. In diesem Falle könnte ihre typische Formel:



geschrieben werden.

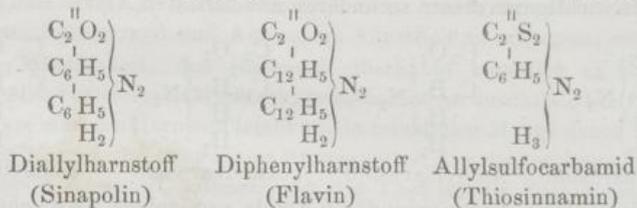
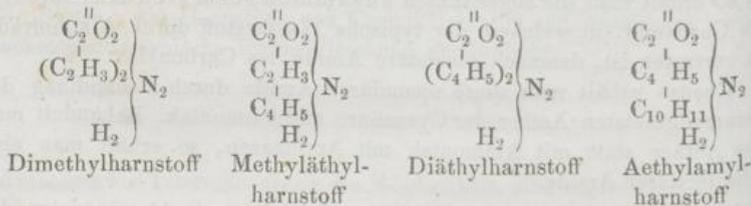
In diesem Falle lässt sich die Bildung der zusammengesetzten Harnstoffe in nachstehender Weise versinnlichen:



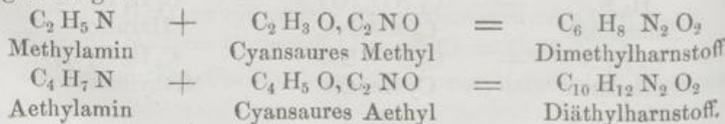
etc. etc.

Durch Einwirkung der cyansauren Aetherarten auf Aminbasen entstehen die tertiären Amide.

Bringt man die cyansauren Aetherarten mit Aminbasen zusammen, so entstehen die tertiären Amide:



Die Bildung dieser tertiären Amide versinnlichen nachstehende Formelgleichungen:

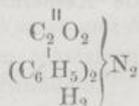


Alle diese Verbindungen zeigen ein ähnliches Verhalten wie der Harnstoff, und verbinden sich namentlich mit Salpetersäure zu schwer löslichen krystallisirbaren Verbindungen. Beim Kochen mit Kali zerfallen sie in Kohlensäure und Basis.

Eine besondere Erwähnung von diesen Amiden verdient das:

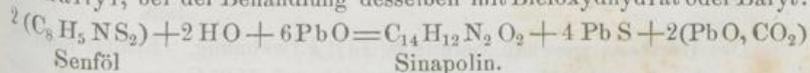
Diallylcarbamid.

Syn. Diallylharnstoff, Sinapolin.



Farblose, glänzende, fettig anzufühlende Blättchen, die zwischen 90° und 100° C. schmelzen, und bei höherer Temperatur sublimiren, jedoch nur unter theilweiser Zersetzung. Mit Wasser destillirt, geht es jedoch mit den Wasserdämpfen über. Ist in Wasser löslich und reagirt alkalisch. Auch in Alkohol und Aether ist es löslich.

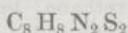
Das Sinapolin entsteht aus dem ätherischen Senföl: Schwefelcyanallyl, bei der Behandlung desselben mit Bleioxydhydrat oder Baryt:



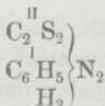
Allylsulfocarbamid.

Syn. Thiosinnamin, Rhodallin.

Nach der Radicaltheorie:
(empirisch)



Nach der Typentheorie:



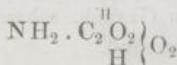
Thiosinnamin.

Wegen ihrer nahen Beziehungen zum Senföl (Allylsulfocyanür), aus dem sie durch Einwirkung von Ammoniak entsteht, werden wir diese Verbindung weiter unten bei den Ammoniakderivaten des Cyans beschreiben.

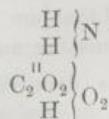
Carbonylaminsäure.

Syn. Carbaminsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

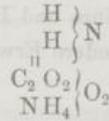
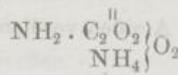


Diese Säure ist im freien Zustande nicht bekannt. Nach der Analogie der übrigen zweiatomigen Säureradiale in ihrem Verhalten zu Am-

Carbaminsäure.

Das was serfreie kohlen-saure Ammoniak ist das Ammonium-oxydsalz der Carbaminsäure.

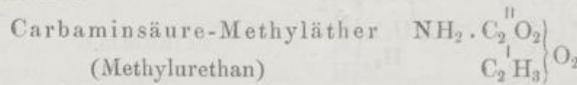
moniakgas kann man schliessen, dass das sogenannte wasserfreie kohlen-saure Ammoniak: $2\text{NH}_3, \text{C}_2\text{O}_4$, das Ammoniumoxydsalz der Carbaminsäure, demnach



sei.

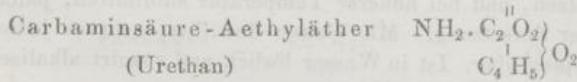
Aetherarten der Carbaminsäure (Urethane).

Am besten studirt sind die Aetherarten der Carbaminsäure, nämlich:



(Methylurethan)

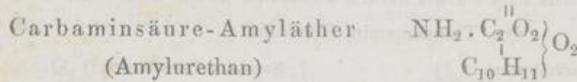
bei 52°C. schmelzende rhombische Tafeln, bei 177°C. siedend.



(Urethan)

farblose Krystallblätter, unter 100° schmelzend, bei 180° C. sublimirend. Leicht löslich.

Des Urethans geschah bereits S. 147 Erwähnung. Erhitzt man es in zugeschmolzenen Röhren mit Ammoniak auf 150° C., so erhält man Harnstoff und Alkohol.



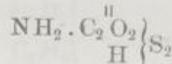
(Amylurethan)

Bildungsweisen derselben.

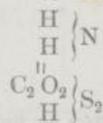
Man erhält diese Aetherarten, oder die Urethane, bei Behandlung der Kohlensäureäther mit Ammoniak, bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Alkohole, und endlich bei der Einwirkung von Cyansäure auf Alkohole.

Sulfocarbaminsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Sulfocarbaminsäure.

Oeliges Liquidum von eigenthümlichem Geruch, schwerer als Wasser, die Kohlensäure aus ihren Salzen austreibend.

Wird aus dem sulfocarbaminsauren Ammoniumoxyd:

$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{N} \text{H}_4 \end{array} \right\} \text{S}_2$, langen gelben zerfliesslichen Nadeln gewonnen, indem man dieses Salz durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Das sulfocar-

Ammoniumoxyd erhält man durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine weingeistige Lösung von Ammoniakgas.

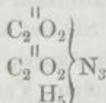
Zu den Carbonylverbindungen können noch gezählt werden, und verdienen eine besondere Erwähnung: Biuret und Allophansäure.

Biuret.

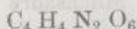


Dieser Körper bildet sich beim Erhitzen des Harnstoffs auf 150° bis 170° C., und stellt kleine in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Kristalle dar, die beim Erhitzen schmelzen, Ammoniak entwickeln, und sich dabei in Cyanursäure verwandeln.

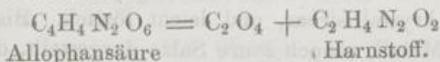
Man kann das Biuret betrachten als ein secundäres Amid, abgeleitet vom Typus Ammoniak, tertiäre Form, in dem 4 Aeq. typischen Wasserstoffs durch 2 Aeq. des zweiatomigen Carbonyls vertreten sind. Demnach müsste seine Formel typisch geschrieben werden:



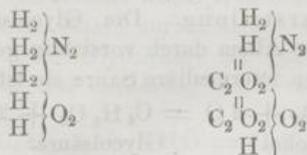
Allophansäure.



Im freien Zustande nicht bekannt. Ihre Aether bilden sich, wenn Cyansäure in Dampfform mit Alkoholen zusammentrifft. Versucht man sie aus ihren Salzen durch Säuren abzuscheiden, so zerfällt sie in Kohlensäure und Harnstoff:



Aus ihrem ganzen Verhalten scheint es unzweifelhaft, dass sie eine Carbonylverbindung ist, allein über ihre Formel ist keine Übereinstimmung erzielt. Die Schwierigkeit einer rationellen Formel wird durch den Umstand vermehrt, dass sie eine einbasische Säure ist. In neuester Zeit hat man die nachstehende Formel vorgeschlagen:



Typus Allophansäure.

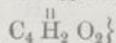
Diese Formel hat den Vortheil, dass sie anschaulich macht, warum die Allophansäure einbasisch ist; es ist nämlich nur das dem Molekül Wasser angehörige typische H-Aequivalent durch Metalle leicht vertretbar.

Glycolyl.

Nach der Radicaltheorie:



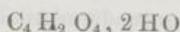
Nach der Typentheorie:



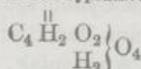
Von diesem Radical ist die Säure, das Anhydrid, und die Amidsäure dargestellt.

Glycolsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Glycol-
säure.

Syrupähnliche, stark saure Flüssigkeit, welche sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischt, und mit keinem Metallsalze einen Niederschlag gibt. Sie hat überhaupt die grösste Aehnlichkeit mit der ihr homologen Milchsäure, und lässt sich nur durch eine Reaction von letzterer unterscheiden. Versetzt man nämlich eine Lösung von Glycolsäure mit essigsaurem Bleioxyd, und fügt einen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, während bei Anwendung von Milchsäure unter denselben Verhältnissen die Lösung klar bleibt.

Aus dem Silbersalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, kann die Glycolsäure in grossen strahlig gruppirten zerfliesslichen Krystallen erhalten werden.

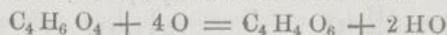
Glycol-
saure
Salze.

Die Glycolsäure bildet mit Basen die glycolsauren Salze. Dieselben sind alle krystallisirbar, und leicht löslich. Bisher wurden nur Salze mit 1 Aeq. Metall, sonach saure Salze dargestellt, deren allgemeine

Formel: $C_4 \overset{||}{H}_2 O_2 \left. \begin{array}{l} \\ H.M \end{array} \right\} O_2$ ist. Das glycolsaure Silberoxyd durch Salzsäure zersetzt, gibt eine Glycolsäure, die im Vacuo abgedampft, strahlig gruppirte sehr zerfliessliche Krystalle bildet. Es scheint demnach die Säure unter Umständen krystallisirbar zu sein.

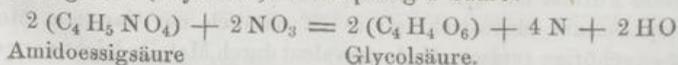
Bildung
und Dar-
stellung.

Bildung und Darstellung. Die Glycolsäure bildet sich auf mehrfache Weise, so vor Allem durch vorsichtig geleitete Oxydation des Aethylenalkohols, dessen intermediäre Säure sie ist:



Aethylenalkohol Glycolsäure.

Die Glycolsäure bildet sich ausserdem bei der Behandlung der Amidoessigsäure (Glycocoll) mit salpetriger Säure:

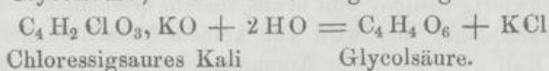


Amidoessigsäure Glycolsäure.

Bei dem Kochen der Benzoglycolsäure mit verdünnten Säuren, und endlich beim Kochen des Glycolids (Glycolsäureanhydrids) mit Wasser.

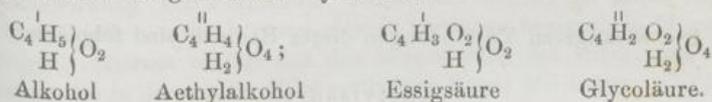
Aus Glycocoll erhält man die Glycolsäure, indem man dasselbe mit salpetriger Säure behandelt, und die entstandene Glycolsäure mit Aether aufnimmt. Beim Verdunsten bleibt sie als saure dickliche Flüssigkeit zurück.

Eine in theoretischer Beziehung interessante Bildungsweise der Glycolsäure ist die aus Chloressigsäure. Wird nämlich ein chloressigsäures Salz, z. B. chloressigsäures Kali erhitzt, so bildet sich daraus ein Chlor-
metall und Glycolsäure, nach der Formelgleichung:



Wahrscheinlich wird neben Glycolsäure auch noch Glycolid gebildet.

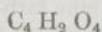
Es geht also das einatomige Radical Acetyl $C_4H_3O_2$ durch Verlust von 1 Aeq. H in das zweiatomige Radical Glycolyl $C_4H_2O_2$ über, ganz so wie das einatomige Alkoholradical Aethyl C_4H_5 durch Verlust von 1 Aeq. H in das zweiatomige Radical Aethylen C_4H_4 übergeht. Der Alkohol steht demnach zum Aethylenalkohol in derselben Beziehung, wie die Essigsäure zur Glycolsäure:



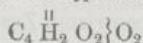
Glycolsäureanhydrid.

Syn. Glycolid.

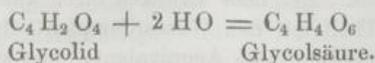
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Das Glycolsäureanhydrid ist bisher nicht aus der Glycolsäure selbst dargestellt; man erhält es aus der Tartronsäure (s. Weinsäure), indem man dieselbe auf 180° C. erhitzt, wobei Kohlensäure entweicht, und das Glycolid als eine glasige Masse zurückbleibt. Dass das Glycolid wirklich als das Anhydrid der Glycolsäure zu betrachten ist, geht daraus hervor, dass es bei längerer Berührung mit Wasser in Glycolsäure übergeht:

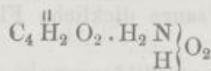


Rein dargestellt ist das Glycolid ein weisses, fast geschmackloses, in kaltem Wasser unlösliches, in kochendem wenig lösliches Pulver, welches bei 180° C. schmilzt.

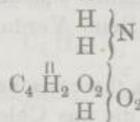
Glycolaminsäure.

Syn. Glycolamid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Glycol-
aminsäure.

Grosse farblose, wohlausgebildete Krystalle, in Wasser leicht, in Weingeist schwierig löslich, von etwas süßem Geschmack. Die Lösung reagirt schwach sauer und wird von keinem Metallsalz gefällt. Beim Kochen mit Kali geht sie unter Ammoniakentwicklung in glycolsaures Kali über. Die Glycolaminsäure ist der Amidoessigsäure isomer.

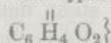
Man erhält sie bei der Behandlung des Glycocolls mit Ammoniak unter Erwärmen, und bei Erhitzen des tartronsauren Ammoniaks auf 150°C.

L a c t y l.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

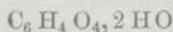


Die wichtigeren Verbindungen dieses Radicals sind folgende:

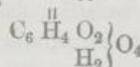
Lactylsäure.

Syn. Milchsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Milch-
säure.

Im concentrirten Zustande stellt die Milchsäure eine farb- und geruchlose, zuweilen schwach gelbliche syrupähnliche Flüssigkeit dar, die unter keinen Verhältnissen zum Erstarren zu bringen ist, und einen stark und rein sauren Geschmack besitzt. In diesem Zustande ist ihr specif. Gewicht 1,215. Sie ist in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und zieht aus der Luft Wasser an. Auch in sehr verdünntem Zustande zeigt sie deutlich saure Reaction. Die Milchsäure ist nicht flüchtig, und treibt flüchtige Säuren, auch einige Mineralsäuren aus ihren Salzen aus. Bei dem Erhitzen ihrer wässrigen Lösung verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen, aber das Meiste bleibt zurück, verliert bei 130°C. ein Aequivalent, dann stärker bis zu 260°C. erhitzt, das zweite Aequivalent Wasser und verwandelt sich in Lactid, d. h. Milchsäureanhydrid.

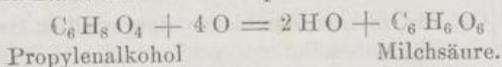
Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure geht sie in Oxalsäure

über, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie zersetzt, wobei eine reichliche Menge reinen Kohlenoxydgases entweicht. Bei der trockenen Destillation liefert sie Lactid, Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Aldehyd und andere Verbindungen.

Vorkommen. Die Milchsäure gehört zu den im Thierreich verbreitetsten Säuren, sie findet sich nämlich theils frei, theils an Basen gebunden im Magensaft, im Dün- und Dickdarminhalt, in den Flüssigkeiten des Fleisches, in dem die Muskeln umspülenden Saft, und daher auch in der Fleischbrühe, in den Drüsensaften der Thymus, Thyreoidea, des Pancreas, der Milz, im Gehirn und in der Lunge. Im Harn findet sie sich ebenfalls häufig, jedoch nicht constant und normal, und ebenso auch nur pathologisch im Blute, im Speichel, in serösen Transsudaten, in osteomalacischen Knochen u. s. w.

Vorkommen der Milchsäure.

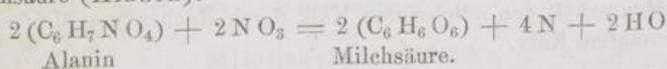
Bildung. Die Milchsäure ist die dem Propylenalkohol eigenthümliche intermediäre Säure, und entsteht aus diesem durch Verlust von 2 Aeq. H und Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff:



Bildung.

Die Milchsäure ist ferner ein Gährungsproduct des Milchzuckers, einer in der Milch der Säugethiere vorkommenden Zuckerart, die unter der Einwirkung von Fermenten, namentlich des in der Milch vorkommenden Caseïns, wenn letzteres sich zu zersetzen beginnt, in Milchsäure übergeht. Hieraus erklärt sich das Sauerwerden der Milch, und in der That ist die in der sauren Milch enthaltene Säure Milchsäure. Die Milchsäure bildet sich aber auch aus den anderen Zuckerarten bei Gegenwart als Ferment wirkender thierischer Membranen, und auch bei der geistigen Gährung wird bei etwas höherer Temperatur ausser Kohlensäure und Weingeist auch etwas Milchsäure gebildet. Sie ist ausserdem in vielen anderen sauren gegohrenen Substanzen enthalten, so namentlich im Sauerkraut, in den sauren Gurken u. a. m. Künstlich kann sie ferner erzeugt werden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidopropionsäure (Alanin):

Sauerwerden der Milch.



Darstellung. Die beste Art der Darstellung der Milchsäure besteht darin, dass man Zucker mit faulem Käse, geschlemmter Kreide und Wasser bei 30° bis 35° C. einige Tage stehen lässt. Die Flüssigkeit besteht hierbei zu einer festen Masse von milchsaurem Kalk, der gereinigt, durch Schwefelsäure zerlegt wird. Die freie Milchsäure sättigt man hierauf mit Zinkoxyd, und zerlegt das milchsaure Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelzink abfiltrirte verdünnte Milchsäure concentrirt man hierauf durch Abdampfen.

Darstellung.

Milchsaure Salze.

Milchsaure Salze.

Die Milchsäure ist eine zweibasische Säure, und verbindet sich mit Basen zu Salzen, die alle in Wasser löslich sind. Sie sind meist auch wohl krystallisirbar, und vertragen eine Temperatur von 150° bis 170° C. ohne sich zu zersetzen. Die Salze der aus der Fleischflüssigkeit dargestellten Milchsäure verhalten sich in mehreren Punkten so wesentlich verschieden von den mit Milchsäure aus Zucker oder Alanin dargestellten, dass man die in diesen Salzen enthaltenen Säuren als verschiedenen angesprochen, und mit b. und a. Milchsäure, oder gewöhnliche und Fleischmilchsäure bezeichnet hat.

