

Fünfter Abschnitt.

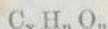
Organische Verbindungen ohne nachgewiesene
Radicale.

Erste Gruppe.

K o h l e h y d r a t e.

Allgemei-
ner Cha-
rakter.

Allgemeiner Charakter. Man versteht unter der Bezeichnung Kohlehydrate eine Reihe aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Verbindungen, welche alle O und H zu gleichen Aequivalenten enthalten, und deren allgemeine Formel daher



ist. Sie sind alle indifferent, d. h. besitzen weder den Charakter von Säuren, noch den von Basen, sie sind nichtflüchtig, fest, und zwar theils krystallisirt, theils histologisch organisirt, theils endlich amorph. Bei der trockenen Destillation geben sie saure Producte, und als Endproduct der Zersetzung durch oxydirende Agentien Oxalsäure. Salpetersäure führt sie in Zucker- oder auch wohl Schleimsäure, schliesslich aber in Oxalsäure über, und gibt als Monohydrat angewandt mit Einigen Nitroverbindungen. Verdünnte Säuren führen die meisten in Traubenzucker über.

Die Kohlehydrate leiten sich vom Typus Wasser: multiple Form, ab, und gehören vielleicht in die Classe mehratomiger Alkohole und Aldehyde.

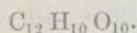
Die Kohlehydrate sind in den pflanzlichen Organismen sehr verbreitet, einige kommen aber auch im Thierorganismus vor. Nur wenige sind künstlich darstellbar. Ihre chemische Constitution ist noch nicht genügend erforscht, um sie in das System einreihen zu können; ihre Radicale sind unbekannt, Jedenfalls müssen sie vom Typus Wasser: höherer Alkohole und Aldehyde.

Die bis nun bekannten Kohlehydrate sind folgende:

Di
gestellt
noch d
diente.
In
löslich
fetten
kalien.
oxyd-
Salzsäu
felsäure
Zusatz
Stärken
halten
haltend
felsäure
ben bla
lose in
längere
monohy
geht si
Bei den
säure u
V
vielleic
Pflanze
verbrei
findet
(Ascidie
lose hä
ten inc
abgelag
häsions
D
len, bes
durch I
lösliche
Substan

C e l l u l o s e.

Syn. Pflanzenzellstoff.



Die reine Cellulose besitzt je nach dem Material, aus dem sie dargestellt wurde, ein abweichendes äusseres Aussehen, und zeigt häufig noch die Form des pflanzlichen Gewebes, welches zu ihrer Bereitung diente. Cellulose.
Eigen-
schaften.

Im Allgemeinen ist sie weiss, geschmack- und geruchlos, und unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln: in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, in verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien. Dagegen löst sie sich in basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak zu einer klaren blauen etwas klebrigen Flüssigkeit auf. Salzsäure aber fällt sie wieder aus dieser Lösung. In concentrirter Schwefelsäure quillt sie anfangs auf, löst sich aber dann vollständig, und auf Zusatz von Wasser scheiden sich weisse Flocken aus, die ähnlich wie Stärkemehl durch Jod blau gefärbt werden. Es beruht auf diesem Verhalten eine Reaction auf Cellulose: befeuchtet man nämlich Cellulosehaltende Gewebe mit Jodlösung, und setzt hierauf concentrirte Schwefelsäure zu, so färben sich die aus Cellulose bestehenden Theile derselben blau. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Cellulose in Traubenzucker verwandelt, durch schmelzendes Kalihydrat und längeres Kochen mit Salpetersäure in Oxalsäure. Durch Salpetersäuremonohydrat, oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure geht sie in eine Nitroverbindung: Pyroxylin (Schiessbaumwolle) über. Bei der trockenen Destillation gibt sie saure Producte, worunter Essigsäure und empyreumatische Oele (Kreosot u. a.) Wird
durch
Kochen
mit ver-
dünnter
Schwefel-
säure in
Trauben-
zucker
verwan-
delt.

Vorkommen. Die Cellulose ist der wesentliche Bestandtheil und vielleicht auch der einzige der Zellmembran der Pflanzen, und daher im Pflanzenreiche allgemein, und zwar bis zu den niedersten Gliedern herab verbreitet. Die Baumwolle ist fast reine Cellulose. Im Thierreiche findet sich die Cellulose als Bestandtheil des Mantels der Tunicaten (*Ascidiae* und *Thaliadae*). In den Pflanzen kommt übrigens die Cellulose häufig, so namentlich im Holz mit anderen Stoffen: den sogenannten incrustirenden Materien, verbunden vor, die theils in den Zellen abgelagert sind, theils die Wände derselben durchdringen, und die Cohäsionsverhältnisse der Cellulose in den verschiedenen Pflanzen bedingen. Vorkom-
men.

Darstellung. Die einfachste Methode, Cellulose rein darzustellen, besteht darin, dass man Leinwand, Baumwolle oder Hollundermark durch Behandlung mit den verschiedenen Auflösungsmitteln von allen löslichen Stoffen befreit. Man erreicht dies am besten, indem man die Substanz zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge auskocht, Darstel-
lung.

hierauf zur Zerstörung der färbenden Stoffe mit Chlorwasser behandelt, und nun noch so lange mit verdünnter Essigsäure, Alkohol, Aether und Wasser auszieht, als diese Lösungsmittel noch etwas aufnehmen.

Feines Filtrirpapier ist übrigens fast reine Cellulose.

Praktische Bemerkungen.

Die Cellulose ist der wesentliche Bestandtheil der aus pflanzlichen Stoffen gewebten Zeuge, des Hanfs, Flachses, der Baumwolle, ferner des Papiers. Bei der Verfertigung der Zeuge kommt es darauf an, die Cohäsion und faserige Beschaffenheit der Materialien möglichst zu erhalten, während die Papierfabrikation dieselbe möglichst vollständig zerstört. Die Papierbereitung beruht im Uebrigen auf der Darstellung einer ziemlich reinen Cellulose, insofern dabei chemische Verhältnisse in Betracht kommen.

Das Holz besteht aus Cellulose und sogenannten incrustirenden Materien, enthält aber überdies noch geringere und grössere Mengen von Gummi, Harzen, Albuminaten u. dgl. m. nebst Wasser und anorganischen Salzen, die beim Verbrennen des Holzes als Asche zurückbleiben.

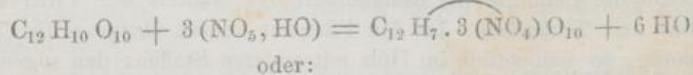
Auch die sogenannte Waldwolle, die aus den grünen völlig ausgewachsenen Nadeln von *Pinus sylvestris* bereitet wird, indem man dieselben in Wasser einer Art Gährung unterwirft, und hierauf damit eine Reihe mechanischer Operationen anstellt, besteht im Wesentlichen aus Cellulose.

Pyroxylin. Schiessbaumwolle $C_{12}H_7(NO_4)_3O_{10}$

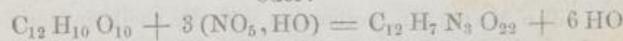
Schiessbaumwolle.

Man erhält diese Nitroverbindung, wie bereits oben erwähnt wurde, durch Einwirkung von Salpetersäure-Monohydrat oder eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Baumwolle. Ohne sich in der Säure zu lösen oder ihr äusseres Ansehen irgendwie zu ändern, verwandelt sich die Baumwolle in eine Nitroverbindung, die als Cellulose betrachtet werden kann, in der 3 Aeq. H durch 3 Aeq. NO_4 ersetzt sind.

Demnach ist die Formel der Schiessbaumwolle $C_{12}H_7 \cdot 3(NO_4)O_{10}$ und ihre Bildung wird durch die Formelgleichung



oder:



erläutert.