Wenn man die Formel der Milchsäure $C_6 \overset{H}{\underset{H_2}{\parallel}} O_2 \} O_4$ schreibt, so sind die meisten der bis daher dargestellten Salze der Milchsäure eigentlich saure Salze, denn es ist dann die Formel der neutralen milchsauren Salze $C_6 \overset{H}{\underset{M_2}{\parallel}} O_2 \} O_4$, die meisten der bisher dargestellten Salze aber sind nach der Formel $C_6 \overset{H}{\underset{H.M}{\parallel}} O_2 \} O_4$ zusammengesetzt. Wir werden weiter unten auf die mehrfachen Unsicherheiten eingehen, die in Bezug auf die Formel der Milchsäure und ihrer Salze noch herrschen.

Wir erwähnen hier nachstehende milchsaure Salze besonders:

Milchsaurer Kalk.

Milchsaurer Kalk $C_6 \overset{H}{\underset{H.Ca}{\parallel}} O_2 \} O_4 + 5 \text{ aq.}$ Weisses undurchsichtiges, aus mikroskopisch feinen concentrisch gruppirten Nadeln bestehendes Salz. In heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Seine mikroskopischen Krystallisationen sind sehr charakteristisch, und werden zur Erkennung derselben benützt.

Der fleischmilchsaure Kalk enthält nur 4 Aeq. Krystallwasser, und ist in Wasser schwieriger löslich.

Man erhält den milchsauren Kalk durch Kochen von Milchsäure mit kohlensaurem Kalk.

Milchsaures Zinkoxyd.

Milchsaures Zinkoxyd $C_6 \overset{H}{\underset{H.Zn}{\parallel}} O_2 \} O_4 + 3 \text{ aq.}$ Glänzende Krusten oder grosse, unregelmässig gruppirte Nadeln, bei 100° C. das Krystallwasser leicht verlierend. Löslich in kochendem Wasser, beinahe unlöslich aber in Alkohol. Auch die mikroskopischen Krystallisationen dieses Salzes sind sehr charakteristisch.

Das fleischmilchsaure Zinkoxyd enthält nur 2 Aeq. Krystallwasser, und ist in Wasser und Alkohol weit löslicher, als das gewöhnliche milchsaure Zinkoxyd.

Das milchsaure Zinkoxyd wird durch Kochen von reinem oder kohlen-
 lensaurem Zinkoxyd mit Milchsäure erhalten.

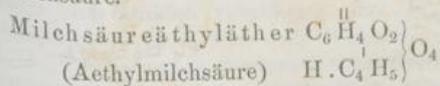
Milchsaures Eisenoxydul $C_6H_4O_2\left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right. O_2 \left. \right\} O_4$ ist ein grünlich weisses,
 krystallinisches, in Wasser zu einer blassgrünlich-gelben Flüssigkeit lös-
 liches Pulver, von mildem, süsslich eisenhaftem Geschmack. Wird durch
 Fällung von milchsaurem Natron mit schwefelsaurem Eisenoxydul dar-
 gestellt.

Milch-
 saures Ei-
 senoxydul
 ist officin-
 nell, und
 in der
 Medicin
 als Heil-
 mittel an-
 gewandt.

Milchsaures Kupferoxyd $C_6H_4O_2\left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right. O_2 \left. \right\} O_4 + 2 \text{ aq.}$ Grosse, blaue
 oder grüne, tafelförmig prismatische Krystalle. Dieselben verlieren ihr
 Krystallwasser schon über Schwefelsäure. Das Salz zersetzt sich erst
 bei 200° C. Löslich in kaltem und kochendem Wasser, ziemlich schwie-
 rig löslich in Alkohol.

Milchsau-
 res Ku-
 pferoxyd.

Das fleischmilchsaure Kupferoxyd hat 3 Aeq. Krystallwasser, kry-
 stallisirt in kleinen warzigen Krystallen, ist in Wasser und Alkohol leicht-
 er löslich, und zersetzt sich schon bei 140° C. unter Abscheidung von
 Kupferoxydul. Die Darstellung des milchsauren Kupferoxyds ist analog
 der der übrigen milchsauren Salze. Man kocht kohlen- saures Kupferoxyd
 mit Milchsäure.

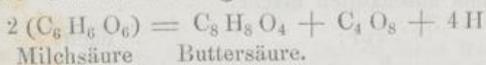


Diese Verbindung erhält man bei der Destillation eines Gemenges
 von milchsaurem Kalk und äthylschwefelsaurem Kali. Sie stellt eine
 farblose Flüssigkeit dar, von schwachem Geruch, die bei 150° bis 160° C.
 siedet, und in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich
 ist. Die Lösung reagirt sauer.

Aethyl-
 milchsäure.

In Berührung mit faulenden Körpern verwandeln sich die milchsauren
 Salze bei einer Temperatur von 30° bis 35° C. unter Entwicklung
 von Kohlensäure- und Wasserstoffgas in buttersaure Salze:

Die milch-
 sauren
 Salze ge-
 hen durch
 Gährung
 in Butter-
 säure über.



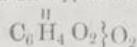
Milchsäureanhydrid.

Syn. Lactid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Weisse monoklinoëdrische Krystalle oft von bedeutender Grösse,
 beim Trocknen zerfallend. Sie schmelzen bei 107° C., kochen bei 250° C.
 und sublimiren ohne Zersetzung. Sie lösen sich in kochendem Wasser
 auf, und gehen hierbei allmählich in Milchsäure über. Bei raschem Er-
 hitzen zersetzt sich das Lactid in Aldehyd und Kohlenoxyd $C_6H_4O_4 =$

Milch-
 säurean-
 hydrid
 (Lactid)

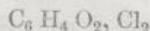
372 Mehratomige Alkohol- u. ihnen correspondirende Säureradical

$C_4H_4O_2 + C_2O_2$. Durch Ammoniak wird es in Lactaminsäure übergeführt.

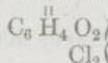
Man erhält das Lactid oder Milchsäureanhydrid durch vorsichtiges Erhitzen der Milchsäure auf $250^\circ C.$, wobei das Anhydrid neben anderen Producten in die Vorlage übergeht, und hier krystallinisch erstarrt.

Lactylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

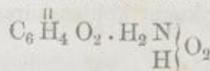


Lactylchlorür.

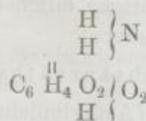
Bei der Destillation von milchsaurem Kalk mit Phosphorsuperchlorid erhaltene farblose Flüssigkeit, die wenig beständig ist. Wasser regenerirt daraus Milchsäure, eine Umwandlung, die aber nach Einigen auch bei Gegenwart von Alkalien erfolgt.

Lactaminsäure.

Nach der Radicaltheorie:



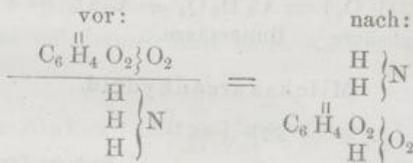
Nach der Typentheorie:



Lactaminsäure.

Diese dem Alanin oder der Amidopropionsäure isomere und früher für Lactamid gehaltene Verbindung, stellt in Wasser und Alkohole leicht lösliche Prismen dar, und wird durch Einwirkung von Ammoniakgas aus Lactid erhalten. Durch Kochen mit Säuren und Alkalien geht es in Milchsäure und Ammoniak über. Verbindungen sind nicht dargestellt.

Die Bildung der Lactaminsäure aus Milchsäureanhydrid und Ammoniak erfolgt geradeauf und durch Umlagerung der Atome, wie dies nachstehendes Schema anschaulich macht:



Theoretische Bemerkungen über die Lactylverbindungen. Ursprünglich wurde die Milchsäure für eine einbasische Säure gehalten, und ihre Formel $C_6H_5O_5, HO$ geschrieben. Die Formel der milchsauren Salze war demnach $C_6H_5O_5, MO$, und es waren die bekannten milchsauren Salze neutrale.

Als später sich ergab, dass die Milchsäure zwei Reihen von Salzen bilden könnte, und auch andere Momente für die zweibasische Natur der Milchsäure geltend gemacht wurden, verdoppelte man die Formel der Milchsäure und schrieb sie $C_{12}H_{10}O_{10} \cdot 2HO$, demnach die zwei Reihen der nun möglichen milchsauren Salze: $C_{10}H_{10}H_{10} \cdot 2MO$.

neutrale Salze, und $C_{12}H_{10}O_{10} \cdot MO, HO$, saure Salze. Indem die Typentheorie diese Formeln in ihrem Sinne umschrieb, wurde die Milchsäure zu $C_{12}H_{10}O_8 \left. \begin{matrix} O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$ und die milchsauren Salze mussten geschrieben werden $C_{12}H_{10}O_8 \left. \begin{matrix} O_2 \\ M_2 \end{matrix} \right\} O_4$, neutrale Salze, und $C_{12}H_{10}O_8 \left. \begin{matrix} O_2 \\ H.M \end{matrix} \right\} O_4$ saure Salze.

War aber die Milchsäure: $C_{12}H_{10}O_{12}$, so musste das Milchsäureanhydrid $C_{12}H_{10}O_{10}$ sein, und das Lactid $C_{12}H_8O_8$ oder $C_6H_4O_4$ war dieses Anhydrid nicht, sondern entstand erst aus diesem durch Verlust von 2 Aeq. HO. In der That wollte man das Anhydrid $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_6H_5O_5$, dargestellt haben. Die durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Lactid erhaltene krystallisirbare Verbindung wurde endlich nach dieser Anschauung für Lactamid gehalten, dessen Formel dann

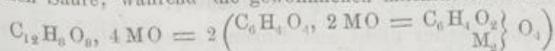
typisch $C_{12}H_{10}O_8 \left. \begin{matrix} O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N_2$ geschrieben werden musste.

Diese Ansicht über die Constitution der Milchsäure und der Lactylverbindungen war eine Zeit lang so ziemlich die herrschende; erst in neuester Zeit wurde wieder eine abweichende Ansicht geltend gemacht, indem man darauf hinwies, dass das Verhalten der Salze der gewöhnlichen und der Fleischmilchsäure in Bezug auf Form, Krystallwassergehalt und Löslichkeit ein so verschiedenes sei, wie bei den Salzen ganz verschiedener Säuren, und dass nur im freien Zustande beide Säuren einander sehr ähnlich seien. Man sprach daher die Vermuthung aus, gewöhnliche und Fleischmilchsäure seien wirklich verschiedene aber polymere Säuren, und zwar die Fleischmilchsäure $C_6H_5O_5, HO$, demnach einbasisch, die gewöhnliche Milchsäure aber $C_{12}H_{10}O_{10}, 2HO$ demnach zweibasisch. Als Grund für diese Annahme wurde unter anderem angeführt, dass polymere Stoffe sich häufig in einander verwandeln lassen, und dass man in der That die Fleischmilchsäure in die gewöhnliche, und zwar durch Erhitzen auf $130^\circ C.$ und Kochen mit Wasser und Zinkoxyd verwandeln könne.

Durch neuere Versuche aber wurde nachzuweisen versucht, dass auch die gewöhnliche Milchsäure nur 6 Aeq. C enthalten könne, sonach ihre Formel ebenfalls $C_6H_5O_5$ geschrieben werden müsse, dass aber diese Formel sich keineswegs auf eine einbasische, sondern auf eine zweibasische Säure beziehe, indem in dieser Säure 2 Aeq. H, durch Metalle vertretbar seien.

Typisch müsse daher ihre Formel: $C_6H_4O_3 \left. \begin{matrix} O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$ geschrieben werden, und das Radical Lactyl wäre demnach nicht $C_{12}H_{10}O_8$, sondern $C_6H_4O_2$. Dieser Ansicht gereicht es einerseits zur Stütze, dass man das Chlorür dieses Radicals dargestellt hat, während andererseits milchsaure Salze aus gewöhnlicher Milchsäure dargestellt werden, die 4 Aeq. Metalle enthalten, wenn man die Formel derselben $C_{12}H_8O_8$ schreibt, so dass die Formel dieser Salze $C_{12}H_8O_8, 4MO$ geschrieben werden müsste. Schreibt man aber die Formel der Milchsäure $C_6H_4O_3, 2HO$ oder was dasselbe ist

$C_6H_4O_3 \left. \begin{matrix} O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$, so gestalten sich die so abnorm scheinenden Formeln dieser Salze sehr einfach, es werden dann nämlich diese 4 basischen Salze einfach zu neutralen einer zweibasischen Säure, während die gewöhnlichen milchsauren Salze dann saure sind.



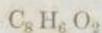
Die neueste Ansicht über die Constitution der Milchsäure greift wieder auf die einbasische Natur derselben zurück. Sie betrachtet sie als eine einbasische Säure, welche zur Propionsäure in denselben Verhältnisse steht, wie die Oxybenzoesäure

zur Benzoësäure. Die Milchsäure wäre aus der Propionsäure durch Vertretung eines Aequivalents H durch ein Aequivalent Wasserstoffsperoxyd abzuleiten, sie wäre Oxypropionsäure $C_3H_5 \cdot HO_2O_3, HO$. Dieser Ansicht zu Folge wäre das Lactylchlorür: $C_3H_4 \cdot ClO_2Cl$, d. h. Chlorpropionylchlorid u. s. w. Diese Anschauung sucht sich vorzugsweise auf die Thatsache zu stützen, dass das Lactylchlorür, d. h. das durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf milchsäuren Kalk erhaltene Product in Berührung mit Wasser leicht in Chlorpropionsäure übergeführt wird, und dass daraus Propionsäure regenerirt werden kann.

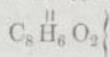
Aus dem Mitgetheilten erhellt, dass man noch weit davon entfernt ist, über die Constitution der Milchsäure einig zu sein, und wir haben vorzugsweise deshalb uns in diese theoretischen Erörterungen näher eingelassen, um an einem Beispiele zu zeigen, wie man über die Constitution verhältnissig einfacher organischer Verbindungen oft nur schwierig oder gar nicht zur Uebereinstimmung der Anschauungen gelangen kann. Indem wir uns auf das beziehen, was wir über den Werth rationeller Formeln in der Einleitung dieses Bandes an verschiedenen Stellen gesagt haben, haben wir kaum nöthig noch besonders hervorzuheben, dass wir weit davon entfernt sind, die Ansicht über die Constitution der Milchsäure, der wir in diesem Lehrbuche gefolgt sind, für die alleinseigmachende zu halten; und dass wir trotzdem, dass wir dieser Ansicht nach Abwägung von Für und Wider den Vorzug geben mussten, die Frage über die Constitution der Milchsäure als eine keineswegs abgeschlossene betrachten. Dieses Beispiel wird aber auch dazu dienen, klar zu machen, dass die genaueste Kenntniss der Zusammensetzung einer organischen Verbindung mit den abweichendsten Ansichten über die rationelle Formel, die Basicität u. s. w. Hand in Hand gehen kann. Alle obigen so verschiedenen Formeln führen auf eine und dieselbe procentische Zusammensetzung zurück, und diese ist in der That mit aller Sicherheit festgestellt.

Butylactyl.

Nach der Radicaltheorie:



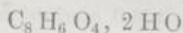
Nach der Typentheorie:



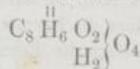
Die einzige bis nun bekannte, aber auch diese nur sehr unvollkommen gekannte Verbindung dieses Radicals ist die

Butylactinsäure.

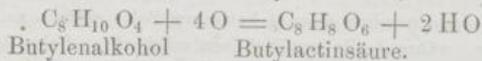
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Diese Säure entspricht dem Butylenalkohol, denn

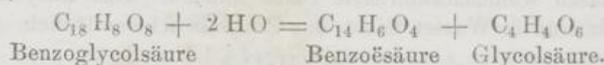


Butylactinsäure.

Sie wurde aber bisher nicht aus diesem, sondern bei der Oxydation des Amylenalkohols durch Salpetersäure erhalten; diese Oxydation ist nämlich so energisch, dass 2 Aeq. C. des Amylenalkohols sich zu Kohlenensäure oxydiren, während aus dem Rest Butylactinsäure entsteht.

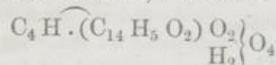
376 Mehratomige Alkohol- u. ihnen correspondirende Säureradiale.

Mit verdünnten Säuren gekocht, zerfällt sie in Benzoësäure und Glycolsäure:

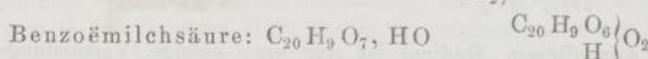


Sie muss also die Elemente so gruppirt enthalten, dass sie durch einfache Wasseraufnahme in diese beiden Säuren übergehen können.

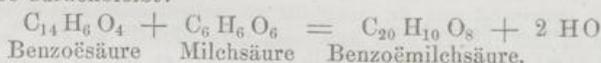
Würde die Säure als zweibasisch angenommen: $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{O}_4 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{O}_4 \\ \text{H}_2 \end{smallmatrix} \right\}$, so könnte man sie als Glycolsäure betrachten, in der 1 Aeq. H. des Radicals durch das Radical Benzoyl substituirt ist, demnach:



Benzoëmilchsäure.

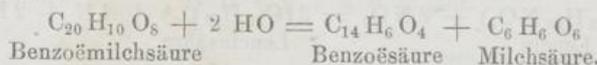


Diese Säure bildet sich beim Erhitzen eines Gemenges von Benzoësäure und Milchsäure, wobei 2 Aeq. Wasser entweichen, und Benzoëmilchsäure zurückbleibt:



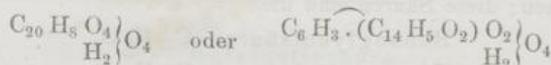
Die Säure verhält sich der Benzoglycolsäure sehr ähnlich, ist krystallisirbar, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, und bildet krystallisirbare Salze, die mit denen der Benzoësäure grosse Aehnlichkeit zeigen.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie in Benzoësäure und Milchsäure:



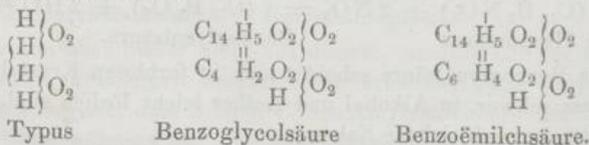
Was von der Constitution der Benzoglycolsäure gesagt wurde, gilt auch von der Benzoëmilchsäure.

Würde die Säure zweibasisch angenommen, so könnte ihre Formel geschrieben werden:



d. h. es wäre Milchsäure, in der 1 Aeq. H. des Radicals durch Benzoyl vertreten wäre.

Eine andere rationelle Formel für diese beiden Säuren, wobei dieselben der allgemeinen Annahme entsprechend als einbasische erschienen, wäre vom Typus H_4O_4 , oder Typus Wasser, secundäre Form in nachstehender Weise abzuleiten:



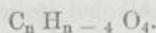
Diese Säuren erscheinen dann, obgleich vom Typus Wasser: secundäre Form, abgeleitet, als einbasisch, weil nur 1 Aeq. H. der Typus durch Metalle vertreten werden kann.