Die Schiessbaumwolle unterscheidet sich durch ihr Aussehen durch aus nicht von gewöhnlicher Baumwolle, dagegen ist sie aber in hohem Grade explosiv. Durch Schlag oder in höherer Temperatur verbrennt sie nämlich unter Verpuffung sehr rasch, und ohne Kohle zu hinterlassen. Aus diesem Grunde hat man die Schiessbaumwolle als Ersatzmittel des Schiesspulvers empfohlen. In der That hat die Schiessbaumwolle eine

viermal grössere Propulsivkraft als das Schiesspulver, allein dieser Vorzug wird aufgewogen durch gewisse Nachtheile. Ihre Bereitung im Grossen ist nämlich nicht ohne Gefahr, da sie zuweilen schon beim vorsichtigsten Trocknen explodirte, ausserdem zersetzt sie sich beim Aufbewahren, und greift die Gewehrläufe stark an. Wegen ihres momentanen Abbrennens endlich, und ihrer grossen Explosivkraft zerschmettert sie nicht selten die Gewehre. Man wendet sie aber mit Vortheil zum Felsensprengen an.

Die beim Verbrennen der Schiessbaumwolle auftretenden Gase sind Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff, Stickoxyd und wahrscheinlich noch andere. In feuchtem Zustande zersetzt sie sich allmählich. Durch reducirende Agentien: durch Essigsäure und metallisches Eisen, wird sie wieder in gewöhnliche Wolle verwandelt.

Die Schiessbaumwolle ist in Wasser und Weingeist unlöslich, und auch in einem Gemisch von Alkohol und Aether löst sie sich nicht immer auf. Nach einer gewissen Methode aber dargestellt, löst sie sich in einem Gemisch von Alkohol und Aether zu einer klebrigen, etwas opalisirenden dicken Flüssigkeit auf, die das sogenannte Collodium darstellt. Dieses auf eine Fläche aufgestrichen, lässt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine feine aber feste, vollkommen durchsichtige und für Wasser vollkommen undurchdringliche Haut zurück.

Die Auflösung der Schiesswolle in einem Gemisch von Alkohol und Aether führt den Namen Collodium.

Hierauf beruht die Anwendung des Collodiums in der Chirurgie als Verband- und Klebmittel, und in der Photographie, in der es sehr wichtig geworden ist. Auch zur Darstellung des elektrischen Papiers wird es benutzt.

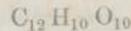
Darstellung. Es sind viele Vorschriften zur Bereitung der Schiessbaumwolle angegeben. Die gewöhnlichsten Methoden sind folgende: man taucht gereinigte, mit kohlen-saures Natron haltendem Wasser gewaschene Baumwolle in ein Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure ein, lässt sie einige Minuten lang darin, wirft sie hierauf in viel Wasser, wäscht sie vollständig aus, und trocknet sie bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur. Oder man bringt 1 Thl. gereinigte Baumwolle in ein noch warmes Gemisch von 20 Thln. Salpeter und 31 Thln. concentrirter Schwefelsäure, lässt mindestens 24 Stunden einwirken und behandelt dann die Wolle wie oben. Die so dargestellte Schiesswolle ist zur Collodiumbereitung geeignet.

Unter gewissen, nicht näher gekannten Verhältnissen scheint sich durch Einwirkung von Salpetersäuremonohydrat auf Baumwolle eine der Schiesswolle in ihren Wirkungen ähnliche Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{12}H_8(NO_4)_2O_{10}$ zu bilden, demnach Binitrocellulose, während die Schiesswolle Trinitrocellulose ist.

Auch aus anderen Arten von Cellulose erhält man der Schiesswolle ähnliche explodirende Verbindungen.

A m y l u m.

Syn. Stärke, Stärkemehl.



Amylum

Dieses der Cellulose isomere histologisch organisirte Kohlehydrat stellt ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches unter dem Mikroskop untersucht aus 0,185 — 0,082 Mm. im Durchmesser haltenden ovalen, runden, länglichen, farblosen Körnchen besteht, die sich durch concentrisch geschichteten Bau und starkes Lichtbrechungsvermögen charakterisiren. Die concentrischen Schichten derselben werden besonders deutlich, wenn man die Stärke bis auf 200° C. erwärmt und hierauf mit Wasser befeuchtet.

Das Amylum ist in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether unlöslich. Wird es mit Wasser von 72° C. behandelt, so quillt es auf, und verwandelt sich in jene klebrige Masse, die man Kleister nennt. Diese Veränderung: die Kleisterbildung, ist aber keine eigentliche Lösung, sondern nur ein sehr bedeutendes Aufquellen. Denn lässt man das Wasser gefrieren, so scheidet sich die Stärke wieder in feinen Häutchen ab. Verdünnte Säuren führen in der Kälte die Stärke noch rascher in Kleister über. In der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, geht das Amylum zuerst in Dextrin und dann in Traubenzucker über.

Diese Umwandlung benutzt man zur Darstellung des Traubenzuckers im Grossen. Salpetersäure löst in der Kälte das Amylum auf, und aus dieser Lösung wird durch Wasser eine explosive Nitroverbindung: das Xyloidin gefällt. Beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt ferner die Stärke gegen Jod und Brom. Durch Jod wird sie nämlich schön dunkelblau gefärbt, und man kann durch dieses Verhalten mittelst Stärkekleister noch sehr geringe Mengen von freiem Jod nachweisen. Die blaue Färbung, welche die Amylumkörnchen von Jod erhalten, scheint übrigens nicht von einer chemischen Verbindung herzuführen; beim Kochen verschwindet die blaue Färbung, kommt aber beim Erkalten wieder zum Vorschein. Brom färbt die Stärke schön orange-gelb, was ebenfalls als Reagens auf Brom benutzt wird.

Bis auf 160 — 200° C. vorsichtig erhitzt, verwandelt sich das Amylum in Dextrin, bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt, und liefert bei der trockenen Destillation dieselben Producte wie der Zucker. Erhitzt man es mit gespannten Wasserdämpfen, so geht es ebenfalls in Dextrin und dann in Traubenzucker über. Ein Zusatz von einer sehr kleinen Menge Schwefelsäure befördert diese Umwandlung.

Von grosser Wichtigkeit ist das Verhalten der Stärke gegen gewisse

geht durch verdünnte Schwefelsäure in Dextrin und Traubenzucker über.

Beim Erhitzen auf 160° C. bildet sich aus der Stärke Dextrin.

Ferme
sich
das D
vorgä
in De
ment
Stärke
speich
beim Z
studirt
I
fert da
D
von M
I
Amylu
V
des Pf
in alle
Bäume
gumin
Knolle
I
toffeln

Stärke
zen is
trägt
0,002
A
Hande
aus d
zelsto

Fermente. Bei dem Keimen der Gerste und anderer Cerealien entwickelt sich ein stickstoffhaltiger, jedoch noch nicht rein dargestellter Körper: das Diastas, welcher die Fähigkeit besitzt, unter den für Gährungsvorgänge überhaupt erforderlichen Bedingungen grosse Quantitäten Stärke in Dextrin und Traubenzucker zu verwandeln, welcher sonach ein Ferment für Stärke darstellt. Aehnlich wie das Diastas wirkt aber auf Stärke der Speichel, und ausserdem noch andere thierische Stoffe, Bauchspeichel, Blutserum, Galle u. a. m. Concentrirte Schwefelsäure bildet beim Zusammenreiben mit Stärke eine eigenthümliche, noch nicht näher studirte Säure.

Durch gewisse Fermente: Diastas, Speichel u. a., wird die Stärke ebenfalls in Zucker verwandelt.

Bei der Behandlung mit Chlor oder Braunstein und Salzsäure liefert das Amylum Chloral (vergl. S. 225).

Der Stärkekleister wird an der Luft allmählich sauer unter Bildung von Milchsäure.

In basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak löst sich das Amylum nicht.

Vorkommen. Das Amylum gehört zu den verbreitetsten Stoffen des Pflanzenreichs. Es ist stets in den Pflanzenzellen eingelagert, kommt in allen Pflanzen vor, und findet sich besonders reichlich im Mark der Bäume, im Perispermum und den Cotyledonen der Cerealien, den Leguminosen, den Kastanien, Eicheln, vielen Wurzeln, Zwiebeln und Knollen.

Vorkommen.

Das Stärkemehl ist daher auch ein Bestandtheil des Mehles, der Kartoffeln und vieler anderer pflanzlicher Nahrungsstoffe. So enthalten:

	Procent
Weizenmehl	57 — 67
Roggenmehl	54 — 61
Gerstenmehl	39 — 40
Hafer	27 — 40
Reis	85 — 86
Mais	65 — 66
Maismehl	77
Buchweizen	43 — 44
Bohnen	37
Erbsen	38
Linsen	39 — 40
Kartoffeln	23

Stärke. Die Grösse der Amylumkörnchen in den verschiedenen Pflanzen ist verschieden. Der Durchmesser der Kartoffelstärkekörnchen beträgt 0,185 Mm., jener der Amylumkörnchen von *Chenopodium guinea* 0,002 Mm.

Arrow-root. Unter diesem Namen kommt ein Stärkemehl in den Handel; und wird als Arznei- und Nahrungsmittel angewendet, welches aus der westindischen Pfeilwurzel: *Maranta arundinacea*, und dem Wurzelstock der *Tacca pinnatifida* dargestellt wird.

Arrow-root.

Sago. Das Sago genannte Stärkemehl wird aus dem Marke des Stammes gewisser Palmen und einiger Cycadeen, das Tapioca, im Wesentlichen ebenfalls Stärkemehl, aus *Jatropha Manihot* gewonnen.

Darstellung. Die Gewinnung der Stärke besteht häufig nur in einer mechanischen Abscheidung derselben. So gewinnt man die Kartoffelstärke, indem man die Kartoffeln, um die Pflanzenzellen, in denen die Stärke eingeschlossen ist, zu zerstören, auf einem Siebe zerreibt und sie hierauf so lange durch fließendes Wasser auswäscht, als dieses noch milchig abfließt. Aus dieser milchigen Flüssigkeit setzt sich bald die Stärke zu Boden und kann dann durch wiederholtes Abschlämmen von mechanischen Beimengungen befreit werden. Die Weizenstärke gewinnt man aus Weizenmehl auf ähnliche Weise, oder dadurch, dass man Weizenkörner in Wasser aufquellen lässt; sie hierauf zerdrückt, und die Masse durch Sauerteig in Gährung versetzt, wodurch unter Bildung von Milchsäure und Essigsäure der Kleber zerstört wird, während das Stärkemehl unangegriffen bleibt, und durch Schlämmen rein erhalten werden kann.

Das gewöhnliche, in den Handel kommende Stärkemehl ist Kartoffel- und Weizenstärkemehl.

Praktische Bemerkungen. Das Stärkemehl ist der Ausgangspunkt für die Gewinnung des Weingeistes und gewöhnlichen Branntweins für die Fabrikation des Bieres und für die Darstellung von Dextrin und künstlichem Traubenzucker.

Ueberführung der Stärke in Zucker durch den Maischprocess bei der Branntwein- und Bierfabrikation. Den gewöhnlichen Weingeist und Branntwein gewinnt man bekanntlich aus Kartoffeln und gewissen Cerealien. Diese aber enthalten nur Spuren von Zucker, wohl aber viel Stärke. Alkohol aber kann sich nur durch die Gährung des Zuckers bilden, denn die Stärke ist nicht der geistigen Gährung fähig. Aus diesem Grunde besteht die erste Hauptoperation bei der Branntweinfabrikation darin, die Stärke der Kartoffeln oder Cerealien in Traubenzucker zu verwandeln. Dies geschieht durch den sogenannten Maischprocess. Bereits weiter oben wurde erwähnt, dass sich beim Keimen der Samen der Cerealien ein Ferment entwickelt, welches grosse Mengen von Stärke in Zucker verwandeln kann. Dieses Ferment ist namentlich in gekeimter Gerste und allen jenen Cerealien enthalten, die zur Fabrikation des Weingeistes Anwendung finden. Bei der Fabrikation des Getreidebranntweins lässt man die Körner, nachdem sie in Wasser eingeweicht sind (Einquellen), keimen, bis die sich bildenden Keime eine gewisse Länge erlangt haben. Der Keimprocess wird hierauf unterbrochen und das gekeimte Getreide getrocknet, wodurch es in Malz verwandelt wird. Dieses, welches einerseits Stärkemehl und andererseits das Ferment *Diastas* enthält, wird nun gemaischt, d. h. vorher passend zerkleinert (geschrotet), mit Wasser von 60—70° C. behandelt, wodurch die Stärke in Zucker übergeführt wird. Die nun zuckerhaltige Flüssigkeit wird hierauf durch Bierhefe in geistige Gährung versetzt. Da die Kar-

toffel
toffel
gema
wird
in Z
Mais
wod
Dext
Kleb
Malz
unter
kühle
derer
dass
lich
müse
ist,
gröss
lung
geht
panc
fabril
tiren
wend
X.
Salpe
Wass
1800
Stärke
dam
der C
den C
Dahl
liches
v.

toffeln beim Keimen keine Diastase entwickeln, so werden sie zur Kartoffelbrauntweinfabrikation mit der nöthigen Menge Gerstenmalz eingemaischt.

Bei der Bierfabrikation ist das Material Gerstenmalz. Das Maischen wird so geleitet, dass ein Theil der Stärke nur in Dextrin und der andere in Zucker verwandelt wird, was dadurch geschieht, dass ein Theil der Maische nur bis auf etwa 70° C. erwärmt, ein anderer aber gekocht wird, wodurch man die Zuckerbildung hemmt. Bei diesem Verfahren kommen Dextrin und Zucker in Lösung, während gewisse andere Stoffe: Cellulose, Kleber, Pflanzenalbumin und unverändertes Stärkemehl, als sogenannter Malzteig sich abcheiden. Die Lösung (Bierwürze) wird hierauf unter Zusatz von Hopfen bis zu einem gewissen Grade eingekocht, abkühlen gelassen und geklärt, und dann durch Bierhefe bei möglichst niedriger Temperatur in geistige Gährung versetzt (vgl. S. 140).

In physiologischer Beziehung ist das Stärkemehl dadurch wichtig, dass es ein Bestandtheil vieler vegetabilischer Nahrungsmittel, so namentlich des Brodes, der Mehlspeisen, der Kartoffeln und vieler anderer Gemüse ist. Das Stärkemehl dieser Nahrungsstoffe kann, da es unlöslich ist, als solches nicht resorbiert werden, es wird aber im Organismus grösstentheils in Dextrin und Zucker verwandelt; diese Umwandlung beginnt schon in der Mundhöhle durch die Wirkung des Speichels, geht aber besonders energisch im Darmkanal durch die Einwirkung des pancreatischen und Darmsaftes vor sich.

In der Technik findet, abgesehen von der Bier- und Branntweinfabrikation, die Stärke auch noch zum Verdicken der Farben und Appreturen der Zeuge, und zur Darstellung von Dextrin und Traubenzucker Anwendung.

Physiologische Verhältnisse des Amylums als Nahrungsmittel.

Weitere technische Anwendungen der Stärke.

Xyloidin: $C_{12} \frac{H_9}{NO_4} O_{10}?$ Dieser durch Einwirkung von concentrirter

Salpetersäure auf Stärke sich bildende Nitrokörper ist weiss, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, explodirt durch Schlag, und verbrennt bei 180° C. mit Heftigkeit. Durch reducirende Agentien geht es wieder in Stärke über. Nach obiger Formel wäre es Nitramylon.

Dem Amylum sich in ihren Eigenschaften am meisten nähernde und damit isomere Kohlenhydrate sind:

Inulin.

Diese stärkemehlähnliche Substanz ist in den Wurzeln vieler Pflanzen der Ordnung *Compositae*, u. a. in *Inula Helenium*, *Helianthus tuberosus*, in den Cichorienwurzeln, besonders reichlich aber in den Wurzelknollen der Dahlien (Georginen) enthalten. Das Inulin ist ein der Stärke sehr ähnliches weisses Pulver, welches in kochendem Wasser ohne Kleisterbildung

Inulin.

löslich ist, und durch Jod nicht blau gefärbt wird. Die Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Seine übrigen Eigenschaften kommen aber mit denen des Amylums überein.

In basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak ist es löslich.

Lichenin. Moosstärke.

Lichenin.