Säureradical e,

entsprechend den Alkoholradicalen $C_n^H O$

2. Zweite Reihe.

Allgemeine Formel:



In diese homologe Reihe gehören die Radicale und die entsprechenden Säuren, beide zweiatomig:

Säureradical e		Säuren	
$C_n H_{n-4} O_4$		$C_n H_{n-2} O_8$	
Oxalyl	$C_4 O_4$	Oxalsäure	$C_4 H_2 O_8$
Malonyl	$C_6 H_2 O_4$	Malonsäure	$C_6 H_4 O_8$
Succinyl	$C_8 H_4 O_4$	Bernsteinsäure	$C_8 H_6 O_8$
Pyrotartryl	$C_{10} H_6 O_4$	Brenzweinsäure	$C_{10} H_8 O_8$
(Lipyl)		(Lipinsäure)	
Adipyl	$C_{12} H_8 O_4$	Adipinsäure	$C_{12} H_{10} O_8$
Pimelyl	$C_{14} H_{10} O_4$	Pimelinsäure	$C_{14} H_{12} O_8$
Suberyl	$C_{16} H_{12} O_4$	Korksäure	$C_{16} H_{14} O_8$
Lepargyl	$C_{18} H_{14} O_4$	Lepargylsäure	$C_{18} H_{16} O_8$
Sebacyl	$C_{20} H_{16} O_4$	Sebacylsäure	$C_{20} H_{18} O_8$

Ueber die Beziehungen dieser zweibasischen Säuren zu den einbasischen der Formel: $C_n H_n O_4$, wie letztere durch Oxydationsmittel in erstere übergeführt werden können, so dass jeder einbasischen Säure der Reihe eine einbasische entspricht, und wie umgekehrt die zweibasischen Säuren wieder in einbasische übergehen können, nur um ein Glied niedriger, wurde bereits S. 201 ausführlich erörtert.

O x a l y l.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Von diesem Radical kennt man zahlreiche, und zum Theil theoretisch wie praktisch wichtige Verbindungen.

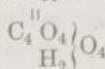
Oxalsäure.

Syn. Kleesäure, Sauerkleesäure.

Nach der Radicaltheorie:

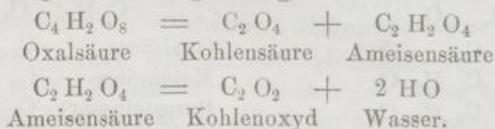


Nach der Typentheorie:

Oxal-
säure.
Eigen-
schaften.

Die Oxalsäure stellt farblose, durchsichtige, schiefe rhombische Säulen dar, welche geruchlos sind, stark sauer schmecken, und an der Luft, indem sie 4 Aeq. Krystallwasser verlieren, zu einem weissen Pulver zerfallen. Die krystallisirte Säure hat demnach die Formel: $C_4 H_2 O_8 + 4 aq$.

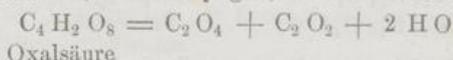
Die Oxalsäure löst sich in 9 Thln. kalten Wassers, leichter in kochendem, und ist auch in Alkohol löslich. Wird sie vorsichtig auf 150° bis 160° C. erhitzt, so schmilzt sie und sublimirt zum Theil unzersetzt, findet aber das Erhitzen rasch statt, so zersetzt sie sich bereits bei 120° bis 130° C. sehr lebhaft in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, während gleichzeitig auch Ameisensäure gebildet wird. Diese Zersetzungen erklären folgende Formelgleichungen:

Wichti-
gere Zer-
setzungen.

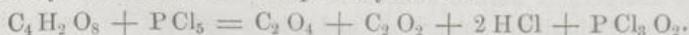
Es sind demnach zwei ineinander übergehende Zersetzungsphasen.

Oxydirende Stoffe, wie Braunstein, Bleisuperoxyd, Salpetersäure, Chromsäure verwandeln die Oxalsäure in Kohlensäure.

Concentrirte Schwefelsäure zerlegt sie beim Erwärmen in gleiche Volumina Kohlensäure, Kohlenoxydgas, und in Wasser:



Phosphorchlorid gibt mit Oxalsäure erwärmt, neben Kohlensäure, Kohlenoxyd und Salzsäure Phosphoroxychlorid:



Wir erwähnen diese Zersetzungen deshalb ausführlicher, weil sie praktisches Interesse darbieten.

Auf die Eigenschaft der Oxalsäure, beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Kohlensäure zu zerfallen, gründet sich nämlich eine Methode der Darstellung des Kohlenoxydgases, vergl. Bd. I, S. 287.

Das Verhalten der Oxalsäure gegen oxydirende Agentien benutzt man zur Werthbestimmung des Brausteins oder Mangansuperoxydes. Der Sauerstoff des letzteren bildet mit der Oxalsäure Kohlensäure, nach der Formelgleichung: $C_4 O_6 + 2 Mn O_2 = C_4 O_8 + 2 Mn O$; mit Worten: für je 1 Aeq. Braunstein werden 2 Aeq. Kohlensäure (dieselbe als $C O_2$ geschrieben), oder ein organisches Aequivalent derselben.

Praktische
Anwen-
dungen
davon.
Darstel-
lung des
Kohlen-
oxydgases,
des
Phosphor-
oxydchlorids
und
Braun-
steinprobe.

nämlich $C_2 O_4$, entwickelt, oder in Zahlen ausgedrückt: 44 Gewichtstheile Kohlensäure entsprechen 43,6 Theilen Braunstein. Kennt man daher das Gewicht der aus einem Gemenge von Braunstein, neutralem oxalsaurem Natron und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entwickelten Kohlensäure, so kann man daraus den Procentgehalt eines käuflichen Braunsteins an reinem Superoxyd leicht berechnen.

Auf das Verhalten der Oxalsäure gegen Phosphorchlorid gründet sich endlich eine Darstellungsweise des Phosphoroxychlorids, vergl. Bd. I, S. 256.

Die Oxalsäure ist ein sehr heftiges Gift, ein Umstand, der leicht praktische Bedeutung erhalten kann, weil sie in der Technik mehrfach angewandt wird, so namentlich als *Enlevage* in der Kattundruckerei, und zum Bleichen des Strohs, auch in der analytischen Chemie findet sie zur Nachweisung des Kalks Anwendung.

Die Oxal-
säure ist
giftig.

Die Oxalsäure ist eine der stärksten Säuren unter den organischen, sie röthet Lackmus stärker als andere Pflanzensäuren, und treibt die Kohlensäure und viele andere Säuren aus ihren Salzen aus. Ihre Salze sind in mehrfacher Beziehung wichtig. Wir werden sie weiter unten ausführlicher besprechen.

Vorkommen. Die Oxalsäure ist ein in der Natur und besonders im Pflanzenreich ausserordentlich verbreiteter Körper. Zwar findet er sich nur selten frei (in *Boletus sulfureus*), aber desto häufiger in Gestalt oxalsaurer Salze, als Kalisalz in Oxalis und Rumexarten, als Natronsalz in Salicornia- und Salsolaarten, ganz besonders häufig aber als oxalsaurer Kalk theils gelöst, theils in den Zellen in Krystallen abgetrennt. In Krystallen findet er sich besonders reichlich in der Rhabarberwurzel (Rheum) und in vielen Flechten.

Vorkom-
men.

Die Oxal-
säure ist
eine der in
der Natur
verbreitet-
sten Säur-
en.

Im Thierreich findet sich die Oxalsäure immer nur an Kalk gebunden, meist jedoch in verhältnissmässig geringer Menge. Man hat oxalsauren Kalk gefunden: im Harn, und zwar im normalen und pathologischen, vorzugsweise nach dem Genusse vegetabilischer Nahrungsmittel, besonders nach dem Genusse von Sauerampfer, moussirender Weine und kohlenstoffreicher Biere, so wie nach dem innerlichen Gebrauche doppelt-kohlensaurer Alkalien; ferner in Harnsedimenten, in Blasensteinen (eine eigene Classe derselben: die sogenannten Maulbeersteine bildend), in den Excrementen der Raupen und den Gallengängen dieser Thiere, im Schleim der Gallenblase, und auf der Schleimhaut des schwangeren Uterus.

Auch im Mineralreiche ist der oxalsaurer Kalk nachgewiesen worden, und zwar mit Kalkspathkrystallen, und als Kruste auf einem Stück einer Marmorsäule vom Parthenon. Dieser Ueberzug, als Mineral Thierschit genannt, scheint von Flechten herzustammen, die auf dem Kalkstein vegetirten.

Bildung und Darstellung. Alle Bildungsweisen der Oxalsäure anzuführen, würde ebenso viel heissen, als eine Geschichte der chemi-

Bildung
und Dar-
stellung.

schen Zersetzungen organischer Stoffe durch energische Oxydationsmittel geben; es wird daher genügen, darauf hinzuweisen, dass sich die Oxalsäure bei der Einwirkung der kochenden Salpetersäure und des schmelzenden Kalihydrats auf die meisten organischen Verbindungen bildet.

Beste Art ihrer Darstellung.

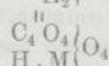
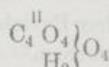
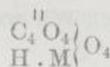
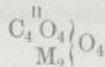
Früher hat man die Oxalsäure aus dem im Sauerklee *Oxalis acetosella* in reichlicher Menge vorkommenden Sauerkleeesalz dargestellt, gegenwärtig aber gewinnt man sie aus Zucker, durch Behandlung desselben mit Salpetersäure. Man kocht längere Zeit, dampft hierauf zur Krystallisation ab, und reinigt die noch etwas Salpetersäure enthaltende auskrystallisirte Oxalsäure durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Oxalsaure Salze.

Oxalsaure Salze.

Die Oxalsäure bildet drei Reihen von Salzen: neutrale, saure und übersaure.

Die allgemeinen Formeln dieser Salze sind:



neutrale Salze

saure Salze

übersaure Salze.

Letztere sind, wie man sieht, zu betrachten als Verbindungen von einfach sauren Salzen mit Oxalsäure.

Allgemeines Verhalten derselben.

Mit Ausnahme der Salze der Alkalien sind die meisten oxalsauren Salze schwer löslich, oder unlöslich in Wasser, in Weingeist aber sind alle oxalsauren Salze unlöslich, oder schwerlöslich. Beim Glühen werden sie sämmtlich zersetzt, indem die Säure in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Erstere bleibt entweder bei dem Salze, oder auch sie geht fort, und es bleibt ein Metalloxyd, oder endlich, es bleibt regulinisches Metall zurück, und es entwickelt sich nur Kohlensäure. Auf letzterem Verhalten beruht die Reduction des Nickels und Kobalts aus den oxalsauren Salzen.

Wir erwähnen hier nur die interessanteren oxalsauren Salze:

Neutrales oxalsaures Kali.

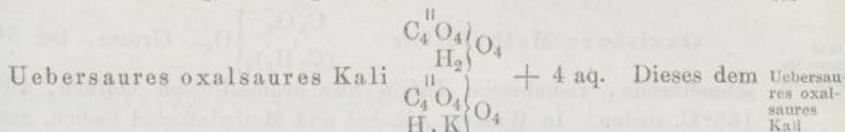
Neutrales oxalsaures Kali $\begin{array}{c} \text{C}_4^{\text{II}}\text{O}_4 \\ \text{K}_2 \end{array} \text{O}_4 + 2 \text{ aq.}$ In Wasser leicht lösliche, monoklinödrische farblose Krystalle, bei 160° C. ihr Krystallwasser verlierend.

Saures oxalsaures Kali.

Saures oxalsaures Kali $\begin{array}{c} \text{C}_4^{\text{II}}\text{O}_4 \\ \text{H.K} \end{array} \text{O}_4 + 2 \text{ aq.}$ In kaltem Wasser schwer lösliche, rhombische Krystalle. Dieses Salz ist im Saft vieler Oxalis- und Rumexarten enthalten, und kann daraus durch einfaches Verdunsten gewonnen werden. Es wird unter dem Namen Kleesalz

in den Handel gebracht, welches mehrfache technische Anwendung findet. Zuweilen besteht das käufliche Kleesalz aber auch aus übersaurem Salz, oder letzteres ist wenigstens beigemischt.

kommt als Kleesalz in den Handel.



Kleesalz häufig beigemischte oder dafür substituirte Salz von stark saurem Geschmack ist in Wasser noch schwerer löslich, wie das einfache, und bildet trikloëdrische Krystalle, welche bei 128° C. ihr Krystallwasser verlieren.

Neutrales oxalsaures Ammoniak $\begin{matrix} C_4^{\text{II}}O_4 \\ (NH_4)_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_4^{\text{II}}O_4 \\ (NH_4)_2 \end{matrix}} \right\} O_4$. Farblose, glänzende rhombische Krystalle, beim Erwärmen verwitternd und beim Erhitzen sich in Oxamid ver wandelnd. Ist in Wasser leicht löslich und dient zur Nachweisung des Kalks, und zur Gewichtsbestimmung desselben in der analytischen Chemie.

Neutrales oxalsaures Ammoniak findet als Reagens in der analytischen Chemie Anwendung. Saures oxalsaures Ammoniak.

Saures oxalsaures Ammoniak $\begin{matrix} C_4^{\text{II}}O_4 \\ H.NH_4 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_4^{\text{II}}O_4 \\ H.NH_4 \end{matrix}} \right\} O_4 + 2 \text{ aq.}$ Gleicht dem vorigen, ist aber schwerer löslich in Wasser. Beim Erhitzen liefert es Oxamid und Oxaminsäure.

Oxalsaurer Kalk $\begin{matrix} C_4^{\text{II}}O_4 \\ Ca_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_4^{\text{II}}O_4 \\ Ca_2 \end{matrix}} \right\} O_4 + 4 \text{ aq.}$ Dieses Salz, welches, wie bereits oben erwähnt wurde, in der Natur sehr häufig vorkommt, zum Theil in den Pflanzenzellen krystallisirt, wie bei Rheum- und Flechtenarten, ausserdem auch im Harn und anderen thierischen Flüssigkeiten, auch eine eigene Classe von Blasensteinen bildet: die sogenannten Maulbeersteine, stellt durch Vermischen der Lösungen von Chlorcalcium und oxalsauren Alkalien dargestellt, ein weisses krystallinisches Pulver dar. So wie er in Harnsedimenten, in den Pflanzen u. s. w. vorkommt, bildet er mikroskopische, zierliche, glänzende, das Licht stark brechende Quadratoctaëder, die mit Briefcouverten Aehnlichkeit zeigen, und für dieses Salz ganz charakteristisch sind. In Wasser, kaltem wie warmen, in Essigsäure und Salmiak ist der oxalsaure Kalk ganz unlöslich, in Mineralsäuren löst er sich aber auf. Beim Glühen verwandelt er sich ohne Schwärzung in kohlen sauren Kalk.

Oxalsaurer Kalk ist in der Natur sehr verbreitet.

Oxalsaurer Baryt und Strontian sind in Wasser ebenfalls sehr wenig lösliche Salze, oxalsaure Magnesia löst sich in Ammoniaksalzen sehr leicht. Die oxalsauren Salze der Oxyde der schweren Metalle sind in Wasser meist unlöslich. Manche davon sind geneigt, mit anderen oxalsauren Salzen Doppelsalze zu bilden. Das oxalsaure Silberoxyd rasch erhitzt, explodirt mit Heftigkeit.

Oxalsaures Silberoxyd explodirt beim raschen Erhitzen.

Aether und Aethersäuren der Oxalsäure.

Oxal-
säure-Me-
thyläther. Oxalsäure-Methyläther $\left. \begin{array}{l} C_4^{\text{II}}O_4 \\ (C_2H_3)_2 \end{array} \right\} O_4$. Grosse, bei 51° C. schmelzende, rhombische Tafeln von aromatischem Geruch, die bei 163° C. sieden. In Wasser, Alkohol und Methylalkohol löslich, zersetzt sich aber in der wässerigen Lösung sehr leicht, besonders beim Kochen. Durch kochendes Wasser und durch Alkalien wird der oxalsäure Methyläther sehr leicht in Oxalsäure und Methylalkohol zerlegt, und es beruht hierauf eine Methode der Darstellung reinen Methylalkohols.

Man erhält den Oxalsäure-Methyläther durch Destillation gleicher Theile Oxalsäure, Holzgeist und Schwefelsäure.

Methyl-
oxalsäure. Methyloxalsäure $\left. \begin{array}{l} C_4^{\text{II}}O_4 \\ H.C_2H_3 \end{array} \right\} O_4$; im freien Zustande wenig bekannt. Das Barytsalz krystallisirt in Tafeln. Ist in der Mutterlauge von der Bereitung des Oxalsäuremethyläthers enthalten.

Oxal-
säure-
äthyl-
äther. Oxalsäure-Aethyläther $\left. \begin{array}{l} C_4^{\text{II}}O_4 \\ (C_4H_5)_2 \end{array} \right\} O_4$. Oelartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch, bei 185° C. siedend. Löst sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser, worin er untersinkt, nicht, zerfällt mit Wasser allmählich in Alkohol und Oxalsäure. Specif. Gew. 1,093 bei 8° C.

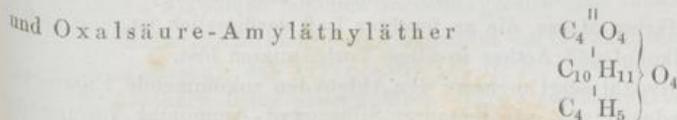
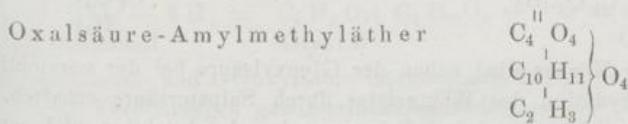
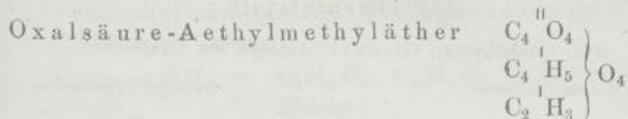
Wird durch Destillation von saurem oxalsäurem Kali mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt.

Aethyl-
oxalsäure. Aethyloxalsäure $\left. \begin{array}{l} C_4^{\text{II}}O_4 \\ H.C_4H_5 \end{array} \right\} O_4$. Farblose Flüssigkeit, welche sich beim Concentriren der Lösung zersetzt. Das Kalisalz bildet in Wasser leicht lösliche Krystallschuppen. Dasselbe bildet sich beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Oxalsäure-Aethyläther und einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge von Kali.

Oxal-
säure-
Amyl-
äther. Oxalsäure-Amyläther $\left. \begin{array}{l} C_4^{\text{II}}O_4 \\ (C_{10}H_{11})_2 \end{array} \right\} O_4$. Nach Wanzen riechen- des Oel, bei 265° C. siedend. Von Wasser und Alkalien zersetzt. Wird durch Destillation der folgenden Verbindung gewonnen.

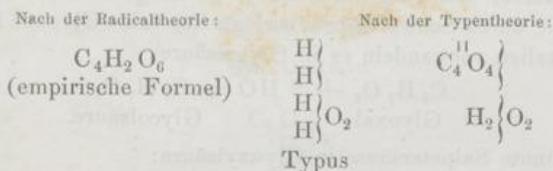
Amyloxal-
säure. Amyloxalsäure $\left. \begin{array}{l} C_4^{\text{II}}O_4 \\ H.C_{10}H_{11} \end{array} \right\} O_4$. Der obigen ähnliche ölige Flüssigkeit, zersetzt sich bei der Destillation in Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Oxalsäureamyläther. Durch Kochen von Amylalkohol mit überschüssiger Oxalsäure dargestellt.

Es sind noch die nachstehenden gemischten Aether dargestellt. Gemischte Aether.



Glyoxylsäure.

Syn. Semioxalsäure, Halbdehyd der Oxalsäure.



Auf den Zusammenhang dieser Verbindung mit der Oxalsäure Glyoxylsäure. einerseits und dem Glyoxal und der Glycolsäure andererseits wurde bereits S. 334 hingewiesen.