Dieser Körper ist in einigen Flechten, namentlich *Cetraria islandica*, enthalten. Bildet in den Pflanzenzellen eine homogene aufgequollene Masse, und wird aus isländischem Moose gewonnen, indem man dasselbe mit kaltem Wasser, das etwas kohlen-saures Natron enthält, erschöpft, und hierauf mit Wasser ansieht, welches das Lichenin löst und beim Erkalten als eine farblose Gallerte abscheidet. Beim Trocknen verwandelt es sich in eine harte halb durchsichtige Masse, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in kochendem Wasser dagegen löslich ist und darin beim Erkalten zu einer Gallerte aufquillt. Durch Jod wird es bald blau, bald grünlich gefärbt. Sein übriges Verhalten ist das des Amylums.

Paramylon

Paramylon.

ist in Gestalt weisser kleiner Körner in einer Infusorienspecies: *Euglena viridis* enthalten, und kann daraus auf mechanischem Wege ausgeschlämmt werden. Es ist ein weisses, in Wasser, verdünnten Säuren und Ammoniak unlösliches Pulver, welches sich in Kali löst, daraus aber durch Salzsäure als opalisirende Gallerte abgeschieden wird. Diastase führt das Paramylon nicht in Zucker über, wohl aber rauchende Salzsäure. Jod ruft keine bestimmte Färbung hervor.

Glycogen.

Zuckerbildende Substanz der Leber.

Glycogen.

Diese in der Leber der Säugethiere und des Menschen neben einem während des Lebens selbe in Zucker umwandelnden Ferment enthaltene Substanz wird aus Menschenlebern einfach dadurch gewonnen, dass man die Leber mit Wasser so lange ausspritzt, als das Wasser noch milchig abläuft, aus der Flüssigkeit das Albumin durch Kochen coagulirt und das Filtrat mit Alkohol versetzt, wodurch das Glycogen gefällt wird. Man löst dasselbe in Wasser auf, kocht die Lösung unter Zusatz von etwas Essigsäure, wobei gewöhnlich noch ein Rest von Albuminaten sich abscheidet und fällt wieder mit Alkohol. Durch Aether wird es von Fett befreit.

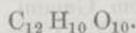
Das gereinigte Glycogen stellt ein schneeweisses mehlartiges Pulver dar, welches unter dem Microscop keinerlei Organisation zeigt; es ist

geschmack- und geruchlos, quillt in Wasser kleisterartig auf, und löst sich beim Erwärmen rasch zu einer opalisirenden Flüssigkeit. Jod bewirkt maronenbraune bis dunkelrothe Färbung. Speichel, Pancreassaft, Lebersaft, Blut, Diastas und verdünnte Säuren verwandeln es sehr rasch in Traubenzucker; Salpetersäure gibt in der Kälte Xyloidin, beim Kochen Oxalsäure. Zuweilen wird es in Gestalt einer gelblichweissen gummiähnlichen Masse erhalten, deren übrige Eigenschaften sonst keine Verschiedenheiten darbieten.

Es scheint verschiedene Wassermengen chemisch binden zu können, denn die Analysen verschieden dargestellter Präparate gaben die Formeln: $C_{12}H_{10}O_{10}$, $C_{12}H_{12}O_{12}$ und $C_{12}H_{14}O_{14}$.

Von basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak wird das Glycogen gelöst, und durch Salzsäure aus der Lösung wieder gefällt.

G u m m i.



Unter der allgemeinen Bezeichnung Gummi begreift man eine gewisse Anzahl mit der Cellulose und mit Amylum isomerer Kohlehydrate, die sich in Wasser zu klaren, stark klebrigen und klebenden Flüssigkeiten lösen, oder damit aufquellen, aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol niedergeschlagen werden, geschmack- und geruchlos sind, und durch verdünnte Säuren in Traubenzucker übergeführt werden. Man theilt sie zweckmässig ein in

A. In Wasser wirklich lösliche Gummiarten (Arabin, Dextrin).

B. Mit Wasser schleimig aufquellende Gummiarten (Bassorin, Cerasin, Pflanzenschleim).

A. In Wasser lösliche Gummiarten.

1. Arabisches Gummi, Arabin, Arabinsäure.

Farblose oder gelbliche Massen von glasähnlichem Glanz, mehr oder minder vollkommener Durchsichtigkeit und muscheligen Bruch. In kaltem Wasser vollständig zu einer sauer reagirenden klebrigen Flüssigkeit löslich, die einen faden Geschmack besitzt, den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt, und beim Eindampfen zu einer gesprungenen durchsichtigen Masse eintrocknet. Das Gummi verbindet sich mit Basen (daher und wegen der sauren Reaction der Name Arabinsäure) zu wenig beständigen Verbindungen. Seine Lösungen werden durch basisch-essigsaures Bleioxyd und kieselsaures Kali gefällt, in Alkohol ist das arabische Gummi wie alle Gummiarten vollständig unlöslich, und es wird daher aus seinen wässerigen Lösungen auch durch Alkohol vollständig ausgefällt.

Arabisches
Gummi.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Traubenzucker verwandelt, Salpetersäure führt es in Oxalsäure und Schleimsäure über. Diastas ist ohne Einwirkung darauf. Bei der trockenen Destillation verhält es sich wie die übrigen Kohlehydrate.

Vorkommen.

Vorkommen. Das arabische Gummi ist ein Bestandtheil des Saftes vieler Pflanzen, in gewissen Pflanzenfamilien, so den Mimosen und Cicadeen besonders reichlich enthalten. Zuweilen fließt es freiwillig aus. Dies ist besonders der Fall bei mehreren in Arabien, Aegypten und am Senegal vorkommenden *Acacia*arten, welche das arabische Gummi des Handels liefern. Dieses enthält noch einige durch Alkohol ausziehbare Beimengungen und hinterlässt beim Verbrennen 2 — 3% Asche.

Anwendungen des Gummis. Dinte, *Emulsio gummosa* und *oleosa*.

Das arabische Gummi hält wegen der klebrigen Beschaffenheit seiner Lösung in Wasser fein vertheilte Körper suspendirt. Hierauf beruht seine Anwendung zur Bereitung der Dinte und gewisser Arzneiformen, der *Emulsio gummosa* und *oleosa*. Die *Emulsio gummosa* ist eine Auflösung von arabischem Gummi in Mandelmilch, die *Emulsio oleosa* eine mit Mandelöl versetzte Auflösung von arabischem Gummi. Die gewöhnliche Dinte ist eine Flüssigkeit, in der durch einen Gehalt an arabischem Gummi das Färbende: gerbsaures und gallussaures Eisenoxyduloxyd, ein schwarzblauer Niederschlag, fein vertheilt schwebend (suspendirt) erhalten wird.

Das Gummi findet ausserdem in der Färberei und als Klebemittel eine vielfache Anwendung.

2. Dextrin, Stärkergummi.

Dextrin.

Dieses Gummi findet sich in der Natur nicht, sondern bildet sich aus Amylum bei Einwirkung höherer Temperatur, durch Diastas, und durch Kochen mit verdünnten Säuren, auch bei der Behandlung des arabischen Gummis mit verdünnter Schwefelsäure entsteht es als Zwischenproduct.

Das Dextrin kommt in seinem äusseren Ansehen und in den meisten Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Gummi überein, wie dieses ist es namentlich auch in Wasser vollkommen löslich. Von der Verschiedenheit des Ursprungs abgesehen, unterscheidet es sich vom arabischen Gummi dadurch, dass seine Lösung die Polarisationssebene des Lichtes stark nach rechts dreht (daher der Name Dextrin), dass es bei der Behandlung mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern nur Oxalsäure gibt, und dass es endlich von Bleiessig nicht gefällt wird. Durch Diastas und verdünnte Säuren wird es in Traubenzucker verwandelt.

Gewinnung.

Gewinnung. Da das Dextrin die natürlichen Gummiarten in ihren meisten Anwendungen vollkommen ersetzt, und billiger zu stehen kommt, wird es im Grossen fabrikmässig dargestellt. Die gewöhnlichste Methode ist folgende: Man befeuchtet Stärkemehl mit Wasser, welchem

etwa 2 p. Ct. Salpetersäure zugesetzt werden, lässt an der Luft trocknen und erhitzt dann auf 110° C.