Die Glyoxylsäure ist ein zäher, durchsichtiger, schwach gelblich gefärbter Syrup, der in Wasser leicht löslich ist, und damit eine saure Flüssigkeit gibt, welche die kohlensauen Salze zersetzt und die Basen vollkommen sättigt. Silberoxyd in selbe eingetragen, wird theilweise aufgelöst, theilweise reducirt. Sie verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt, und auch bei stärkerem Erwärmen für sich (unzersetzt?) unter Hinterlassung eines geringen schwarzen Rückstandes. Mit Basen gibt die Glyoxylsäure die glyoxylsauren Salze. Dieselben sind in Bezug auf ihre Zusammensetzung noch nicht genügend studirt, wie überhaupt die Formel der Glyoxylsäure selbst noch sicherer festzustellen wäre, wie es bisher geschehen ist.

Die Glyoxylsäure wird bei der Oxydation des Alkohols durch rothe rauchende Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur neben mehreren anderen Producten erhalten.

Das Kalksalz der Säure bildet harte prismatische Krystalle, die erst bei 180° C. sich zersetzen. Ist in Wasser schwer löslich, und verbrennt beim Erhitzen mit dem Geruch des gebrannten Zuckers.

Oxalylwasserstoff.

Syn. Oxalylhydrür, Glyoxal, Aldehyd der Oxalsäure.

Nach der Radicaltheorie:

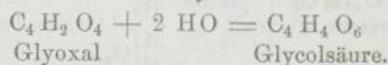


Nach der Typeutheorie:

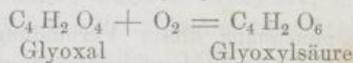
Glyoxal
verhält
sich im
Allgemei-
nen wie
ein Alde-
hyd.

Dieser Körper wird neben der Glyoxylsäure bei der vorsichtig geleiteten Oxydation des Weingeistes durch Salpetersäure erhalten. Im reinen Zustande ist er eine feste amorphe, durchsichtige und schwach gelblich gefärbte Masse, die an feuchter Luft zerfließlich ist, und sich in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löst.

Das Glyoxal zeigt mehrere den Aldehyden zukommende Eigenschaften. Es reducirt aus salpetersaurer Silberoxyd-Ammoniak-Lösung das Silber in Gestalt eines schönen Silberspiegels, und verbindet sich mit zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelverbindungen. Die Natronverbindung ist: $C_4 H_2 O_4, 2 NaO, HO, S_2 O_4 + aq.$; auch mit saurem schwefligsauren Baryt vereinigt es sich zu einer Verbindung, die durch Schwefelsäure zerlegt, das reine Glyoxal liefert. Kalistische Alkalien verwandeln es in Glycolsäure:

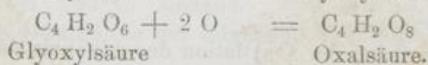
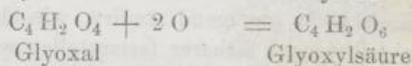
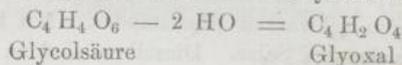
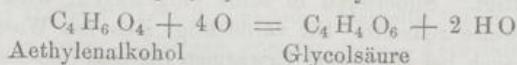


Verdünte Salpetersäure in Glyoxylsäure:



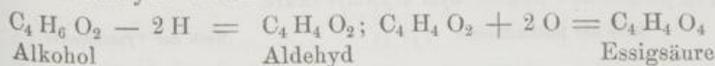
ein Ueberschuss von Salpetersäure führt es aber sogleich in Oxalsäure über.

Die Beziehungen des Aethylenalkohols zur Glycolsäure, Glyoxylsäure, dem Glyoxal und der Oxalsäure gestalten sich demnach wie folgt:

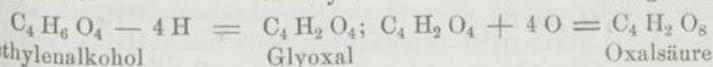
Zusammen-
stellung
der Beziehun-
gen des Aethylenalko-
hols zu Glycol-
säure, Glyoxyl-
säure, Glyoxal
und Oxal-
säure.

Die Glycolsäure bildet sich demnach aus dem Aethylenalkohol, indem derselbe 2 Aeq. H verliert und 2 Aeq. O aufnimmt. Die Glycolsäure aber geht unter Verlust von 2 Aeq. HO in Glyoxal über. Dieses wird durch Aufnahme von 2 Aeq. O zu Glyoxylsäure, und diese letztere durch Aufnahme von 2 weiteren Aeq. O zu Oxalsäure.

Das Glyoxal steht daher zur Oxalsäure einer- und zum Aethylenalkohol andererseits allerdings in derselben Beziehung, wie ein Aldehyd. Denn



Alkohol Aldehyd Essigsäure



Aethylenalkohol Glyoxal Oxalsäure

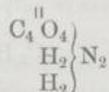
während Glycol- und Glyoxylsäure intermediäre, durch die mehratomige Natur der Verbindungen gewissermaßen bedingte, und daher bei den einatomigen Alkoholen fehlende Zwischenglieder sind.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal bilden sich zwei organische Basen: das Glycosin: C₁₂H₆N₄ und das Glyoxalin: C₆H₄N₂, sonach beide sauerstofffrei. Ihre Constitution ist noch nicht genügend erforscht. Verhalten zu Ammoniak.

Ammoniakderivate des Oxalyls.

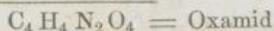
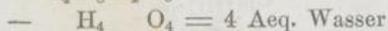
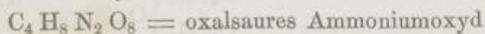
Oxalylamid.

Syn. Oxamid.



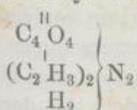
Weisses geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol, in heissem Wasser wengleich schwierig löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es unzersetzt. Säuren und Alkalien zerlegen es in Ammoniak und Oxalsäure. Beim raschen Erhitzen wird es unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ammoniak, Cyanwasserstoff und Carbamid (Harnstoff) zersetzt. Oxamid.

Das Oxamid bildet sich bei vorsichtigem Erhitzen des neutralen oxalsauren Ammoniumoxyds: Bildungsweisen desselben.

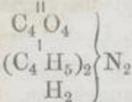


dann bei Zersetzung des Oxalsäure-Aethyläthers durch Ammoniak.

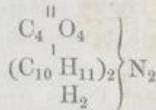
Behandelt man Oxalsäure-Aethyläther statt mit Ammoniak, mit Methyl-, Aethyl- oder Amylamin, so erhält man die secundären Amide: Secundäre Oxamide.



Dimethyloxamid



Diäthyloxamid

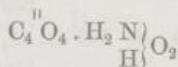


Diamyloxamid.

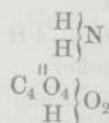
Oxalylaminsäure.

Syn. Oxaminsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Oxamin-
säure.

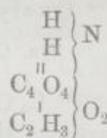
Körniges gelbliches Pulver, beim Kochen mit Wasser sich in saures oxalsaures Ammoniak verwandelnd, von saurer Reaction. Indem der typische Wasserstoff in der Säure durch Metalle oder Alkoholradicalc vertreten wird, entstehen die Salze und Aether der Oxaminsäure.

Man erhält die Oxaminsäure durch Erhitzen des sauren oxalsauren Ammoniaks, bis es anfängt, kohlen-saures Ammoniak auszugeben. Man löst in Wasser auf, und erhält beim Verdunsten die Oxaminsäure.

Verbin-
dungen
der Oxa-
minsäure.
Oxame-
thylan.

Von den Verbindungen der Oxaminsäure sind nachstehende zu erwähnen:

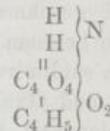
Oxaminsäure-Methyläther
(Oxamethylan)



In kochendem Alkohol lösliche tesserale Krystalle, durch Einwirkung von Ammoniak auf Oxal-säure-Methyläther dargestellt.

Oxamä-
than.

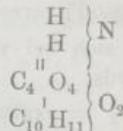
Oxaminsäure-Aethyläther
(Oxamäthan)



Rhombische, schmelzbar und bei etwa 200° C. sublimirende Krystalle. Darstellung analog, wie die des Oxamethylans.

Oxamy-
lan.

Oxaminsäure-Amyläther
(Oxamylan)



In Alkohol lösliche Krystalle.

Methyl-
oxamin-
säure.

Methyloxaminsäure



Ist dem Oxamethylan isomer, unterscheidet sich aber davon dadurch, dass dieser Körper als einbasische Säure er-

scheint. Dieses erläutert die typische Formel, indem sie andeutet, dass in der Methyloxaminsäure 1 Aeq. H des typischen Wassers durch Metalle vertreten werden kann, während in dem Oxamethylan die freien H-Aequivalente dem Typus Ammoniak angehören. Bildet sich bei der Destillation des sauren oxalsauren Methylamins.

Aethyloxaminsäure



bildet sich in geringer Menge beim Erhitzen des sauren oxalsauren Aethylamins.

Aethyl-oxaminsäure.

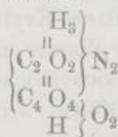
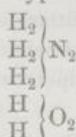
Zu den Oxalylverbindungen werden von Einigen noch gerechnet die Parabansäure und die Oxalursäure; beide stehen mit der Harnsäure in genetischem Zusammenhange.

Die Oxalursäure: C₆H₄N₂O₈, eine einbasische Säure, die demnach nur 1 Aequivalent durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthielte, wäre typisch zu schreiben, wenn man sie als eine Oxalylverbindung betrachtet:

Oxalursäure.

Typus

Oxalursäure



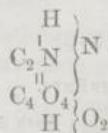
Die Oxalursäure wäre demnach eine Oxalyl-Carbonylverbindung, womit die Thatsache im Einklange steht, dass sie längere Zeit mit Wasser gekocht, unter Aufnahme von Wasser in Oxalsäure und Harnstoff sich spaltet.

Man erhält die Oxalursäure durch Kochen der Parabansäure mit Ammoniak, oder durch Behandlung einer Auflösung der Harnsäure in Salpetersäure mit Ammoniak. Das Ammoniaksalz wird mit Salzsäure zersetzt.

Die Oxalursäure stellt ein in Wasser schwer lösliches, lockeres Krystallpulver dar, welches saure Reaction zeigt.

Die Parabansäure: C₆H₂N₂O₆, ihrer Zusammensetzung nach Oxalursäure — 2 Aeq. Wasser, durch Behandlung des Alloxans: eines Oxydationsproductes der Harnsäure mit Salpetersäure erhalten, wird von einigen Chemikern als eine Oxalyl-Cyanverbindung betrachtet, und erhält dann die typische Formel:

Parabansäure.



Parabansäure



Typus

Die Parabansäure stellt farblose, durchsichtige, luftbeständige, in Wasser leicht lösliche prismatische Krystalle dar. Sie schmeckt sehr sauer, ist schmelzbar und zum Theil unzersetzt sublimirbar.

Mit Ammoniak gekocht verwandelt sie sich in oxalursaures Ammoniak.

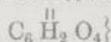
M a l o n y l.

Nach der Radicaltheorie:



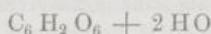
Ist das Radical der noch wenig studirten

Nach der Typentheorie:

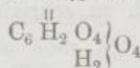


Malonsäure.

Nach der Radicaltheorie:

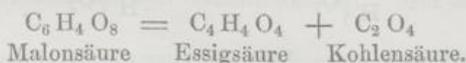


Nach der Typentheorie:



Malon-
säure.

Grosse rhomboëdrische Krystalle von blätteriger Structur. Schmeckt stark sauer und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 140° C. und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Bildung von Essigsäure und Kohlensäure:



Die Lösung der Säure reducirt Quecksilberoxydul- und Goldsalze beim Erwärmen, und bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure. Die sauren Salze sind meist gut krystallisirbar.

Die Säure bildet sich bei der Oxydation der Aepfelsäure durch saures chromsaures Kali neben anderen Producten.

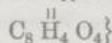
S u c c i n y l.

Nach der Radicaltheorie:



Von diesem Radical sind mehrere Verbindungen dargestellt. Die wichtigeren sind folgende:

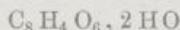
Nach der Typentheorie:



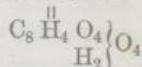
Succinylsäure.

Syn. Bernsteinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Bern-
steinsäure.

Die Bernsteinsäure aus wässriger Lösung krystallisirt, stellt blendend weisse, glänzende rhombische Prismen und rhomboëdrische Tafeln dar, ist geruchlos, und besitzt einen eigenen schwach säuerlichen Geschmack. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser, schwierig in kaltem

aber leicht in heissem Alkohol, und wenn sie rein ist, ziemlich schwierig in Aether.

Bei 175° bis 180° C. schmilzt sie, und sublimirt rasch weiter erhitzt unzersetzt in Kratzen im Schlunde erregenden Dämpfen.

Die Bernsteinsäure gehört zu den beständigsten organischen Säuren, und wird von chemischen Agentien nur schwierig angegriffen. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt sie in Oxalsäure.

Mit Basen bildet sie die bernsteinsäuren Salze, von denen weiter unten die Rede sein wird.

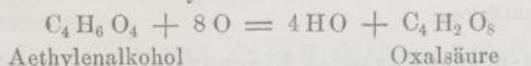
Vorkommen. Die Bernsteinsäure findet sich in der Natur ziemlich häufig. Vor Allem ist sie im Bernstein, einem fossilen Harze vorweltlicher Pinien enthalten, welches an vielen Orten, vorzugsweise aber im Sande und aufgeschwemmten Lande an der Meeresküste Ostpreussens vorkommt, — ausserdem wurde sie oder ihre Salze im Terpentin und Terpentinöl, in Lactuca- und Artemisia-Arten, ferner auch im Thierreich als Bestandtheil der Hydatiden- und Hydroceleflüssigkeit, und der parenchymatösen Säfte der Thymusdrüse des Kalbes, der Milz und Schilddrüse des Ochsen nachgewiesen.

Vorkommen: ist in der Natur ziemlich häufig aufgefunden.

Bildung und Darstellung. Die Bernsteinsäure bildet sich bei Oxydation vieler organischen Verbindungen durch Salpetersäure, so namentlich der Fette, des Wachses, Wallraths, der Fettsäuren und zwar besonders der Buttersäure, der sie als zweibasische Säure entspricht (vergl. S. 201), ferner beim Faulen asparginhaltiger Pflanzensäfte, bei der Gährung des äpfelsauren Kalks, und endlich bei der geistigen Gährung des Zuckers, wobei ein Theil des letzteren sich in Bernsteinsäure, die hier als Nebenproduct auftritt, zu verwandeln scheint.

Bildung und Darstellung.

Ihrer Zusammensetzung nach ist die Bernsteinsäure die dem Butylenalkohol eigenthümliche Säure, die zu ihm in demselben Verhältnisse steht, wie die Oxalsäure zum Aethylenalkohol:



Aethylenalkohol

Oxalsäure



Butylenalkohol

Bernsteinsäure.

Die Bernsteinsäure ist die dem Butylenalkohol und der Butylactinsäure entsprechende Säure.

Sie ist aber als Oxydationsproduct des Butylenalkohols oder der intermediären Butylactinsäure noch nicht nachgewiesen.

Man gewinnt die Bernsteinsäure entweder durch trockene Destillation des Bernsteins, und Abdampfen des Destillates, wobei die rohe Säure erhalten wird, die durch Kochen mit Salpetersäure gereinigt, und dann aus Wasser umkrystallisirt wird; am besten aber durch Gährenlassen des äpfelsauren Kalks (vergl. Aepfelsäure, weiter unten). Derselbe wird mit Wasser und faulem Käse mehrere Tage lang bei 30° bis 40° C. stehen gelassen, wobei er sich in ein Gemenge von bernsteinsäurem und kohlen-säurem Kalk verwandelt. Durch vorsichtigen Zusatz

390 Mehratomige Alkohol- u. ihnen correspondirende Säureradicalc von Schwefelsäure wird daraus die Bernsteinsäure abgeschieden, die gelöst bleibt, und durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird.

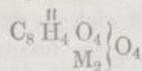
Sal Succini volatile.

Das *Sal Succini volatile* der Pharmacie ist mit empyreumatischem Oel verunreinigt, aus Bernstein dargestellte Bernsteinsäure.

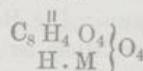
Bernsteinsäure Salze.

Bernsteinsäure Salze.

Die Bernsteinsäure bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure, deren allgemeine Formeln nachstehende sind:



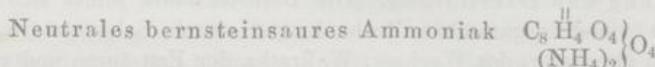
neutrale Salze



saure Salze.

Die bernsteinsäuren Salze können, ohne sich zu zersetzen, bis auf 200° C. erhitzt werden; beim Glühen werden sie zersetzt, wobei die mit alkalischer oder alkalisch-erdiger Basis in kohlen-säure Salze übergehen. Die bernsteinsäuren Alkalien sind in Wasser leicht, die übrigen Salze schwieriger oder nicht löslich. Besondere Erwähnung verdienen ihrer praktischen Beziehung halber:

Neutrales bernsteinsäures Ammoniak.



In Wasser und Alkohol leicht lösliche wohlausgebildete Krystalle, die an der Luft Ammoniak verlieren, beim Abdampfen ihrer Lösung sich ebenfalls in das saure Salz verwandeln, und beim Erhitzen sich in Ammoniak, Wasser und Succinimid zerlegen.

Dieses Salz findet in der analytischen Chemie zur Trennung von Eisen und Mangan Anwendung. Man erhält es in Lösung, indem man das saure Ammoniak-salz mit Ammoniak genau neutralisirt.

Liquor cornu cervi succinatus.

Mit brenzlichem Oel verunreinigt, ist es in dem *Liquor cornu cervi succinatus* enthalten.

Basisch-bernsteinsäures Eisenoxyd.

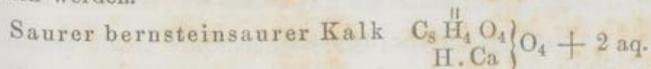
Basisch-bernsteinsäures Eisenoxyd. Die Formel dieses Salzes ist noch nicht genau festgestellt. Aus neutralen Eisenoxydsalzen wird durch bernsteinsäures Ammoniak alles Eisen in Gestalt dieses Salzes als ein röthlichbrauner Niederschlag gefällt, der getrocknet und geglüht Eisenoxyd lässt, in Säuren leicht löslich ist, und durch Ammoniak in der Art zersetzt wird, dass sich Eisenoxydhydrat abscheidet, und Bernsteinsäure als bernsteinsäures Ammoniak gelöst wird. Hierauf beruht eine Methode der Bestimmung des Eisens und Trennung desselben von Mangan, da das bernsteinsäure Manganoxydul in Wasser löslich ist.

Bernsteinsäurer Kalk.



In Wasser und Essigsäure schwer lösliche Nadeln, welche beim Erhitzen auf 100° C. 5 Aeq. Krystallwasser verlieren, bei 200° C. aber

auch das sechste. Dieses Salz kann auch mit 2 Aeq. Krystallwasser erhalten werden.



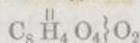
In Wasser wenig lösliche Prismen, die schon bei 150° C. zersetzt werden.

Bernsteinsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Das Bernsteinsäure-Anhydrid ist eine weisse krystallinische Masse, die in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich ist, und sich beim Kochen mit Wasser in Bernsteinsäure verwandelt. Es schmilzt bei 115° bis 120° C. und setzt sich mit Ammoniak in Succinimid und Wasser um.

Bernsteinsäureanhydrid.

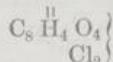
Man erhält das Bernsteinsäureanhydrid durch Destillation der Bernsteinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure (Phosphorsäureanhydrid); auch bei der Destillation der Bernsteinsäure für sich oder mit Phosphorchlorid wird es gewonnen.

Succinylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



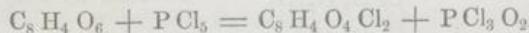
Nach der Typentheorie:



An der Luft rauchendes Liquidum von reizendem Geruch, und bei etwa 190° C., jedoch unter partieller Zersetzung siedend. An feuchter Luft zersetzt es sich unter Bildung von Bernsteinsäure. Alkohol verwandelt es in Bernsteinsäure-Aethyläther und Salzsäure.

Succinylchlorür.

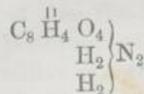
Wird durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Bernsteinsäureanhydrid gewonnen:



Ammoniakderivate des Succinyls.

Succinylamid.

Syn. Succinamid.



Weisse Krystalle, in Alkohol und Aether unlöslich, wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser. Verwandelt sich beim Erhitzen in Succinimid.

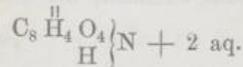
Succinamid.

392 Mehratomige Alkohol- u. ihnen correspondirende Säureradicalen

Es entsteht beim Vermischen des Bernsteinsäure-Aethyläthers mit Ammoniak.

Succinylimid.

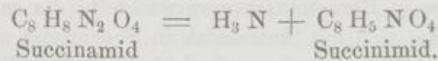
Syn. Succinimid.



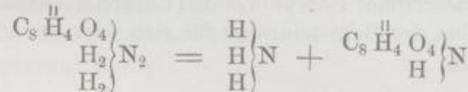
Succinimid.

Schöne rhombische Tafeln, die an der Luft ihr Krystallwasser verlieren, sich in Wasser und Alkohol leicht, kaum aber in Aether lösen und bei 210° C. schmelzen.

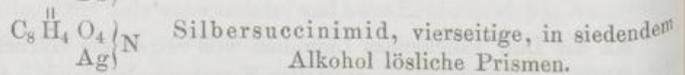
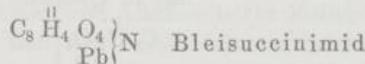
Man erhält das Succinimid durch Behandlung von Bernsteinsäureanhydrid mit Ammoniak, durch Destillation des bernsteinsäuren Ammoniaks und beim Erhitzen des Succinamids:



Typisch:

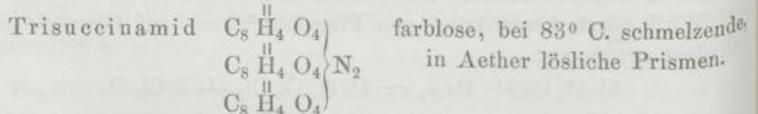


Das Succinimid verbindet sich mit Blei und Silber zu den Verbindungen:



Behandelt man das Silbersuccinimid mit in Aether gelöstem Succinylchlorür, so erhält man das

Trisuccinamid.

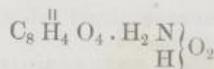


Phenylsuccinimid.

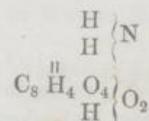
Auch ein Phenylsuccinimid $C_8 \overset{H}{\parallel} O_4 \left. \vphantom{C_8} \right\} N$ (Succinanil) $C_{12} H_5 \left. \vphantom{C_{12}} \right\} N$ ist dargestellt. Lange Nadeln, durch Erhitzen von saurem bernsteinsäurem Phenylamin dargestellt.

Succinaminsäure

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



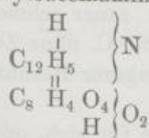
Succinaminsäure.

ist im freien Zustande nicht bekannt. Das Silbersalz der Säure erhält

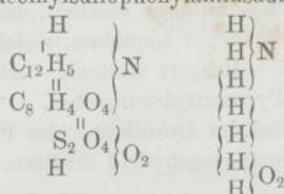
man beim Kochen von Succinimidsilber mit sehr verdünntem Ammoniak. In freiem Zustande verwandelt sich die Säure in Succinimid.

Ausser diesen Verbindungen sind noch dargestellt:

Phenylsuccinaminsäure:



Succinylsulfophenylaminsäure:



Typus

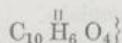
ein Succinylsulfophenylamid, eine Sulfosuccinylsäure und einige Chor-Substitutionsderivate.

Pyrotartryl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

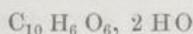


Es sind nur wenige Verbindungen dieses Radicals dargestellt.

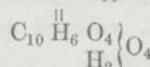
Pyrotartrylsäure.

Syn. Brenzweinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farblose rhombische Säulen, die schon bei 100° C. schmelzen und bei 190° C. sieden, wobei sie theilweise in Anhydrid übergehen. Die Pyrotartrylsäure löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, und ist auch in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure ohne Zersetzung löslich.

Pyrotartrylsäure.

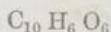
Mit Basen bildet sie zwei Reihen in Wasser meist löslicher Salze, von welchen die sauren leicht, die neutralen schwierig krystallisiren.

Die Pyrotartrylsäure ist eines der Producte der Oxydation der Succinylsäure mit Salpetersäure, bildet sich aber auch bei der trockenen Destillation der Weinsäure und des Weinstein. Um sie darzustellen, erhitzt man ein Gemenge von Weinstein und Bimstein allmählich in einer Retorte, und versetzt das Destillat mit Wasser, worin die Pyrotartrylsäure sich löst und daraus durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird.

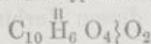
Bildung und Darstellung.

Pyrotartrilsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

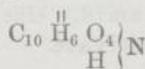


Pyrotartrilsäure-Anhydrid.

Farbloses, anfangs süßlich, dann scharf und sauer schmeckendes, in Alkohol lösliches Liquidum, welches sich bei 230° C. ohne Zersetzung verflüchtigt. Reagirt neutral, und geht bei längerer Berührung mit Wasser in Pyrotartrilsäure über.

Wird bei der Destillation der Pyrotartrilsäure für sich, oder besser mit Phosphorsäureanhydrid erhalten.

Pyrotartrimid.



Pyrotartrimid.

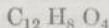
Kleine, fettig sich anfühlende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche rhombische Tafeln und Nadeln, bei 60° C. schmelzend und bei 100° C. sublimirend. Reagirt sauer und verbindet sich mit Blei.

Ist ein Product der trockenen Destillation des sauren pyrotartrilsäuren Ammoniaks.

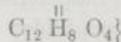
Nach einigen Chemikern würde die Pyrotartrilsäure nicht in die homologe Reihe gehören, wohl aber die damit isomere Lipinsäure, ein Oxydationsproduct der Fette durch Salpetersäure, die sich von der Pyrotartrilsäure darin unterscheidet, dass die Pyrotartrilsäure in schönen rhombischen Prismen krystallisirt, die Lipinsäure dagegen nur in undeutlichen Warzen, dass erstere Säure löslicher ist, einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, und dass das pyroweinsaure Ammoniak durch Chlorcalcium gefällt wird, während das lipinsäure Ammoniak durch dieses Reagens nicht gefällt wird.

A d i p y l.

Nach der Radicaltheorie:



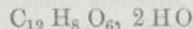
Nach der Typentheorie:



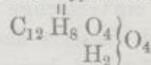
Ist das Radical der noch wenig studirten

Adipinsäure,

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

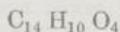


Adipinsäure.

die bei der Oxydation der Fette durch Salpetersäure erhalten wird, und in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, bei 130° C. schmelzende Krystallwarzen darstellt. Ihre Salze sind noch wenig untersucht.

P i m e l y l.

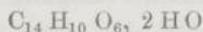
Nach der Radicaltheorie:



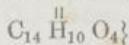
Ist das Radical der

Pimelinsäure.

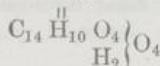
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Nach der Typentheorie:



Ebenfalls ein Oxydationsproduct der Fette und der Oelsäure neben Pimelinsäure.
Korksäure.

In kleine Warzen vereinigte Nadeln, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Bei 114° C. schmelzend, in höherer Temperatur destillirend. Noch sehr wenig untersucht.

S u b e r y l.

Nach der Radicaltheorie:



Das Radical der

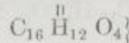
Suberinsäure.

Syn. Korksäure.

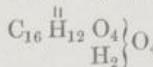
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Nach der Typentheorie:



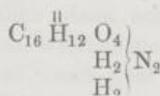
Diese Säure hat ihren Namen daher erhalten, weil sie sich bei der Oxydation der Korksubstanz mit Salpetersäure bildet. Sie entsteht aber auch gemengt mit anderen Säuren der Reihe, bei der Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene fette Säuren und auf Oelsäure. Suberinsäure.

Als die schwerlöslichste dieser Säuren scheidet sie sich dabei zuerst in Krystallkörnern von weissem öligem Ansehen aus. Sie schmilzt bei 125° C. und destillirt in höherer Temperatur unzersetzt. In kochendem Wasser ist sie leicht, in kaltem Wasser schwierig löslich, löst sich aber in Alkohol und Aether.

Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure wird sie zersetzt. Von ihren Salzen kennt man nur die neutralen, die meist in Wasser löslich

396 Mehratomige Alkohol- u. ihnen correspondirende Säureradicale sind. Beim Erhitzen werden sie zersetzt. Aus ihren Lösungen wird durch Säuren Korksäure abgeschieden.

Suberamid.

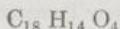


Suberamid.

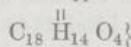
Ist wahrscheinlich der krystallinische Niederschlag, der sich beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Korksäure-Aethyläther, einer farblosen, schwach riechenden Flüssigkeit, bildet.

L e p a r g y l .

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



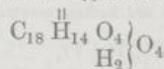
Ist das in der nachstehenden Säure anzunehmende Radical.

Lepargylsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



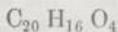
Lepargylsäure.

Weisse körnige Krystalle, ähnlich der Korksäure, schmelzbar, und in Wasser schwieriger löslich als die Korksäure. Ihre Salze sind noch wenig studirt.

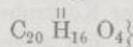
Sie ist eins der Producte der Oxydation der Fettsäuren durch Salpetersäure.

S e b a c y l .

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

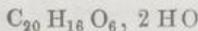


Dieses höchste Radical der Reihe ist anzunehmen in der

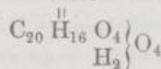
Sebacylsäure.

Syn. Fettsäure, Brenzölsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



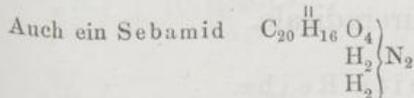
Weisse Blättchen oder Nadeln, bei 127° C. schmelzend, und in höherer Temperatur sublimirend. In Alkohol und Aether ist sie leicht, ebenso in kochendem Wasser, in kaltem Wasser dagegen schwer löslich. Wird durch kochende Salpetersäure zersetzt, wobei sich Bernsteinsäure und eine neue Säure: Oxypyrolsäure: $C_{14}H_{12}O_{10}$ bildet.

Sebacylsäure.

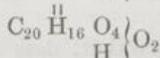
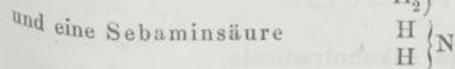
Die Sebacylsäure bildet Salze, von welchen nur die neutralen gekannt sind. Die der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die übrigen schwer löslich oder unlöslich.

Die Sebacylsäure ist ein Product der trockenen Destillation der Oelsäure und des Oleins, neben Capron- und Caprylsäure und verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Sie entsteht ferner bei der Behandlung der Ricinölsäure mit Kalihydrat, und ist wahrscheinlich identisch mit der aus dem Jalappenharze erhaltenen Ipomsäure.

Da sie nur aus ölsäurehaltigen Fetten entsteht, so ist ihre Bildung aus Fetten ein Beweis dafür, dass letztere Oelsäure enthalten.



Sebamid und Sebaminsäure.



sind dargestellt, bieten aber kein weiteres Interesse dar. Dasselbe gilt von zwei Chlorsubstitutionsproducten: der Mono- und Bichlorsebacylsäure.

Mehratomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

Zweite Reihe.

Dreiatomige Alkoholradiale.

Allgemeine Betrachtungen.

Es wurde bereits S. 103 erwähnt, dass die Radiale von der allgemeinen Formel $C_n H_{n-1}$ unter Umständen einatomig, unter Umständen aber wieder dreiatomig erscheinen, d. h. dass sie bald 1 und bald 3 Aequivalenten H äquivalent sind.

So kann man die Atomgruppe $C_4 H_3$: Acetyl ein- und dreiatomig annehmen.

Einatomig erscheint sie z. B. in dem Acetylamin



ferner im Aldehyd, wenn wir dasselbe als das Oxyhydrat des Acetyls

betrachten, und es $C_4 \begin{matrix} H_3 \\ H \end{matrix} \} O_2$ schreiben. — Dreiatomig aber erscheint

sie im Acetonitril $C_4 \begin{matrix} H_3 \\ H \\ H \end{matrix} \} N$ und in der Knallsäure: Nitroaceto-

nitril $C_4 \begin{matrix} H_2 \\ H \\ H \end{matrix} \} \overset{III}{N} O_2$, im Acediamin $C_4 \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \} N_3$ und in anderen

Fällen mehr.

Noch prägnanter gestalten sich diese Verhältnisse bei der Atomgruppe $C_6 H_5$. Unter dem Namen Allyl stellt dieselbe ein einatomiges Alkoholradial dar von dem unzweifelhaftesten Charakter, allein gerade diese Atomgruppe erscheint unter anderen Verhältnissen dreiatomig, ja es lässt sich das Allyl in ein dreiatomiges Radical verwandeln, wenn

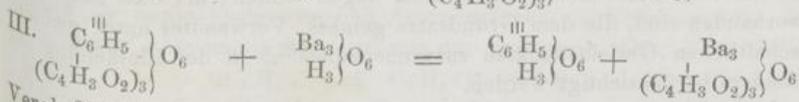
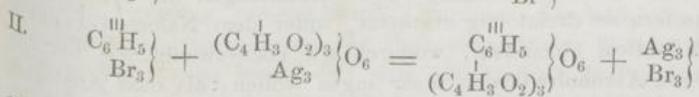
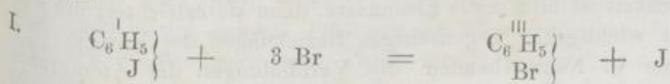
man Jodallyl $C_6 \begin{matrix} H_5 \\ J \end{matrix} \}$ mit Brom behandelt. Das Jod scheidet sich da-

bei in
in Verbi
In der
Glycer
dicale en
dungen
Element
erscheint
Die
schaulich
I.
II.
III. C
(C₄H₃)
Vergl. S
Ebe
zweifach
als das
werden:
All
koholrad
atomige
können.
Die
als Alko
auch die
sprechen
Die
ten, wei
gekannt
häufig a
dungen
tigung,
ren, obg
sondern
dungen

bei in Krystallen aus, während 3 Aeq. Brom mit der Atomgruppe C_6H_5 in Verbindung treten, und dieselbe dadurch dreiatomig wird: $C_6H_5 \left. \begin{array}{l} \text{III} \\ \text{Br}_3 \end{array} \right\}$.

In der That können wir das Brom in dieser Verbindung, welche wir Glycerylbromür nennen wollen, durch andere Elemente und Radicale ersetzen, wir können die Atomgruppe C_6H_5 in andere Verbindungen einführen, und zwar tritt für je 3 Aequivalente des austretenden Elements oder Radicals 1 Aequivalent C_6H_5 ein. Diese Atomgruppe erscheint daher hier dreiatomig.

Diese Uebergänge machen nachstehende Formelgleichungen anschaulich:



Vergl. S. 48.

Ebenso kann das Chloroform: C_2HCl_3 , von uns S. 128 als zweifach gechlortes Chlormethyl beschrieben, bei gewissen Reactionen als das Chlorid des dreiatomigen Radicals C_2H : Formicyls betrachtet

werden: $C_2H \left. \begin{array}{l} \text{III} \\ \text{Cl}_3 \end{array} \right\}$.

Allgemein ausgedrückt kann man sagen, dass die einatomigen Alkoholradicale von der Formel C_nH_{n+1} durch Verlust von 1 H in zweiatomige, und durch Verlust von 2 H in dreiatomige Radicale übergehen können.

Die zweiatomigen Radicale von der Formel C_nH_n haben wir aber als Alkoholradicale kennen gelernt, und es fragt sich nun zunächst, ob auch die dreiatomigen der Formel C_nH_{n-1} als Alkoholradicale anzusprechen seien.

Diese Frage ist vorläufig deshalb nicht entscheidend zu beantworten, weil diese dreiatomigen Radicale bis jetzt nur sehr unvollkommen gekannt sind, und die Verbindungen, die man davon annehmen kann, häufig auch in anderer Weise aufgefasst werden können. Nur die Verbindungen des dreiatomigen Radicals C_6H_5 geben uns eine gewisse Berechtigung, sie mit den Verbindungen wahrer Alkoholradicale zu parallelisieren, obgleich auch hier nicht nur allein andere Deutungen möglich sind, sondern auch die Analogie nicht durchgreifend ist. Kennen wir Verbindungen des Radicals C_6H_5 , die als Alkohol, als Aether, als Ester oder

zusammengesetzte Aether betrachtet werden können, so fehlt andererseits nicht nur allein das Aldehyd, sondern auch eine Säure, die zum fraglichen Alkohol in dem Verhältnisse stünde, wie die Essigsäure zum einatomigen und gewöhnlichen Alkohol, wengleich eine Säure, die als intermediäre gelten kann, neuerlich dargestellt wurde. Allein bei der Unsicherheit, die in Bezug auf die rationelle Formel so vieler organischer Verbindungen herrscht, und bei dem Umstande, dass ein und derselbe Körper verschiedene, bis zu einem gewissen Grade gleich berechnete rationelle Formeln erhalten kann, je nach den Anschauungen und Reactionen, die man dabei in den Vordergrund stellt, können in solchen zweifelhaften Fällen in einem Lehrbuche nur Zweckmässigkeitsgründe entscheiden, und Uebersichtlichkeit ist hier erster Grundsatz, denn sie erleichtert die Einprägung der wichtigeren gegenseitigen Beziehungen der Körper. Wir werden daher in Nachstehendem die Verbindungen der Atomgruppe $C_6 H_5$, insofern sie dreiatomig erscheint, unter dem Namen *Glyceryl* als Alkoholradical abhandeln, wodurch wir ebensowenig wie bei den zweiatomigen Alkoholradicalen mehr sagen wollen, als dass Analogien vorhanden sind, die dem Grundsatz gemäss, Verwandtes unter gemeinschaftlichen Gesichtspunkten zusammenzufassen, in der Eintheilung besonders berücksichtigt werden.

Die Verbindungen des Radicals *Glyceryl* sind in physiologischer Beziehung deshalb wichtig, weil sie in jenen organischen Substanzen enthalten sind, und das Wesen derselben bedingen, die man unter dem Namen *Fette* zusammenzufassen pflegt.

Es ist ferner sehr wahrscheinlich, dass ausser dem *Glycerin*: dem Alkohol des *Glyceryls*, auch noch andere dreiatomige Alkohole existiren allein wenn auch bei gewissen Verbindungen es heute schon wahrscheinlich ist, dass sie dreiatomige Alkohole darstellen, so sind die Gründe dafür doch noch zu wenig experimentell bestätigt, um dieselben ohne Weiteres ins System einzureihen.

G l y c e r y l.

Syn. Lipyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Hypothetisches Radical des *Glycerins* und der *Glyceride*.