Eine ältere Methode besteht darin, das Stärkemehl für sich auf 210° C. zu erhitzen. Dieses pulverförmige und gelbliche Dextrin wurde als sogenanntes *Leiocome* in den Handel gebracht. Auch durch Einwirkung von Malz (*Diastas*) auf Stärke wird es erzeugt. Es ist daher im Biere enthalten. Wenn durch die Einwirkung des *Diastas* sich die Stärke aufgelöst hat, und man erhitzt rasch zum Kochen, so wird die weitere Umwandlung des Dextrins in Traubenzucker verhindert, kocht man aber nicht, so verwandelt sich das Dextrin allmählich vollständig in Zucker.

Die Anwendungen des Dextrins sind die des Gummi's.

B. Mit Wasser nur aufquellende Gummiarten.

Bassorin

ist der wesentliche Bestandtheil des Traganthgummi's, *Gummi Tragacanthae*, welches in weissen bis gelblich-weissen durchscheinenden Körnern oder bandförmig gewundenen Stückchen in den Handel kömmt, und aus gewissen im Orient vorkommenden *Astragalus*arten (*Astragalus verus* und *A. creticus*) ausfliesst, — ferner des Bassoragummi's, eines von gewissen *Acacia*arten abstammenden Gummi's. Diese beiden Gummiarten so wie das Kirschgummi enthalten neben Arabin einen Stoff, welcher im Wasser nicht eigentlich löslich ist, damit aber zu einer durchsichtigen dicken schleimigen Flüssigkeit aufquillt. Dieser Stoff ist Bassorin genannt worden. In Alkalien löst er sich leicht auf. Derselbe ist übrigens noch sehr unvollkommen studirt.

Pflanzenschleim.

Man versteht darunter einen im Pflanzenreiche sehr verbreiteten und mit dem Bassorin wahrscheinlich identischen Stoff, der, seiner Zusammensetzung nach mit dem Gummi übereinstimmend, so wie das Bassorin mit Wasser nur aufquillt, und namentlich mit kochendem Wasser dickliche schleimige Flüssigkeiten bildet, die thierischem Schleim in ihren physicalischen Charakteren sehr ähnlich sind. Durch verdünnte Schwefelsäure wird der Pflanzenschleim in Traubenzucker verwandelt, durch Salpetersäure in Schleimsäure und Oxalsäure.

Besonders reich an Pflanzenschleim sind gewisse Samen, Knollen und Wurzeln. So die Samen von *Plantago Psyllium*: Flohsamen, von *Linum usitatissimum*: Leinsamen, die Quittenkerne, die Wurzeln von *Althaea officinalis* (Althäaschleim), die Knollen mehrerer einheimischer Orchideen (Salepschleim), gewisse Seealgen (Knorpeltangschleim) u. a. m.

Man benutzt sie vorzugsweise in der Medicin zur Bereitung schleimiger Decocte, die ihre Eigenschaft, einhüllend und suspendirend zu wirken, ihrem Gehalte an Pflanzenschleim verdanken.

Zucker.

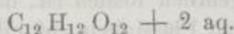
Unter diesem generellen Namen begreift man eine Anzahl zunächst durch den Lebensprocess von Pflanzen und Thieren erzeugter, grösstentheils krystallisationsfähiger, indifferenten Kohlehydrate, die einen mehr oder minder süssen Geschmack besitzen. Nach ihrem Verhalten gegen bestimmte Fermente müssen sie in zwei Gruppen gebracht werden. Die eine Gruppe:

- A. Die gährungsfähigen Zuckerarten umfassend, begreift solche Stoffe in sich, die unter der Einwirkung der Bierhefe sich direct oder indirect in Alkohol und Kohlensäure spalten, d. h. mit anderen Worten: der geistigen Gährung fähig sind. Die zweite Gruppe:
- B. Nichtgährungsfähige Zuckerarten, umfasst eine Reihe süss schmeckender Kohlehydrate, die der geistigen Gährung nicht fähig sind.

A. Gährungsfähige Zuckerarten.

Traubenzucker.

Syn. Stärkezucker, Krümelzucker, Harnzucker, Glucose.



Traubenzucker. Diese Zuckerart krystallisirt selten in deutlichen, wohlausgebildeten Krystallen, sondern meist in warzigen krümlichen Massen, die sich unter dem Mikroskop aus kleinen rhombischen Tafeln bestehend erweisen.

Eigenschaften. Der Traubenzucker schmeckt süss, jedoch weniger süss, wie der gewöhnliche Zucker (Rohrzucker), ist in Wasser und in wässrigem Weingeist löslich, und bewirkt in seinen Lösungen eine Ablenkung der Polarisationsebene des Lichtes nach rechts. Bei 100° C. schmilzt der Traubenzucker, wobei er sein Krystallwasser vollständig verliert. In höherer Temperatur wird er unter Bräunung und Wasserverlust in einen Körper verwandelt, der nicht mehr süss schmeckt, nicht mehr gährungsfähig ist, und die Formel: $C_{12}H_9O_9$ hat. Man nennt diesen Körper **Caramel**. Es ist eine braune, in Wasser und Weingeist leicht lösliche und grosse Mengen Wasser oder Weingeist braun färbende Substanz, die als Surrogat für Kaffee und zur Bereitung künstlichen Rums Anwendung findet. In noch höherer Temperatur zersetzt sich der Traubenzucker vollständig, unter Entwicklung von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas und Bildung von Essigsäure, Aceton, Aldehyd, Furfurol und anderen Producten, worunter ein bitter schmeckender Stoff: **Assamar**. Mit Basen geht der Traubenzucker einige wenig beständige Verbindungen ein; der Traubenzucker-Baryt hat die Formel: $2(C_{12}H_{12}O_{12}), 3 Ba O$, die Blei-

Verbindung dagegen wäre nach den vorhandenen Angaben: $C_{12}H_{11}O_{11}$, PbO , $2PbO$. Man nennt solche Verbindungen Saccharate.

Saccharate.

Mit Chlornatrium verbindet sich der Traubenzucker ebenfalls zu einer in sehr schönen Krystallen anschiessenden Verbindung, die man erhält, wenn man zuckerhaltigen Harn (den Harn von Harnruhrkranken) mit Kochsalzlösung versetzt, und krystallisiren lässt. Ihre Formel ist: $C_{12}H_{12}O_{12}$, $NaCl + aq$. Eine zweite Verbindung, die sich zuweilen neben der ersten bildet, und sehr grosse Krystalle darstellt, ist nach der Formel: $2(C_{12}H_{12}O_{12})$, $NaCl + 3 aq$ zusammengesetzt.

Traubenzucker-Kochsalz.

Auch mit organischen Säuren scheint sich der Traubenzucker verbinden zu können, diese Verbindungen sind aber noch nicht genau gekannt.

Der Traubenzucker verhält sich den Aldehyden vielfach ähnlich. So oxydirt er sich bei Gegenwart starker Basen sehr leicht. Erhitzt man eine Traubenzuckerlösung mit Aetzkali, so nimmt sie alsbald eine dunkelbraune Färbung an; setzt man hierauf Salpetersäure zu, so entwickelt sich ein stechender Geruch nach gebranntem Zucker und Ameisensäure (Moore's Zuckerprobe). Aus Kupferoxydlösungen scheidet der Traubenzucker bei Gegenwart freier Alkalien schon in der Kälte, rascher bei gelindem Erwärmen rothes Kupferoxydul, oder gelbes Kupferoxydulhydrat ab, und diese Reduction des Kupferoxyds findet auch dann noch statt, wenn die Lösung nur 0,0001 Zucker enthält. Es beruht hierauf eine Methode zur Ausmittlung des Traubenzuckers (Trommer's Zuckerprobe), und ein Verfahren, den Zuckergehalt einer Lösung auf volumetrischem Wege quantitativ zu bestimmen (Fehling's Methode), auf die wir weiter unten zurückkommen werden.

Der Traubenzucker verhält sich den Aldehyden vielfach ähnlich.

und reducirt namentlich schon in der Kälte Kupferoxydsalze in alkalischer Lösung zu Oxydul.