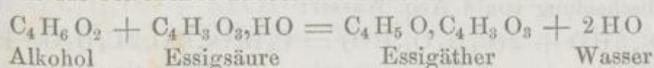
innerlich als Lösungsmittel für manche Arzneistoffe. Man hat ausserdem gefunden, dass thierische Stoffe, z. B. Fleisch, bei der Aufbewahrung in Glycerin nicht mehr faulen. Es eignet sich daher das Glycerin auch zur Conservation zoologischer und histologischer Präparate.

Verbindungen des Glycerins mit Säuren.

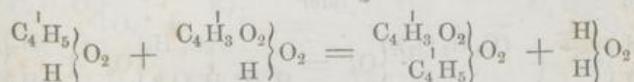
Zusammengesetzte Aether des Glyceryls.

Glyceride.

Das Glycerin als solches verbindet sich ebensowenig mit Säuren, als sich der Alkohol mit Säuren verbindet. Wenn Säuren auf den Alkohol einwirken, so verbindet sich die Säure, so kann man im Sinne der Radicaltheorie sagen, mit Aethyloxyd, und Wasser wird abgeschieden, oder nach der Typentheorie ausgedrückt, der typische Wasserstoff des Alkohols wird durch das betreffende Säureradical substituiert. Z. B.:

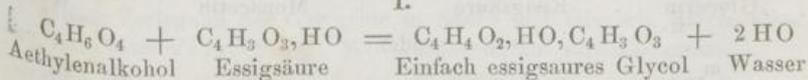


oder

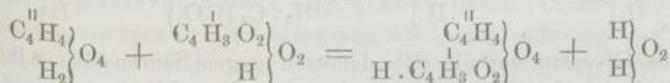


Aehnlich verhält es sich mit den zweiatomigen Alkoholen, nur mit dem Unterschiede, dass eben der Zweiatomigkeit derselben wegen sich mit dem Oxyde ein oder zwei Aequivalente Säuren unter Abscheidung von 1 oder 2 Aeq. Wasser verbinden können. Z. B.:

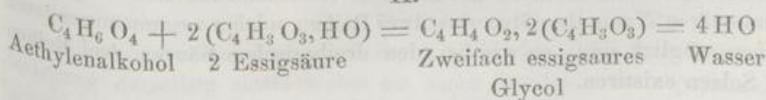
I.



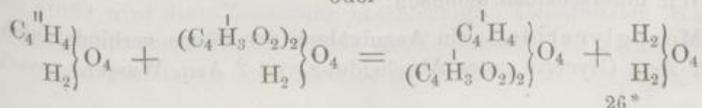
oder



II.



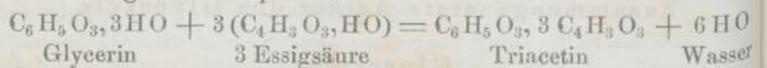
oder



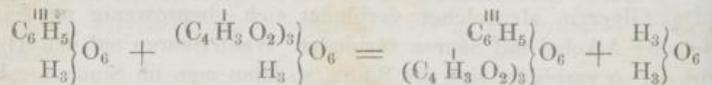
Glyceride.
Analogie
ihrer Zu-
sammens-
etzung
und Bil-
dungs-
weise mit
den zu-
sammens-
gesetzten
Aethern.

Ebenso verhält es sich nun mit den dreiatomigen Alkoholen, zu denen wir das Glycerin zählen. Wenn Säuren auf Glycerin einwirken, so verbinden sich die Ersteren mit dem im Glycerin anzunehmenden, wenngleich isolirt noch nicht mit Sicherheit bekannten Glyceryloxyde $C_6H_5O_3$ und Wasser wird abgeschieden.

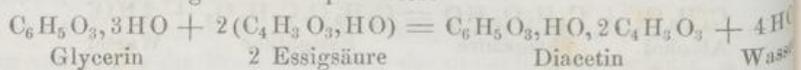
- 1) Werden alle drei basische Wasseräquivalente des Glycerins durch Säuren ersetzt, so entstehen die neutralen Glyceride unter Abscheidung von 6 Aeq. Wasser



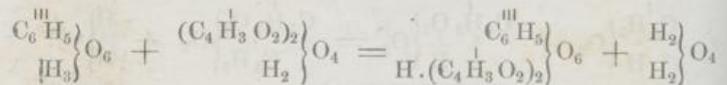
oder



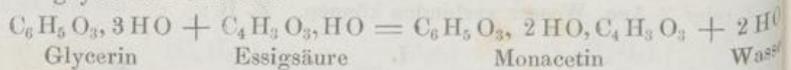
- 2) Werden nur zwei basische Wasseräquivalente des Glycerins durch 2 Aequivalente Säuren ersetzt, so entstehen die Diglyceride unter Abscheidung von 4 Aeq. Wasser:



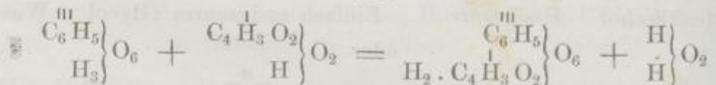
oder



- 3) Es wird nur 1 Aeq. basisches Wasser des Glycerins durch eine Säure ersetzt, wodurch unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser die Monoglyceride entstehen



oder



Das Glycerin verhält sich demnach gegen Säuren den Alkoholen vollkommen analog, die Bildungsweise der Glyceride ist genau die der zusammengesetzten Aether, nur mit dem Unterschiede, dass wegen der dreiatomigen Natur des Glycerins drei Reihen solcher zusammengesetzter Aether möglich sind, so wie bei den dreibasischen Säuren drei Reihen von Salzen existiren.

Wir unterscheiden demnach:

- 1) Monoglyceride. Ein Aequivalent der Säure verbindet sich mit 1 Aeq. Glycerin unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser.

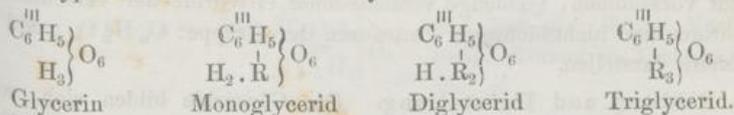
Sie entsprechen den drei Reihen von Salzen, welche drei basische Säuren bilden können.

Diglyceride.

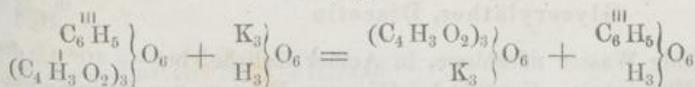
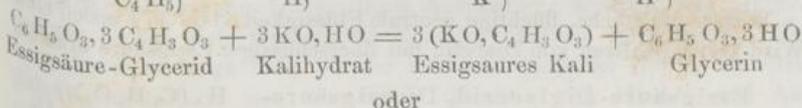
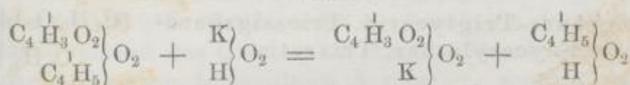
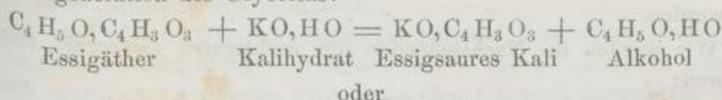
Monoglyceride.

- 2) Diglyceride. Zwei Aeq. der Säuren verbinden sich mit 1 Aeq. Glycerin unter Abscheidung von 4 Aeq. Wasser.
- 3) Triglyceride. Drei Aeq. der Säure verbinden sich mit 1 Aeq. Glycerin unter Abscheidung von 6 Aeq. Wasser.

Bezeichnen wir mit R ein beliebiges einatomiges Säureradical, so sind die typischen Formeln dieser Glyceride:



Auch das Verhalten der Glyceride ist dem der zusammengesetzten Aetherarten analog. So wie Letztere durch Behandlung mit Alkalien in ein Alkalisalz der Säure und Alkohol zerlegt werden, demnach aus ihnen der Alkohol regenerirt werden kann, so auch die Glyceride. Auch sie zerfallen bei der Behandlung mit Alkalien in ein Alkalisalz der Säure unter Regeneration des Glycerins:



Diese Zerlegung der Glyceride in Säure und Glycerin durch Alkalien nennt man Verseifung. Wir werden darauf zurückkommen.

Ihre Zerlegung durch Alkalien ist das, was man Verseifung, ihre Zerlegung durch Bleioxyd das, was man Pflasterbildung nennt.

Eine gleiche Zerlegung erleiden die Glyceride durch Behandlung mit Bleioxyd (Pflasterbildung), oder anderen Basen. Auch durch Salzsäure werden sie zersetzt; Salzsäure und Alkohol, gleichzeitig darauf einwirkend, bewirken die Bildung des Aethyläthers der vorhandenen Säure unter Freiwerden des Glycerins. Die Glyceride der flüchtigen Säuren geben bei der Destillation mit Weingeist und Schwefelsäure den Aethyläther der flüchtigen Säure. Beim Erhitzen zersetzen sich die Glyceride unter Bildung von Acrolein, auch durch Einwirkung der Luft findet eine Zerlegung derselben statt, wobei sie sauer werden, indem gleichzeitig Glycerin frei wird (Ranzigwerden der Fette). Durch Gegenwart fremder Stoffe wird diese Zersetzung beschleunigt. Ueberhitzter Wasserdampf zerlegt sie ebenfalls in Glycerin und freie Säure. Es beruht hierauf eine Darstellungsmethode des Glycerins im Grossen.

Die Glyceride sind entweder neutrale, öartige Flüssigkeiten, Oele meist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in Aether, oder feste oder festweiche, in Wasser unlösliche, krystallinische Stoffe.

Vorkommen.

Sie sind die wesentlichen Bestandtheile der Fette.

Bildung und Darstellung.

Vorkommen. Die Glyceride gehören zu den verbreitetsten organischen Verbindungen des Thier- und Pflanzenreichs. Sie sind nämlich die wesentlichen Bestandtheile der Fette, die so, wie sie in der Natur vorkommen, Gemenge verschiedener Glyceride der verschiedenen flüchtigen und nichtflüchtigen Fettsäuren der Gruppe: $C_n H_n O_4$, und der Oelsäure darstellen.

Bildung und Darstellung. Die Glyceride bilden sich, wenn Glycerin mit den betreffenden Säuren in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit erhitzt wird, ferner bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf eine Mischung des Glycerins mit der Säure, endlich zuweilen auch bei der Zersetzung der zusammengesetzten Aetherarten durch Glycerin. Abgesehen von dieser künstlichen Darstellung können mehrere Glyceride auch aus den Fetten, in welchen sie enthalten sind, abgeschieden werden.

Wir werden im Nachstehenden die wichtigeren Glyceride einzeln anführen:

Triacetin.

Essigsäure-Triglycerid, Triessigsäure-Glyceryläther, Triacetin $(C_4 H_3 O_2)_3 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} O_6$
 $C_6 H_5$

in Wasser unlösliche, flüchtige neutrale Flüssigkeit von 1,174 specif Gew. Wird durch Erhitzen von Diacetin mit überschüssiger Essigsäure erhalten.

Diacetin.

Essigsäure-Diglycerid, Diessigsäure-Glyceryläther, Diacetin $H. (C_4 H_3 O_2)_2 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} O_6$
 $C_6 H_5$

Mit wenig Wasser mischbare, in Aether lösliche, bei $-40^\circ C$. erstarrende Flüssigkeit. Entsteht bei längerem Erhitzen von Essigsäurehydrat mit Glycerin auf $200^\circ C$.

Monacetin.

Essigsäure-Monoglycerid, Monessigsäure-Glyceryläther, Monacetin $H_2. C_4 H_3 O_2 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} O_6$
 $C_6 H_5$

Der obigen Verbindung ähnliche Flüssigkeit. Entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit Essigsäure auf $100^\circ C$.

Tributy-
rin.

Buttersäure-Triglycerid, Tributtersäure-Glyceryläther, Tributyrin $(C_8 H_7 O_2)_3 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} O_6$
 $C_6 H_5$

Neutrale öartige Flüssigkeit, die einen Bestandtheil der Kuhbutter ausmacht.

Dibuty-
rin und Mo-
nobuty-
rin.

Dibuty-
rin $H. (C_8 H_7 O_2)_2 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} O_6$ u. Monobuty-
rin $H_2. C_8 H_7 O_2 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} O_6$
 $C_6 H_5$

verhalten sich ganz ähnlich. Alle drei können künstlich durch Erhitzen von Buttersäure mit Glycerin dargestellt werden.

Auch die Baldriansäure liefert drei Glyceride:

Monovalerin $H_2 \cdot C_{10} \left. \begin{array}{l} H_9 O_2 \\ C_6 H_5 \end{array} \right\} O_6$ Neutrales Oel, durch Ammoniak in Valeramid verwandelt. Monovalerin, Divalerin, Trivalerin.

Divalerin $H \cdot (C_{10} \left. \begin{array}{l} H_9 O_2 \\ C_6 H_5 \end{array} \right\} O_6$ Unangenehm riechendes, bitter schmeckendes Oel, bei -40° butterartig.

Trivalerin $(C_{10} \left. \begin{array}{l} H_9 O_2 \\ C_6 H_5 \end{array} \right\} O_6$ Aehnlich der obigen Verbindung. Kommt im Delphinöl vor.

Palmitinsäure-Triglycerid $(C_{32} \left. \begin{array}{l} H_{31} O_2 \\ C_6 H_5 \end{array} \right\} O_6$
Tripalmitin.

Weisse, aus kleinen Kryställchen bestehende schuppige Masse, leicht schmelzbar, nach dem Erkalten wachsartig erstarrend, unlöslich in Wasser, leichter wie dieses, wenig löslich in kaltem Alkohol, wohl aber in kochendem, leicht löslich in Aether. Tripalmitin

Das Tripalmitin ist ein Bestandtheil fast aller Fette, und ist in vorwiegender Menge vorzüglich in den fest-weichen und flüssigen Fetten enthalten. Am besten wird es aus dem Olivenöl dargestellt, indem man dieses bis unter $0^\circ C.$ abkühlt, wobei das Tripalmitin sich in fester Form abscheidet, während das Olein gelöst bleibt. Man bewerkstelligt eine mechanische Trennung beider durch Auspressen, erwärmt das Ausgespresste, wobei sich wieder ein flüssiger Antheil ausscheidet, und fährt damit so lange fort, bis der Pressrückstand bei $36^\circ C.$ schmilzt. Zuletzt krystallisirt man aus einem Gemisch von Alkohol und Aether um. ist in beinahe allen Fetten enthalten.

Monopalmitin $H_2 \cdot C_{32} \left. \begin{array}{l} H_{31} O_2 \\ C_6 H_5 \end{array} \right\} O_6$ Monopalmitin und Dipalmitin.

und

Dipalmitin $H \cdot (C_{32} \left. \begin{array}{l} H_{31} O_2 \\ C_6 H_5 \end{array} \right\} O_6$

sind neutrale, in Wasser unlösliche, krystallinische Stoffe, ähnlich dem Tripalmitin. Alle drei Glyceride erhält man künstlich durch Erhitzen von Palmitinsäure und Glycerin; je nach dem Verhältniss des Glycerins zur Säure und der Zeitdauer und Intensität des Erhitzens die eine oder die andere Verbindung.

Stearinsäure-Triglycerid $(C_{36} \left. \begin{array}{l} H_{35} O_2 \\ C_6 H_5 \end{array} \right\} O_6$
Tristearin. Tristearin.

Farblose perlmutterglänzende Schuppen, die bei $63^\circ C.$ schmelzen, und beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarren. Unlöslich in

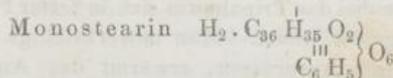
Wasser, und wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in warmem Aether und kochendem Alkohol. Wird Stearin einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es erst bei etwa 51° C. Schmilzt man wieder, so schmilzt es nun schon bei 53° C., erhält aber durch abermaliges Erstarrenlassen wieder seinen früheren Schmelzpunkt von 63° C. Hat man das bei 63° C. schmelzende Stearin um 2 Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so erstarrt es nun schon bei 61° C. und schmilzt aber dann erst bei 66° C. Das Tristearin hat sonach drei verschiedene Schmelzpunkte: 53°, 60° und 66° C. Aehnlich verhält sich das Tripalmitin.

Allgemeiner Bestandtheil der Fette und vorzugsweise der Talgarten.

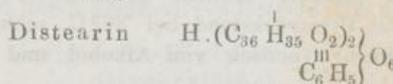
Das Tristearin ist ebenfalls ein Bestandtheil fast aller Fette, namentlich aber der thierischen, und in vorwiegender Menge im Hammelstalg enthalten. Man nennt es gewöhnlich kurz Stearin, wobei um Verwechslungen zu vermeiden, hervorgehoben werden muss, dass die sogenannten Stearinkerzen keineswegs dieses Glycerid, sondern freie Stearinsäure enthalten.

Man erhält das Tristearin aus Hammelstalg, indem man denselben vorerst mit kaltem Aether behandelt, welcher Palmitin und Olein auflöst, Stearin aber grösstentheils ungelöst lässt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Aether wird es gereinigt. Das Tristearin, ebenso aber auch die beiden folgenden:

Mono- und Distearin.

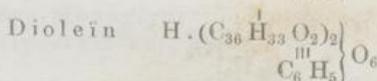
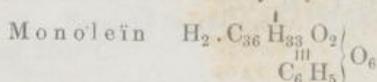


und



der obigen Verbindung ähnliche Glyceride, können künstlich durch Erhitzen wechselnder Mengen von Stearinsäure und Glycerin auf 100° bis 270° C. dargestellt werden.

Auch mit Oelsäure bildet das Glycerin drei Glyceride, nämlich:



Triolein ist der Hauptbestandtheil der fetten Oele.

Das Triolein, Oelsäure-Triglycerid, bildet den vorwiegenden Theil der Oele oder flüssigen Fette des Thier- und Pflanzenreichs. Es wird auch wohl kurzweg Olein genannt. Rein dargestellt ist es ein farblos und geruchloses Oel, bei — 5° C. in Krystallnadeln erstarrend, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, in Aether aber in jedem Verhältnisse löslich. An der Luft dunkelt es nach, wird sauer und riechend (ranzig), indem die Oelsäure allmählich eine Zersetzung erleidet.

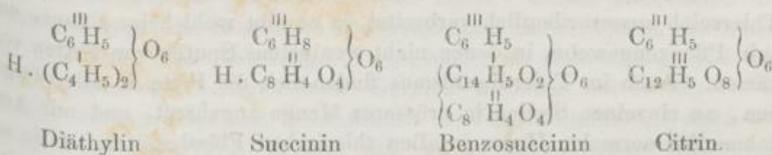
det. Leitet man in Olein salpetrigsaures Gas, so geht es in eine feste weisse Masse, das isomere Elaïdin über; das Glycerid der Elaïdinsäure (vergl. S. 277).

Man erhält das Trioleïn, indem man Olivenöl bis auf 0° C. erkaltet, das sich fest abscheidende Stearin und Palmitin entfernt, und den flüssigen Theil in Alkohol löst. Kühlt man die alkoholische Lösung bis auf 0° C. ab, so scheidet sich alles noch gelöste Palmitin ab, und die davon getrennte Lösung, mit Wasser versetzt, liefert das Oleïn rein.

Alle drei Oelsäure-Glyceride lassen sich auch künstlich durch Erhitzen von Oelsäure und Glycerin darstellen.

Man hat versucht den Wasserstoff im Molekül des Glycerins durch mehratomige Säureradiale und Alkoholradiale zu substituiren, und in der That mehrere derartige Verbindungen, die aber vorläufig nur theoretisches Interesse beanspruchen können, dargestellt, unter anderen folgende:

Verbindungen in welchen der typische Wasserstoff des Glycerins durch Alkohol- und mehratomige Säureradiale ersetzt ist.