Auch aus Wismuth-, Silber-, Gold- und Quecksilberlösungen scheidet der Zucker beim Kochen die Metalle aus, aus Sublimatlösung Calomel. (Versilberungsflüssigkeit für Glas enthält Zucker). Mit concentrirter Schwefelsäure bildet der Traubenzucker eine gepaarte Schwefelsäure: die Zuckerschwefelsäure, Salpetersäure führt ihn in Zuckerschwefelsäure und Oxalsäure über. Starke Basen erzeugen daraus Glucinsäure: $C_8H_5O_5$, HO , eine unkrystallisirbare gelbliche Masse; bei der Destillation liefert er unter anderen Producten Aceton und Metaceton: $C_{12}H_{10}O_2$, mit concentrirten Säuren abgedampft, wird er in schwarze humusähnliche Massen verwandelt, ebenso durch Zinnchlorid; durch Oxydationsmittel wie Mangansuperoxyd oder chromsaures Kali und Schwefelsäure wird aus dem Traubenzucker Ameisensäure erzeugt, durch Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure, Propionsäure und als Endproduct Kohlenensäure und Oxalsäure.

ebenso Silber-, Gold-, Quecksilberoxydul- und Wismuthsalze.

Zuckerschwefelsäure, Glucinsäure.

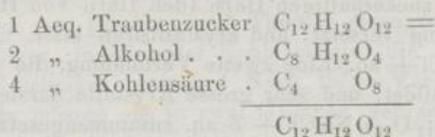
Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten des Traubenzuckers gegen gewisse Fermente.

Verhalten des Traubenzuckers gegen Fermente, gegen Hefe.

Wird eine Traubenzuckerlösung bei mittlerer Temperatur mit Hefe, einer stickstoffhaltigen Substanz, die eine mikroskopische Pflanze auf der niedersten Stufe der Organisation darstellt, unter den für Gährungs-

Geistige
Gährung.

gänge überhaupt erforderlichen Bedingungen zusammengebracht, so spaltet er sich geradeauf in Alkohol und Kohlensäure, und zwar derart, dass 1 Aeq. Traubenzucker 2 Aeq. Alkohol und 4 Aeq. Kohlensäure (Kohlensäure = CO_2) liefert:

Hefe, Bil-
dung und
Eigen-
schaften
derselben.

Die Hefe bildet sich in zuckerhaltigen Flüssigkeiten, die zugleich stickstoffhaltige, eiweissartige Stoffe enthalten, von selbst, so im Traubensaft, der Bierwürze. Die klaren Flüssigkeiten trüben sich allmählich, gerathen in Gährung, und es scheiden sich die trübenden Substanzen in Gestalt einer graulichen, schäumenden, breiartigen Masse von bitterem Geschmack und saurer Reaction ab. Dies ist die Hefe. Es kommt ihr die Fähigkeit zu, in andere reine Zuckerlösungen gebracht, den Zucker darin ebenfalls in Alkohol und Kohlensäure zu spalten. Wie die Hefe entsteht und wie sie wirksam ist, ist immer noch Gegenstand der Erortherung, gewiss ist nur, dass sie eine selbst sehr leicht zersetzbare Substanz ist, die, indem sie die Gährung hervorrufft, sich selbst fortwährend verändert, ohne dass sie durch nachweisbare Affinitatswirkungen auf den Zucker verändernd einwirkte, da der Zucker, indem er sich in Alkohol und Kohlensäure verwandelt, von Elementen weder etwas aufnimmt, noch etwas abgibt, so dass es scheint, als ob die Hefe nur den Zustand der Bewegung, in dem sie sich befindet, auf die Moleküle des Zuckers übertrage (Liebig).

Ober- und
Unterhefe.

Unter dem Mikroskop untersucht, zeigt sich die Hefe aus kleinen ovalen, nicht selten perlschnurartig aneinandergereihten einfachen Zellen oder Bläschen (Hefekugelchen) bestehend. Dieselben haben eine Zellmembran und einen flüssigen wirksamen Inhalt. Erstere ist Cellulose, letzterer ein stickstoffhaltiger eiweissartiger Körper. Man unterscheidet Oberhefe, die sich bildet, wenn die zuckerhaltigen Säfte oder Würzen bei einer Temperatur von 18° bis 25° C. gähren, und Unterhefe, die vorzugsweise dann gebildet wird, wenn die Gährung bei niedriger Temperatur von 0° bis 7° C. vor sich geht. Beide sind Zellenpflanzen, die Oberhefe aber pflanzt sich durch Knospenbildung fort, während die Unterhefe sich wahrscheinlich in der Art vermehrt, dass die einzelnen Zellen platzen und aus jedem Körnchen des Inhalts sich eine neue Zelle bildet. In ihrer Wirkung auf Zuckerlösungen unterscheiden sich Oberhefe und Unterhefe dadurch, dass Erstere eine stürmische Gährung, Letztere aber eine langsame und regelmässige hervorrufft.

Die Wirkung der Hefe auf Zuckerlösungen findet nur dann statt, wenn die Hefekugelchen mit der Zuckerlösung in unmittelbare Berührung

kommen. Bringt man in ein mit Zuckerwasser gefülltes Glas *A*, Fig. 16, mittelst eines durchbohrten Korks eine an beiden Enden offene Glasröhre *a*, die man aber vorher am Ende *b* mit Fließpapier gut überbunden und hierauf mit Hefe gefüllt hat, so geht natürlich eine Diffusion der Zuckerlösung und der Flüssigkeit, in der die Hefenkügelchen suspendirt sind, vor sich, demungeachtet aber tritt die Gährung nur in der Röhre *ab* ein, in der die Zuckerlösung mit den Hefenzellen in unmittelbare Berührung kommt, während in dem äusseren Gefässe der Zucker keine Veränderung erleidet.

Fig. 16.

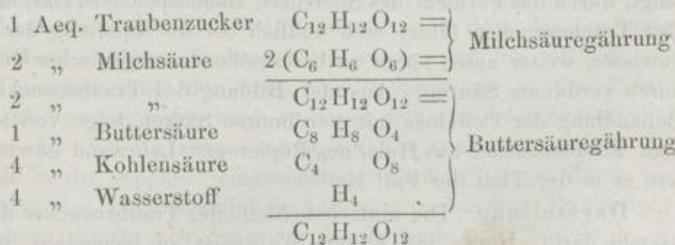


Die Hefe wird durch alle jene Momente unwirksam, die wir S. 70 als die Fermente unwirksam machend hervorgehoben haben, so durch Austrocknen, durch Erhitzen bis auf 100° C., durch Behandlung mit Alkohol, Säuren und Alkalien. Auch durch die Gährung selbst wird ihre Wirkung allmählich aufgehoben, indem sie dadurch eine solche Veränderung erleidet, wie wenn der Inhalt der Hefenzellen allmählich verschwände und nur die Zellenmembranen übrig blieben. Wirksame Hefe bleibt nur da, wo kein Zucker übrig bleibt. Es ist schliesslich hervorzuheben, dass zum Eintritt der geistigen Gährung eine gewisse Verdünnung der Zuckerlösung nothwendig ist (concentrirte Zuckerlösungen gähren nicht) und dass die Gegenwart einer gewissen Menge freier Säure sie begünstigt, alkalische Beschaffenheit der zuckerhaltigen Flüssigkeit sie verzögert.

Unwirksamwerden der Hefe.

Anders verhält sich der Traubenzucker gegen gewisse andere Fermente, namentlich gegen faulende thierische Membranen, und faulende stickstoffhaltige Stoffe überhaupt. Mit diesen Fermenten bei mittlerer Temperatur zusammengebracht, verwandelt sich der Traubenzucker zuerst in Milchsäure, dann in Buttersäure. Diese Umsetzung lässt sich in nachstehender Weise versinnlichen:

Verhalten des Traubenzuckers gegen faulende thierische Stoffe, Milchsäure- und Buttersäuregährung.



Unter gewissen nicht genauer gekannten Umständen erleiden Traubenzuckerlösungen eine Veränderung, die man die schleimige Gährung des Zuckers nennt. Der Zucker wird dabei in eine schleimige, der Cellulose ähnliche Substanz, verwandelt, während gleichzeitig Milchsäure und Mannit auftritt. Diese Art von Gährung findet zuweilen in geringhaltigen weissen Weinen statt. Der Mannit entsteht hier offenbar durch

Schleimige Gährung.

einen Reductionsprocess, indem aus einer Wasserzersetzung oder sonst wie frei werdender Wasserstoff sich auf den Zucker überträgt. Mannit ist $C_{12}H_{14}H_{12}$. Traubenzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$. Die Umwandlung des Zuckers in Mannit erfolgt demnach, indem Ersterer 2 Aeq. H aufnimmt.