Natürlich vorkommende Fette.

Unter dem Namen Fette begreift man eine Anzahl durch gewisse gemeinsame Charaktere sich in eine physiologische Gruppe einreihender Stoffe, die keine reinen organischen Verbindungen, sondern Gemenge solcher Verbindungen sind, aber Gemenge von einander sehr nahe stehenden Verbindungen: von Glyceriden, und zwar namentlich von Glyceriden der Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, und anderer gewissen Pflanzenfetten oft eigenthümlichen Fettsäuren der Gruppe C_nH_nO₄. Vom chemischen Standpunkte also sind die Fette Gemenge von Glyceriden. Ihre charakteristischen Eigenschaften sind folgende:

Fette sind Gemenge von Glyceriden.

Allgemeiner Charakter. Die Fette sind fest: Talgarten, halbfest und salbenartig: Butter- und Schmalzarten, oder flüssig: Oele. Alle festen sind sehr leicht schmelzbar, und werden schon unter 100° C. flüssig, d. h. ebenfalls zu Oelen. Im flüssigen Zustande durchdringen sie Papier und Zeuge, und machen diese Gewebe durchscheinend, transparent (Fettflecken). Fettflecken verschwinden nicht durch Liegen an der Luft. In ganz reinem und frischem Zustande sind sie geruch-, farb- und geschmacklos. In Folge einer eigenthümlichen allmählichen Veränderung, die sie an der Luft sehr bald zu erleiden beginnen, des

Allgemeiner Charakter.

Ranzigwerdens, sind sie meist gelb gefärbt, und riechen und schmecken mehr oder weniger ranzig. Alle Fette sind leichter wie Wasser, schwimmen darauf, und sind in Wasser vollkommen unlöslich. Hält das Wasser Stoffe aufgelöst, die, wie Emulsin, Eiweiss, oder Gummi, den Lösungen eine schleimige Beschaffenheit, eine grössere Dichtigkeit ertheilen, so bleiben Oele, mit solchen wässerigen Lösungen geschüttelt, in Gestalt mikroskopisch kleiner Tröpfchen suspendirt, und die Flüssigkeit erhält das Ansehen der Milch (Emulsionen). Einige Fette sind in Alkohol, alle aber in Aether löslich. Sie sind nicht flüchtig, fangen bei 300° C. unter Zersetzung zu kochen an, und geben bei der trockenen Destillation Acrylaldehyd (Acrolein) neben anderen Producten. An und für sich brennen sie nur schwierig, mit Docht aber mit leuchtender Flamme. Sie lösen Schwefel, Phosphor und andere Stoffe auf, und sind ihrerseits mit flüchtigen Oelen mischbar.

Vorkommen.

Die Fette sind ebensowohl im Pflanzenreich als im Thierreich ausserordentlich verbreitet, ja es gibt wohl keine Pflanze und kein Pflanzengewebe, in denen nicht wenigstens Spuren von Fetten vorkämen. Auch im Thierorganismus finden sich die Fette in allen Organen, an einzelnen Stellen in grösserer Menge angehäuft, und mit Ausnahme des normalen Harns in allen thierischen Flüssigkeiten. (Die sogenannte *Urina chylosa* bei gewissen, jedoch sehr seltenen Krankheitsformen ist fetthaltiger Harn). In den Pflanzen treten die Fette theils zerstreut durch die ganze Pflanze auf, theils in gewissen Organen derselben angehäuft, so namentlich in den Samenlappen und Samen überhaupt. Im Thierreiche zeigt sich das Fett gewöhnlich in eigenen Zellen eingeschlossen, vorzugsweise in grösserer Menge im Bindegewebe, im *Panniculus adiposus* unter der Haut, im Netz der Bauchhöhle, in der Umgebung der Nieren, im Knochen- und Nervenmark, dem Gehirn, der Leber, endlich in reichlicher Menge auch in der Milch, pathologisch in der sogenannten Fettgeschwulst und der fettigen Degeneration der verschiedenen Gewebe.

Darstellung.

Da die Fette, wie Jedermann bekannt ist, eine ausgedehnte technische, ökonomische und pharmaceutische Anwendung finden, so werden sie im Grossen fabrikmässig gewonnen. Die häufiger in Gebrauch kommenden flüssigen Pflanzenfette gewinnt man aus den betreffenden Pflanzentheilen durch mechanische Zerstörung der Zellen, in denen sie eingeschlossen sind, mittelst Pressen und Stampfmühlen. So sind sie aber meist noch mit anderen Beimengungen, namentlich Albuminaten verunreinigt, von welchen sie gewöhnlich zuerst mechanisch durch Absetzenlassen (Klären), dann durch Schütteln mit 1 — 2% concentrirter Schwefelsäure, welche die Beimengungen verkohlt, das Fett aber grösstentheils unverändert lässt, befreit werden. Man schüttelt hierauf mit warmen Wasser wiederholt, lässt absetzen, und lässt das abgehobene Fett noch durch Knochenkohle filtriren.

Die Gewinnung der Thierfette geschieht gewöhnlich durch Ausschmelzen derselben aus den vorher passend zerkleinerten Geweben mit oder ohne Zusatz von Wasser, zuweilen auch durch blosses Auspressen, wie beim Fischthran.

Die wichtigsten Anwendungen der Fette sind die als Nahrungsmittel, als Arzneimittel, zur Darstellung von Seifen, Pflastern, Salben, Emulsionen, Linimenten, zur Bereitung von Firnissen, Oelfarben, der Druckerschwärze, zur Beleuchtung und Leuchtgasbereitung.

Anwendung der Fette.

Die wichtigeren Fette sind folgende:

A. Pflanzenfette.

1. Feste vegetabilische Fette.

Cacaobutter. *Oleum s. Butyrum Cacao.* Durch Auspressen der Cacaobohnen: der Samen von *Theobroma Cacao* in der Wärme gewonnen.

Cacaobutter.

Gelblich-weiße, talgartige Masse, härter als Hammeltalg, von mildem Geschmack und angenehmem Geruch. Schmilzt bei 29° bis 30° C. Besteht vorzugsweise aus Stearinsäure- und Palmitinsäureglycerid mit wenig Oelsäureglycerid. Eignet sich wegen ihrer grossen Haltbarkeit vorzugsweise zu pharmaceutischen Präparaten, bei welchen Ranzigwerden von Nachtheil wäre.

Muskatbutter, *Oleum s. Balsamum Nucistae,* aus den Nüssen von *Myristica moschata* gewonnen.

Muskatbutter.

Von talgartiger Consistenz, bräunlicher oder röthlich gelber Farbe, angenehmen Geruch und ölig gewürzhaftem Geschmack.

Enthält Myristinsäure- und Oelsäureglycerid mit etwas ätherischem Oel. Anwendung wie oben.

Lorbeeröl, *Oleum Lauri,* aus den frischen reifen Früchten von *Laurus nobilis* gewonnen.

Lorbeeröl.

Salbenartige, grüne, stark nach den Früchten riechende Masse. Enthält vorzugsweise Laurostearinsäure- und Oelsäureglycerid, neben Harz, ätherischem Oel und grünem Farbstoff.

Palmöl aus den grünen Schalen von *Avoira Elais* oder *Elais Guianensis* erhalten.

Palmöl.

Pomeranzengelbes, butterartiges, bei 27° C. schmelzendes Fett von eigenthümlichem Geruch. Enthält vorzugsweise Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid nebst gelbem Farbstoff. Dient vorzüglich zur Seifenfabrikation.

Cocustalg, *Cocosnussbutter.* Durch Auskochen des Kerns der Nüsse von *Cocos nucifera* erhalten.

Cocustalg.

Weiss, von Salbenconsistenz, milde schmeckend, schmilzt bei 20° C. und wird leicht ranzig. Enthält vorzugsweise Cocinsäure- und Oelsäure-

412 Mehratomige Alkohol- u. ihnen correspondirende Säureradicalglycerid. Dient zur Bereitung von Toilettenseifen. Auch Kerzen hat man daraus verfertigt.

Zu den festen vegetabilischen Fetten gehören ferner noch die Gälambutter (von *Bassia butyracea*), die Carapabutter (von *Carapa Guianensis*), der Pineytag (von *Vateria indica*) und das Kokkelskörneröl (von *Menispermum Cocculus*).

2. Flüssige vegetabilische Fette.

Fette Oele
des Pflanzenreichs.
Man theilt
sie in
nicht-trocknende
und trocken-
ende ein.

Fette Oele.

Man theilt sie ein in nichttrocknende und trockenende Oele.

Die Letzteren unterscheiden sich von den übrigen Oelen namentlich dadurch, dass sie in dünnen Lagen an der Luft zu einer festen zähen Masse eintrocknen, ihr spezifisches Gewicht ist etwas grösser als das der übrigen Oele, sie werden weniger leicht ranzig, und geben mit salpetriger Säure kein Elaïdin. Die in ihnen enthaltene Oelsäure scheint eine andere Zusammensetzung zu besitzen.

Nichttrock-
nende
Oele.
Baumöl.

Nichttrocknende Oele.

Baum- oder Olivenöl. *Oleum Olivarum*. Wird aus den fast reifen Früchten der *Olea europaea*, des namentlich im südlichen Europa gezeihenden Olivenbaums durch Auspressen gewonnen.

Farbloses bis blassgelbes Oel von feinem Geruch und Geschmack. Besteht vorzugsweise aus Oelsäure- und Palmitinsäureglycerid, von denen Letzteres sich in der Kälte abscheidet, wodurch das Oel fest wird. Dient als Nahrungsmittel, in der Pharmacie zur Bereitung mehrerer Präparate, in der Marseiller Seifenfabrikation und zum Färben mit Krappth in der Färberei. Auch als feines Schmiermittel findet es Anwendung.

Mandelöl.

Mandelöl. *Oleum amygdalarum dulcium*. Wird aus den Früchten von *Amygdalus communis*, sowohl den süßen wie den bitteren gewonnen.

Hellgelb, dünnflüssig, von sehr mildem Geschmack und wenig Geruch. Wird leicht ranzig. Es enthält beinahe nur Oelsäureglycerid. Wenn bittere Mandeln zu seiner Bereitung dienen, und die Presskuchen mit Wasser befeuchtet noch einmal in der Wärme ausgepresst werden, so können sich dem Oele geringe Mengen von blausäurehaltigem Bittermandelöl, welches sehr giftig ist, sich aber durch den Geruch zu erkennen gibt, beimischen. Das Mandelöl erstarrt erst bei -25° C. Es wird vorzugsweise zur Seifen- und Pomadenbereitung, und in der Pharmacie angewendet.

Rapsöl.

Raps- oder Räpsöl, durch Auspressen der Samen von *Brassica campestris* und *oleifera* gewonnen, ist hell und dünnflüssig, dient, um in Lampen gebrannt zu werden, und enthält vorzugsweise Oelsäureglycerid. Ein ähnliches Oel ist das Rübsen- oder Rüböl (*Huile de navette*) aus *Brassica rapa* und *napus*.

Zu den nichttrocknenden Oelen gehören auch:

Senfö! *Oleum sinapis*, aus *Sinapis nigra* und *alba*, Erdmandelöl, aus *Arachis hypogaea*, Haselnussöl aus den Nüssen von *Corylus avellana*, das Behenöl aus den Früchten von *Moringa oleifera*, das Farrnkrautwurzelöl, *Oleum Radicis Filicis Maris*, durch Ausziehen der Wurzeln von *Aspidium Filix Mas* mit Aether erhalten (ist ein Mittel gegen den Bandwurm), das Anacardöl aus den Nüssen von *Anacardium occidentale*, u. a. m.

Trocknende Oele.

Trocknende Oele.

Die wichtigeren derselben sind:

Leinöl, *Oleum Lini*, durch Auspressen der Samen von *Linum usitatissimum* erhalten. Leinöl.

Gelbes, ziemlich dickflüssiges, auch bei sehr niederer Temperatur flüssig bleibendes Oel, ausser Oleinsäure-Glycerid noch Palmitinsäure-Glycerid enthaltend. Trocknet an der Luft ziemlich rasch ein und verdickt sich. Dient zur Bereitung des Leinölfirnisses, der Buchdruckerschwärze und des Glaserkittes.

Die Leinölfirnisse erhält man durch Kochen von Leinöl mit Bleiglätte und basisch essigsäurem Bleioxyd; oder indem man es unter öfterem Schütteln längere Zeit mit diesen Ingredientien zusammenstellt. Zur Bereitung der Buchdruckerschwärze erhitzt man das Leinöl, bis es unter Zersetzung siedet, zündet es hierauf an und lässt es fortbrennen, bis es eine zähe Consistenz angenommen hat. Leinölfirnis.

Den Glaserkitt bereitet man durch Mischen von Leinöl mit Kreide.

Hanfö! *Oleum Cannabis*, wird besonders in Russland aus den Samen von *Cannabis sativa* gewonnen. Anfangs grünliches, später gelb werdendes Oel von scharfem Geruch aber mildem Geschmack, welches zur Bereitung der Schmierseife, *Sapo viridis*, ein Mittel gegen die Krätze, dient. Hanfö!.

Mohnöl, *Oleum Papaveris*, durch Auspressen der Samen von *Papaver somniferum* erhalten. Mohnöl.

Blassgelb, dünnflüssig und wohlschmeckend. Wird in der Pharmacie angewendet.

Nussöl, *Oleum Nucum Juglandium*, durch Pressen der Nüsse von *Juglans regia* dargestellt. Hellgelbes Oel von mildem Geruch und Geschmack, sehr leicht trocknend, und daher zur Oelfarbenbereitung verwendet. Nussöl.

Crotonöl, *Oleum Crotonis*, durch heisses Auspressen der Samen von *Croton Tiglium* dargestellt. Crotonöl.

Bräunlichgelbes dickliches Oel von anfangs öligem, dann brennend scharfem, lange anhaltendem Geschmack. Enthält ausser Glyceriden

414 Mehratomige Alkohol- u. ihnen correspondirende Säureradicalen

auch eine flüchtige Säure, die Crotonsäure, von der der Geschmack und die heftig abführende Wirkung des Oeles herrührt. Wird als Abführmittel gebraucht.

Ricinusöl. Ricinusöl, *Oleum Ricini*, durch Pressen der Samen von *Ricinus communis* gewonnen.

Dickflüssiges, klares, schwach gelbliches oder farbloses Oel, ohne Geruch und von scharfem Geschmack, löst sich nicht nur in Aether, sondern auch in Alkohol leicht auf. Wirkt ebenfalls abführend und wird in der Medicin gebraucht. Es enthält neben Oleinsäureglycerid Ricinölsäureglycerid. Liefert viele interessante Zersetzungsproducte, beim Erhitzen mit Kalilauge Caprylaldehyd, mit Ammoniak geschüttelt Ricinolamid, bei der trockenen Destillation Oenanthylaldehyd, bei der Oxydation durch Salpetersäure Oenanthylsäure.

Zu den trocknenden Oelen zählen ferner noch:

Pinhönöl (Samen von *Jatropha multifida*), Springkörneröl (aus den Samen von *Euphorbia Lathyris*), Madiaöl (Samen von *Madia sativa*), Kürbiskernöl (Samen von *Cucurbita Pepo*) u. a. m.

B. Thierfette.

I. Feste thierische Fette.

Rindstalg. Rindstalg, Unschlitt, *Sevum bovinum*, durch Auslassen des namentlich in der Bauchhöhle des Rindviehes angesammelten Fettes gewonnen.

Seine Eigenschaften und Anwendungen sind bekannt. Es schmilzt bei 37° C. und besteht zu etwa $\frac{3}{4}$ aus Stearinsäure- und Palmitinsäureglycerid, der Rest ist Oelsäureglycerid.

Hammels-
talg. Hammelstalg, *Sevum ovillum*, dem vorigen ganz ähnlich in jeder Beziehung, aber mehr Stearinsäureglycerid enthaltend.

Schweine-
schmalz. Schweineschmalz, *Axungia Porci*, dasselbe wird mit Wasser aus dem Schweinefett ausgeschmolzen. Enthält fast nur Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid. Wird zur Salbenbereitung verwendet.

Menschen-
fett. Menschenfett, dem Schweineschmalz ähnlich, nur noch weicher, schmilzt bei 25° C. Enthält Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid.

Gänsefett. Gänsefett, ist dem Menschenfett sehr ähnlich, und enthält dieselben Glyceride.

Kammfett. Kammfett, Fett von den Halstheilen des Pferdes, gelb, fester als Schweineschmalz, schmilzt erst bei 60° C., und enthält Stearinsäure- und Oelsäureglycerid.

Butter. Butter, Kuhbutter. *Butyrum*. Bestandtheil der Kuhmilch. Wird bekanntlich durch das sogenannte Buttern aus dem Rahm, den Fette

oder Milchkügelchen, die sich beim Stehen der Milch auf ihrer Oberfläche als dicklichgelbe Schicht abscheiden, gewonnen. So wie die Butter in den Haushaltungen verbraucht wird, enthält sie noch etwa $\frac{1}{6}$ ihres Gewichtes an Buttermilch, Milch und Milchkügelchen, wovon man sie durch Ausschmelzen befreit. Das Butterfett soll Myristinsäure-, Palmitinsäure-, Stearinsäure-, Capronsäure-, Caprinsäure-, Caprylsäure- und Buttersäureglycerid enthalten. Die Butter der Milch anderer Säugethiere und der Frauen verhält sich ähnlich.

2. Flüssige thierische Fette.

Eieröl. *Oleum ovorum*. Im Eidotter enthalten. Hochgelbes, dickflüssiges, leicht ranzig werdendes Oel. Enthält unter Anderem Glycerinphosphorsäure. Eieröl.

Klauenfett. *Axungia pedum Tauri*. Wird aus frischen Ochsen- und Hammelfüssen erhalten. Ein viel Oelsäure- und wenig Stearinsäureglycerid enthaltendes Oel, welches nicht leicht ranzig wird und sich auch nicht leicht verdickt. Es ist hellgelb und dünnflüssig, und wird als Schmiere für Uhren- und feine Maschinentheile benutzt. Klauenfett.

Fischthran. Dieses Oel wird durch Ausschmelzen aus dem Fette der grossen Seethiere, Walfische, Seehunde, Robben u. s. w. gewonnen. Es ist meist gemengt und enthält unter anderen Glyceriden Valeriansäureglycerid, von dem sein übler Geruch herzurühren scheint. Es wird zur Bereitung der grünen oder schwarzen Seife, und als Schmiermittel in der Loh- und Weissgerberei angewendet. Fischthran.

Leberthran. *Oleum jecoris Aselli*. Dieses in neuerer Zeit als Arzneimittel sehr vielfach angewendete thierische Oel wird aus den Lebern verschiedener Gadusarten (*Gadus Callarias*, *Gadus Carbonarius*, *Gadus Palladius*, *Gadus Morrhu*, auch wohl aus Rajaarten) hauptsächlich in Norwegen bereitet, der weisse, durch freiwilliges Ausfliessen des Oeles aus den auf einander gehäuften Fischlebern, die braunen Sorten durch künstliches Auspressen und Auskochen. Hell- bis röthlichgelbes, dickliches Oel von fischthranartigem Geruch und mildem Geschmack. Enthält hauptsächlich Oelsäureglycerid, ausserdem andere Glyceride zum Theil flüchtiger Fettsäuren, Gallenbestandtheile und sehr geringe Mengen von Brom und Jod. Auch phosphorsaurer Kalk ist darin enthalten. Der Jodgehalt unverfälschten Oeles übersteigt kaum 0,05 Proc.