Vorkommen. Der Traubenzucker ist ein Bestandtheil des Saftes der Trauben, Pflaumen, Kirschen, Feigen und vieler anderer süßer Pflanzenfrüchte, und ist krystallisirt abgelagert auf den Rosinen, trockenen Feigen und anderem getrocknetem Obste zu beobachten. Er ist ausserdem im Honig enthalten. Im Thierreiche findet er sich theils normal, theils pathologisch in verschiedenen Flüssigkeiten und Geweben. Normal findet er sich im Dünndarminhalte und Chylus nach dem Genusse stärkemehl- und zuckerhaltiger Nahrungsmittel, im Lebervenenblute und spurenweise auch im Blute anderer Gefässe, in der Leber der Säugethiere und des Menschen, im bebrüteten und unbebrüteten Hühnerrei, im Harn des Fötus der Kuh und des Schafes, im Harn schwangerer Frauen, in der Amnios- und Allantoisflüssigkeit der Rinder, Schafe und Schweine. Pathologisch ist er oft in sehr bedeutenden Mengen im Harn der Menschen enthalten, die an *Diabetes mellitus* (zuckerige Harnruhr) leiden, und findet sich im Harn überhaupt alsbald nach Reizung oder Verletzung der *medulla oblongata*. Bei *Diabetes mellitus* findet er sich übrigens auch in den meisten übrigen Se- und Excreten.

Bildung. Der Traubenzucker ist das einzige Kohlehydrat, welches mit allen seinen ihm zukommenden Eigenschaften künstlich dargestellt werden kann. Man kann den Traubenzucker aus allen übrigen Kohlehydraten gewinnen. Aus Cellulose und Gummi durch Behandlung mit verdünnten Säuren, aus Amylum und Dextrin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und durch Diastas, aus den meisten anderen Zuckerarten durch die Einwirkung von verdünnten Säuren und gewissen Salzen; in der Leber erzeugt er sich aus dem darin vorkommenden Glycogen durch die Einwirkung des Leberferments, im übrigen Organismus aus Stärke, die von aussen mit den Nahrungsmitteln in den Körper gelangt, durch das Ferment des Speichels, Bauchspeichels, Darmsaftes u. s. w. Der Traubenzucker bildet sich endlich bei der Spaltung der Glucoside gewisser, weiter unten näher zu beschreibender organischer Verbindungen durch verdünnte Säuren. Aus der Bildung des Traubenzuckers bei der Behandlung der Cellulose mit verdünnten Säuren folgt von selbst, dass man Traubenzucker aus Holz, aus Papier und Leinwand gewinnen könne wie es in der That der Fall ist.

Darstellung. Die einfachste Methode, Traubenzucker darzustellen, besteht darin, Honig mit kaltem Weingeist zu behandeln, welcher den unkrystallisirbaren Zucker auszieht, und die wässerige Lösung des Rückstandes nach vorgängiger Entfärbung mit Thierkohle zur Krystallisation zu bringen. Aus diabetischem Harn gewinnt man ihn, indem man den Harn im Wasserbade zur Syrupsconsistenz abdampft und hierauf längere Zeit an einen kühlen Ort stellt, wobei der Traubenzucker auskrystallisirt. Man reinigt ihn durch wiederholtes Umkrystallisiren.

Vorkommen.

Bildung.

Darstellung.

Traube
selbe li
durch I
Consist
dem N
bis zur
nung S
Malzau

P
theil d
der Qu
die Qu
tig, de
cinisch
Harn e
Zunahr

D
von L
oder R
Sacc
sich in
Probe;
nologis
auf folg

D
fischen
eigens
meter.

D
Lösung
vermö
daher
sations
der Lö
Zucker
fache
ansatz
es sich
leicht
am hä
scherl
V
erläute

Wegen seiner mehrfachen technischen Anwendungen stellt man den Traubenzucker fabrikmässig dar, und zwar aus Stärke, indem man dieselbe längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure kocht, die Schwefelsäure durch Kreide abscheidet, das Filtrat über Knochenkohle filtrirt und zur Consistenz eines steifen Syrups concentrirt. Dieser wird als solcher unter dem Namen Stärkesyrup in den Handel gebracht, oder man lässt ihn bis zur Krystallisation stehen, und bringt den Zucker unter der Bezeichnung Stärkezucker in den Handel. Auch durch die Einwirkung von Malzauszug auf Stärke wird Stärkezucker dargestellt.

Praktische Bemerkungen. Der Traubenzucker ist ein Bestandtheil des Traubensaftes, der Bierwürze, der Branntweinwürze und von der Quantität, in welcher er darin enthalten ist, hängt ganz wesentlich die Qualität der daraus zu bereitlebenden Getränke ab. Es ist daher wichtig, den Gehalt obiger Lösungen an Zucker zu kennen. Auch in medicinischer Beziehung kann eine Gewichtsbestimmung des in diabetischem Harn enthaltenen Zuckers von Werth erscheinen, um seine Ab- oder Zunahme, und damit auch Ab- oder Zunahme des Leidens zu constatiren.

Praktische Bemerkungen.

Die Methoden, deren man sich zur Ermittlung des Zuckergehalts von Lösungen bedient, gleichviel, ob es sich dabei um Traubenzucker oder Rohrzucker handelt, fasst man unter der allgemeinen Bezeichnung Saccharimetrie zusammen. Die üblichen Bestimmungsmethoden lassen sich in drei Classen theilen: 1) Die aräometrische Probe; 2) die optische Probe; 3) das chemische Verfahren. Ihr näheres Detail gehört in technologische und analytische Handbücher, wir beschränken uns daher hier auf folgende Bemerkungen:

Saccharimetrie.

Die aräometrische Probe besteht in der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Zuckerlösungen von unbekanntem Gehalt durch eigens zu diesem Zwecke construirte Aräometer: sogenannte Saccharimeter.

Aräometrische Probe.

Die optische Probe basirt auf der Erfahrung, dass der Zucker in Lösungen den polarisirten Lichtstrahl ablenkt, und dass das Drehungsvermögen derselben ihrem Zuckergehalte proportional ist. Kennt man daher den Drehungswinkel, der durch eine Zuckerlösung in dem Polarisationsapparate hervorgerufen wird, so kennt man damit den Zuckergehalt der Lösung. Es sind Polarisationsapparate construirte, welche den Zuckergehalt in den Apparat eingeschalteter Zuckerlösungen durch einfache Messung des Drehungswinkels und einen einfachen Proportionsansatz angeben, und die sich daher für die Technik und Physiologie, wo es sich um eine schnell, sicher und auch in den Händen weniger Geübter leicht ausführbare Methode handelt, besonders eignen. Das gegenwärtig am häufigsten angewandte Polarisationsinstrument ist das nach Mitscherlich's Angaben construirte.

Optische Probe.

Polarisationsapparat

Von den chemischen Proben soll die Fehling'sche etwas näher erläutert werden. Sie beruht darauf, dass Traubenzucker aus alkalischen

Chemische Proben. Fehling's Methode

Kupferoxydlösungen Kupferoxydul ausscheidet. Kennt man nun den Gehalt einer titrirten, aus Kupfervitriol, weinsaurem Kali-Natron und Natronlauge bereiteten Kupferoxydlösung an Kupfer, so kann man, wenn man ermittelt, wie viel von der Zuckerlösung von unbekanntem Gehalt erforderlich ist, um aus der Kupferlösung genau alles Kupfer als Oxydul zu fällen, daraus die Menge des Zuckers berechnen. Diese Methode eignet sich nur für Traubenzucker. Die Kupferlösung (Fehling'sche Flüssigkeit) ist gewöhnlich so titrirte, dass 10 CC. derselben 0,05 Grm. Traubenzucker entsprechen, d. h. es muss zu 10 CC. der Lösung so viel Zuckerlösung zugesetzt werden, dass darin gerade 0,05 Grm. Traubenzucker enthalten sind. Diese Methode eignet sich besonders für die Ermittelung des Zuckergehalts des Harns. Die Ausführung geschieht folgender Maassen:

Man bringt mittelst einer graduirten Pipette 10 CC. der Kupferlösung in eine Porzellanschale, setzt etwa 30 CC. Wasser zu, kocht, und fügt nun aus einer Bürette nach Gay-Lussac von dem zweckmässig auf sein 10- oder 20faches Volumen verdünnten Harn so lange zu, bis alles Kupfer gerade reducirt ist, und eine herausgenommene Probe mit Ferrocyankalium keine Kupferreaction mehr gibt.