Wichtigere Zersetzungen der Fette.

Seifen und Pflaster.

Die Glyceride mit Alkalien oder anderen basischen Oxyden in der Wärme behandelt, werden, wie schon S. 405 näher auseinandergesetzt

wurde, in ganz analoger Weise zersetzt, wie die zusammengesetzten Aetherarten; die Säure des Glycerids verbindet sich nämlich mit der zur Zersetzung angewandten Basis zu einem Salze, während das Hydratwasser der Basis an das Glyceryloxyd tritt und damit Glycerin bildet. So gibt Palmitin und Kali palmitinsaures Kali und Glycerin, Stearin und Natron stearinsaures Natron und Glycerin, Olein und Bleioxyd ölsaures Bleioxyd und Glycerin u. s. w.

Da nun die Fette Gemenge verschiedener Glyceride sind, so kann ihre Zersetzung mit Basen keine anderen Producte liefern, wie Glycerin einerseits, und Salzgemenge der verschiedenen in den Fetten enthaltenen Säuren. Wenn wir Binstalg, der aus Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid besteht, mit Natronlauge kochen, so erhalten wir Glycerin einerseits und anderseits ein Gemenge von stearinsäurem, palmitinsäurem und ölsaurem Natron.

Beim Kochen der Fette mit Kali- oder Natronlauge findet stets eine solche Zersetzung statt. Die Fette lösen sich dabei auf, und es ist nun in der Lösung kein unzersetztes Fett mehr enthalten, sondern Glycerin und die Kali- oder Natronsalze der in den Fetten enthaltenen Säuren.

Die Zersetzung der Fette durch caustische Alkalien nennt man ihre **Verseifung**.

Die gewöhnlichen Seifen aber sind Gemenge der Kali- oder Natronsalze der in den verseiften Fetten enthaltenen Säuren.

Wendet man zur Zersetzung der Fette statt caustischer Alkalien Bleioxyd an, kocht man sie mit Bleioxyd und Wasser, so erhält man Glycerin einerseits und ein Gemenge von Bleioxydsalzen der in den Fetten enthaltenen Säuren, welches etwas unzersetztes Fett enthält und in der Wärme weich und knetbar ist. Derartige Gemenge nennt man **Pflaster (Emplastrum)**.

Je nach der Anwendung von Kali und Natron zur Verseifung der Fette unterscheidet man Kali- und Natron- oder Sodaseifen, je nach ihrer Consistenz harte und weiche, Kern- und Schmierseifen.

Die Natronseifen oder Kernseifen sind im Allgemeinen härter als die Kaliseifen oder Schmierseifen; die Seifen sind ferner in der Regel um so weicher, je mehr ölsaure, und um so härter, je mehr stearinsäure Alkalien sie enthalten.

Die Natronseifen, die durch Aussalzen (s. unten) erhalten werden, die sogenannten Kernseifen, enthalten neben den fettsauren Natronsalzen nur noch Wasser, dessen Menge sehr wechselt. Die Kali- oder Schmierseifen dagegen enthalten ausser den Kalisalzen auch noch Glycerin und überschüssiges Kali beigemengt.

Man bereitet die Seifen, indem man die Fette mit verdünnter Kali- oder Natronlauge kocht, bis vollständige Zersetzung und vollständige Lösung eingetreten ist, und nun die Lösung, wenn Kali angewendet wurde, eindampft, wobei als Rückstand die sogenannte Schmierseife erhalten wird, oder indem man aus der Lösung der Seife durch Zusatz von

Versel-
fung ist
Zer-
setzung
der Fette
durch Al-
kalien.

Seifen sind
Gemenge
von Kali-
oder Na-
tronsalzen
der fetten
Säuren.
Pflaster,
Gemenge
von Blei-
oxydsal-
zen der
fetten
Säuren.

Kali- und
Natron-
seifen.

Harte und
weiche,
Kern- und
Schmier-
seifen.

Bereitung
der Seife.

Kochsalz ausscheidet. Hatte man Kalilauge zur Verseifung angewendet, so wird durch das Aussalzen: den Zusatz von Kochsalz, eine Umsetzung der Kaliseife in Natronseife und Chlorkalium bewirkt.

In den südeuropäischen Ländern (Marseille, Hauptsitz der französischen Seifenfabrikation) benutzt man zur Seifenfabrikation gewöhnlich die geringeren Sorten des Olivenöls und Natronlauge, in den übrigen Ländern thierische Fette, Palmöl, Cocosnussöl und häufig Kalilauge.

Die allgemeinen Eigenschaften der Seifen sind folgende: Wenn nicht absichtlich gefärbt, sind die Seifen weiss oder grauweiss, in dünnen Scheiben durchscheinend, sie werden an der Luft nicht feucht, fühlen sich eigenthümlich fettig an und lösen sich in Alkohol und Wasser vollkommen auf, damit schäumende Lösungen bildend. Durch viel Wasser werden sie in saure sich niederschlagende Salze, und gelöst bleibendes freies Alkali zerlegt. Kochsalz und andere lösliche Salze der Alkalien scheiden die Seifen aus ihren Lösungen wieder aus (Aussalzen). Durch Bittererdesalze, Kalksalze oder hartes Wasser (solches, welches viel Kalksalze enthält) entstehen in den Seifenlösungen weisse Niederschläge: Verbindungen der Kalk- oder der Bittererde mit den fetten Säuren, und darauf gründet sich die in den Haushaltungen wohlbekannt Thatsache, dass sich hartes Wasser zum Waschen nicht eignet. Die Wirkung der Seife beim Waschen beruht auf der Zersetzung der Seifen durch Wasser, indem das dabei freiwerdende Alkali die Unreinigkeiten leicht wegnimmt, und andererseits die sich abscheidenden sauren fettsauren Salze Fett aufzunehmen vermögen.

Allgemeine Eigenschaften der Seifen.

Die gewöhnlichsten Arten der Seifen sind folgende:

Arten der Seifen.
Hausseife.

Gewöhnliche harte Talg- oder Hausseife. Wird durch Verseifen von Rindstalg mit Kalilauge, Aussalzen mit Kochsalz und Formen erhalten.

Baumölseife (Marseiller, venetianische Seife). Man verwendet dazu Baum- oder Olivenöl, zu welchem man gewöhnlich etwas Mohnöl setzt, und Natron.

Baumölseife.

Cocosnussölsodaseife. Aus Cocosnussöl und Talg mit starker Natronlauge dargestellt. Diese Seife enthält Glycerin und freies Alkali.

Cocosnussölsodaseife.

Palmölseife. Aehnlich wie die vorige. Aus Palmöl unter Zusatz von etwas Harz (Colophonium) mittelst Natronlauge gewonnen.

Palmölseife.

Schmierseifen. Gallertartige, aus der Luft Wasser anziehende Seifen, die durch Kochen von Hanföl, Rüböl, Leinöl und Mohnöl mit Kalilauge dargestellt werden. Sie bestehen im Wesentlichen aus ölsaurem Kali mit beigemengtem Kali und Glycerin.

Schmierseifen.

Die medicinisch angewandten Seifen sind:

Medicinische Seife. *Sapo medicatus*. Aus Natronlauge und Olivenöl und Aussalzen mit Kochsalz dargestellt. Vorzugsweise aus ölsaurem Natron bestehend.

Medicinische Seife

Guajakseife. *Sapo Guajacinus*. Durch Abdampfen einer alkoholischen Lösung von medicinischer Seife und Guajakharz dargestellt. Dunkelgrünlichbraune spröde Masse.

Jalapenseife. *Sapo jalapinus*. Aus Jalapenharz wie die obige bereitet.

Grüne Schmierseife. *Sapo viridis*. Aus Hanföl und Kalilauge bereitet. Wird als Mittel gegen die Krätzmilbe angewandt.

Opodeldoc. Der sogenannte *Balsamum Opodeldoc*, *Linimentum saponato-camporatum*, ist eine mit Campher, Rosmarinöl und Ammoniak versetzte alkoholische Seifenlösung.

Linimentum volatile. Das *Linimentum volatile* oder *ammoniatum*, durch Zusammenschütteln von Ammoniakliquor und Olivenöl erhalten, ist keine eigentliche Seife.

Die feinen Toilettenseifen erhalten gewöhnlich färbende und wohlriechende Zusätze (ätherische Oele).

Unter Pflastern versteht man im Allgemeinen die Bleioxydsalze der in den Fetten enthaltenen fetten Säuren, doch werden einerseits die Verbindungen dieser Säuren mit anderen schweren Metalloxyden, welche man erhält, wenn man Seifenlösungen mit Metalllösungen fällt, ebenfalls Pflaster genannt, und andererseits gibt es pharmaceutische Präparate, die den Namen Pflaster, *Emplastra*, führen, ohne es im erörterten chemischen Sinne zu sein.

Bleiglättepflaster. Der Hauptbestandtheil sehr vieler officineller Pflaster ist das Bleiglättepflaster: *Emplastrum Lithargyri simplex*, welches man durch Kochen von Olivenöl und Wasser mit Bleiglätte bereitet, und daher in der That ein Pflaster auch im chemischen Sinne darstellt; dagegen sind das englische Pflaster, das Cantharidenpflaster, das Seifenpflaster u. a. Gemenge von Wachs, Harz und anderen heilkräftigen Stoffen.

Veränderungen der Fette an der Luft.

Ranzigwerden der Fette.

Ranzigwerden der Fette. An der Luft nehmen die Fette allmählich Sauerstoff auf, und erhalten dadurch einen unangenehmen (ranzigen) Geruch und kratzenden Geschmack. Diese Oxydation beginnt sehr bald, geht aber anfangs ziemlich langsam, später aber rascher vor sich, und es nehmen die Fette dadurch deutlich saure Reaction an. Durch die Gegenwart von Eiweissen, Schleim und anderen fremdartigen Materien, die sie aus den Substanzen, woraus sie erhalten werden, aufgenommen haben, wird die ranzige Zersetzung der Fette erfahrungsgemäss beschleunigt, ohne dass es entscheidend wäre, ob diese Materien nur als Sauerstoff-Ueberträger, oder als Fermente wirken. Die Zersetzung der Fette selbst, welche man Ranzigwerden nennt, ist überhaupt noch nicht genau studirt, man weiss nur

dass dabei Glycerin frei wird, welches selbst weitere Zersetzungen erleidet, und dass aus den dabei freiwerdenden Fettsäuren, namentlich der Oelsäure, durch Oxydation sich mannigfache flüchtige Säuren der Gruppe C_nH_nO₄ bilden. Wenn Oele der Luft in sehr vertheiltem Zustande dargeboten werden, so kann die Sauerstoffaufnahme so rasch stattfinden, dass die Temperatur sich bis zur Entzündung steigert.

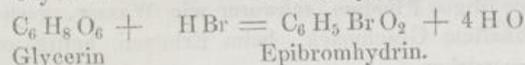
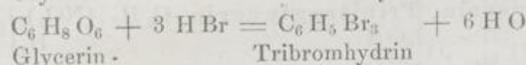
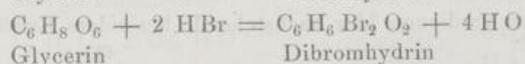
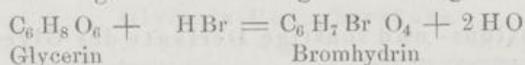
Durch Schütteln der Fette mit heissem Wasser, in welchem etwas Magnesiahydrat suspendirt ist, kann man ihnen den ranzigen Zustand wieder benehmen.

Glycerin und Wasserstoffsäuren.

Das Glycerin verbindet sich mit Wasserstoffsäuren unter Abscheidung von 2, 4 und 6 Aeq. Wasser. Diese Verbindungen sind theils als die Haloide des Glyceryls, theils als Oxychlorüre, -bromüre und -jodüre aufzufassen.

Glycerin und Wasserstoffsäuren.

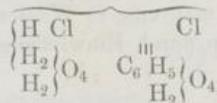
Ihre Entstehung versinnlichen folgende Formelgleichungen:



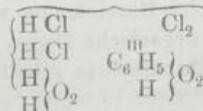
Wenngleich ihre Bildung der der Glyceride analog erscheint, so lassen sie sich doch nur schwierig systematisch auffassen. Am einfachsten lassen sie sich noch typisch mit der Zugrundelegung der gemischten Typen deuten.

Deutung der Verbindungen des Glycerins durch typische Formeln von gemischten Typen abgeleitet.

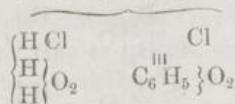
Wir führen die wichtigeren derselben mit ihren typischen Formeln und zur Erläuterung mit beigesetztem Typus auf:



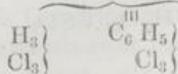
Typus Chlorhydrin
(Glycerioxyhydrochlorür)



Typus Dichlorhydrin
(Glycerioxyhydrochlorid)



Typus Epichlorhydrin
(Glycerioxychlorid)



Typus Trichlorhydrin
(Glycerylechlorid)

420 Mehratomige Alkohol- u. ihnen correspondirende Säureradiale.

Aehnliche Verbindungen geben Jod- und Bromwasserstoffsäure mit Glycerin.

Chlorhydrin.

Chlorhydrin oder Glyceryloxyhydrochlorür $C_6H_7ClO_4$ erhält man durch längeres Erhitzen des mit Salzsäuregas gesättigten Glycerins, Neutralisation mit kohlenurem Kali und Ausziehen mit Aether. Neutrale, bei $227^\circ C.$ siedende, in Wasser lösliche Flüssigkeit.

Dichlorhydrin.

Dichlorhydrin oder Glyceryloxyhydrochlorid $C_6H_6Cl_2O_2$ bildet sich, wenn eine Lösung von Glycerin in rauchender Salzsäure längere Zeit auf $100^\circ C.$ erhitzt wird, ferner bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Glycerin. Oelartige bei $178^\circ C.$ siedende Flüssigkeit.

Epichlorhydrin.

Epichlorhydrin oder Glyceryloxychlorid $C_6H_5ClO_2$ entsteht bei längerem Erhitzen einer Lösung von Dichlorhydrin in rauchender Salzsäure; man sättigt mit kohlenurem Kali und destillirt, wobei das Epichlorhydrin zuerst übergeht. Oelartige bei 120° bis $130^\circ C.$ siedende Flüssigkeit.

Die Brom- und Jodverbindungen zeigen ähnliche Eigenschaften, und werden auf analoge Weise dargestellt.

Substitutions- und sonstige Derivate des Glycerins.

Von diesen verdienen hier nachstehende besonders Erwähnung:

Nitroglycerin.

Nitroglycerin, Trinitroglycerin $C_6H_2 \cdot \overset{|||}{(NO_3)_3} \{O_6$

Blassgelbes öliges Fluidum, schwerer wie Wasser, geruchlos, von süßem gewürzhaftem Geschmack, beim Erhitzen heftig explodirend. Scheint giftig zu wirken.

Wird durch Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Glycerin erhalten.

Das Nitroglycerin zersetzt sich nach einiger Zeit von selbst unter Bildung von Oxalsäure und Glycerinsäure.

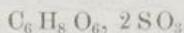
Glyceramin.

Glyceramin $C_6H_9NO_4$.

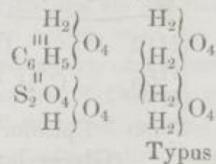
Unter dieser Bezeichnung versteht man eine in Wasser und Aether leicht lösliche organische Basis, die man durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Dibromhydrin erhält.

Glycerin-Schwefelsäure.

Nach der Radicaltheorie:

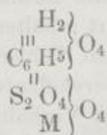


Nach der Typentheorie:



Farblose und geruchlose sehr saure Flüssigkeit, sehr leicht, schon im Vacuo in Schwefelsäure und Glycerin zerfallend. Die wässrige Säure zersetzt die kohlen-sauren Salze. Glycerin-Schwefelsäure.

Mit Basen bildet die Glycerinschwefelsäure die glycerinschwefelsauren Salze. Ihre allgemeine Formel scheint

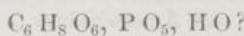


und die Säure demnach einbasisch zu sein. Die Salze sind alle in Wasser leicht löslich und werden sehr leicht zersetzt. Das Kalksalz stellt farblose, bitter schmeckende Nadeln dar.

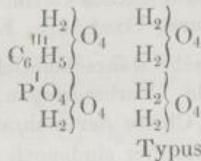
Man erhält die Glycerin-Schwefelsäure durch Vermischen von Glycerin mit concentrirter Schwefelsäure. Man verdünnt mit Wasser, und sättigt mit kohlen-saurem Kalk, wodurch man den glycerinschwefelsauren Kalk erhält, der durch Oxalsäure zerlegt wird.

Glycerin-Phosphorsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



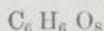
Zähe Masse von sehr saurem Geschmack. Zerfällt in gelinder Wärme in Glycerin und Phosphorsäure. Die Säure ist zweibasisch, und bildet krystallisirbare Salze. Glycerin-Phosphorsäure.

Das Kalksalz fällt aus der kaltgesättigten wässrigen Lösung beim Kochen in perlmutterglänzenden Blättchen heraus. Wird durch Einwirkung von glasiger Phosphorsäure auf Glycerin erhalten.

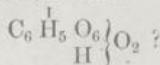
Diese Säure soll im Eigelb und Gehirn vorkommen.

Glycerinsäure.

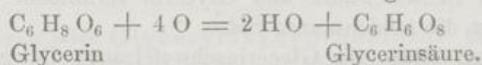
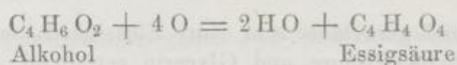
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Diese neuerlichst durch Oxydation des Glycerins mittelst Salpetersäure erhaltene, wie es scheint, einbasische Säure, steht zum Glycerin in einem einfachen Verhältniss. Sie entsteht daraus, wie die Essigsäure aus dem Alkohol, durch Verlust von 2 H, welche als Wasser austreten, und durch Eintritt von 2 O. Glycerinsäure.



Die Glycerinsäure stellt eine farblose syrupdicke Flüssigkeit dar, welche bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Sie schmeckt und reagirt stark sauer, zersetzt kohlen-saure Salze unter Aufbrausen, löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung auf, und mischt sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen. Bis auf 140°C. erhitzt wird sie in eine bräunliche gummiähnliche Masse verwandelt. Stärker erhitzt, stösst sie saure Dämpfe aus, und brennt mit russender Flamme.

Das Kalksalz $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{Ca} \end{smallmatrix}\right. + 2\text{aq.}$ Bildet kleine, weisse, concentrisch gruppirte Krystalle, löslich in Wasser, leichter in heissem wie in kaltem, aber unlöslich in Alkohol und Aether.

Bildung und Zersetzungen.

Die Glycerinsäure wird neben Oxalsäure als Oxydationsproduct des Glycerins durch Salpetersäure erhalten. Ausserdem entsteht sie aber bei der freiwilligen Zersetzung des Nitroglycerins, und wahrscheinlich auch bei der Oxydation des Glycerins durch Platinmohr.

Kalihydrat zersetzt beim Erhitzen die Glycerinsäure unter Bildung von Milchsäure, Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure.

Mannit, Kohlehydrate und Glucoside gehören wahrscheinlich auch in die Classe der mehratomigen Alkohole.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Mannit, die Kohlehydrate und die Glucoside, Verbindungen, die wir erst weiter unten kennen lernen werden, zur Classe der mehratomigen Alkohole gehören. Allein unsere Kenntnisse darüber sind noch zu mangelhaft, um diese Substanzen schon jetzt ins System einreihen zu können.