Auch aus der bei der Gährung entwickelten Kohlensäure kann man den Gehalt einer Zuckerlösung berechnen.

Der in den Handel gebrachte Stärkezucker wird in der Bierbrauerei (kein lobenswerthes Verfahren), zur Bereitung von Weingeist und zum Gallisiren des Weins angewendet. Das Gallisiren des Weins ist ein Verfahren, um in schlechten Jahren, wo in Folge mangelhaften Reifens der Trauben der Saft viel freie Säure und wenig Zucker enthält, noch einen trinkbaren Wein zu erzeugen. Dies geschieht dadurch, dass man den Traubensaft um so viel mit Wasser verdünnt, dass der Säuregehalt desselben der eines normalen Traubensaftes wird, und hierauf so viel Traubenzucker zusetzt, dass der Zuckergehalt ebenfalls dem eines normalen Traubensaftes gleichkommt. Man leitet hierauf die Gährung in gewöhnlicher Weise ein. Schlecht bereitete gallisirte Weine enthalten auch nach der Gährung noch einen, bedeutenden Ueberschuss von unvergohrenem Zucker. Auch bei der gewöhnlichen Bereitung des Champagners ist der Zuckerzusatz ein wesentliches Moment.

Champagner

Unter Champagner, Schaumweinen, moussirenden Weinen versteht man Weine, welche grosse Mengen von Kohlensäure comprimirt enthalten, und bei dem Oeffnen der Flaschen unter der Erscheinung des Moussirens entweichen lassen. Ihre Fabrikation beruht darauf, dass man den noch nicht vollkommen vergohrenen Wein unter Zusatz von etwas Zuckersyrup auf starke Flaschen füllt, wobei eine abermalige Gährung stattfindet, und die dabei entwickelte Kohlensäure im Weine comprimirt bleibt. Durch vorsichtiges Oeffnen der auf die Köpfe gestellten Flaschen lässt man die gebildete in den Halsen angesammelte Hefe austreten, füllt

mit ge
in der
von Fl

F
stallisir
schafter
sich no
und au
mit ver
Vom T
fähigke
nach li
Frucht

De
schiefer
und rei
als die
160° C.
Erkalte
Beim lä
dadurch
zucker
selben

Di
im Dun
siren L
gekocht
dieselbe
Säuren
ebenso
160° C.

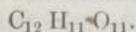
Ge
dationsr
wie der
dieselbe
Metallo
Eisenox
lösungen

mit gereinigtem Wein nach, und verschliesst nun die Pfröpfe luftdicht in der bekannten Weise. Bei dieser Fabrikation findet durch Zerspringen von Flaschen gewöhnlich ein nicht unbedeutender Verlust statt.

Fruchtzucker. Unter diesem Namen versteht man einen unkrystallisirbaren mit dem Traubenzucker aber in den meisten übrigen Eigenschaften und in der Zusammensetzung übereinstimmenden Zucker, der sich neben dem Traubenzucker im Honig und sauren Früchten findet, und auch bei der Behandlung des Rohrzuckers und anderer Kohlehydrate mit verdünnten Säuren vor dem Traubenzucker sich zu bilden scheint. Vom Traubenzucker unterscheidet er sich namentlich durch seine Unfähigkeit zu krystallisiren, und dadurch, dass er die Polarisationsene nach links dreht. Es ist möglich, dass man unter der Bezeichnung Fruchtzucker verschiedene unkrystallisirbare Zuckerarten zusammenwirft.

Frucht-
zucker.

R o h r z u c k e r .



Der Rohrzucker krystallisirt in wasserhellen wohlausgebildeten schiefen Säulen des monoklinoëdrischen Systems. Er schmeckt stärker und reiner süß als der Traubenzucker, ist leichter löslich in Wasser als dieser, dagegen weniger löslich in Weingeist. Wird er bis auf 160° C. erhitzt, so schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer amorphen glasigen Masse erstarrt (Gerstenzucker). Beim längeren Liegen wird der Gerstenzucker wieder krystallinisch und dadurch undurchsichtig. Bei noch stärkerem Erhitzen geht der Rohrzucker in Caramel über, und liefert bei der trockenen Destillation dieselben Producte wie der Traubenzucker.

Rohr-
zucker.Gersten-
zucker.

Die Krystalle des Rohrzuckers sind luftbeständig, zerreibt man sie im Dunkeln, so leuchten sie. Ihre wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Wird die Lösung aber längere Zeit gekocht, so verwandelt er sich in linksdrehenden unkrystallisirbaren Zucker; dieselbe Veränderung erleidet der Rohrzucker beim Kochen mit verdünnten Säuren und gewissen Salzen, wie Salmiak, Chlorcalcium, Chlorzink u. a.; ebenso wirkt Hefe. Wird der Rohrzucker mit wenig Wasser etwas über 160° C. erhitzt, so wird er optisch unwirksam.

Gegen concentrirte Schwefelsäure, gegen Salpetersäure, gegen Oxydationsmittel und schmelzendes Kalihydrat verhält sich der Rohrzucker wie der Traubenzucker, ebenso gibt er mit gebranntem Kalk destillirt dieselben Producte wie der Traubenzucker. Der Rohrzucker löst mehrere Metalloxyde auf, die in reinem Wasser nicht löslich sind, so Kupferoxyd, Eisenoxyd bei Gegenwart von Kali; er reducirt ferner Silber- und Goldlösungen, dagegen scheidet er aus alkalischen Kupferoxydlösungen in

Der Rohrzucker scheidet in der Kälte aus alkalischen Kupferoxydlösungen kein Kupferoxydul ab.

der Kälte kein Kupferoxydul ab, wohl aber beim Erwärmen. Indigblau wird von alkalischen Zuckerlösungen entfärbt.

Mit Basen bildet der Rohrzucker ebenfalls Saccharate, und mit Chlor natrium eine schön krystallisirende Doppelverbindung.

Zucker-Kali, $C_{12}H_{11}O_{11}.KO$, ist ein syrupähnlicher Niederschlag; den concentrirte Kalilauge in einer alkoholischen Zuckerlösung hervorbringt.

Zuckerkalk: $C_{12}H_{11}O_{11}, CaO$, verhält sich dem Traubenzuckerkalk analog. Die Verbindung ist in Wasser löslich, und kann ohne Veränderung des Kalks lange gekocht werden.

Auch ein Bleisaccharat ist dargestellt, ebenso ein Barytsaccharat.

Der Rohrzucker ist nicht direct gährungsfähig.

Der Rohrzucker ist nicht direct gährungsfähig.

Hefe versetzt, so verwandelt er sich allmählich in Traubenzucker und zerfällt dann in Alkohol und Kohlensäure. Auch die Milch- und Buttersäuregährung geht er ein, wobei er sich übrigens ebenfalls vorher erst in Traubenzucker verwandelt.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Rohrzucker ist vor Allem im Saft des Zuckerrohrs (*Saccharum officinarum*), dann im Saft gewisser Ahornarten, der Runkelrübe, in den Blütenkolben der Cocospalme und in der Mohrrübe enthalten. Aus dem Zuckerrohr gewinnt man den Rohrzucker besonders in Ostindien (Manilla, Java, Benares), Westindien und der Havanna, in Südamerika, aus den Ahornarten in Nordamerika, aus den Palmen auf einigen Südseeinseln, und aus der Runkelrübe in Europa.

Gewinnung.

Gewinnung. Der Rohrzucker wird im Grossen gewonnen, und seine Darstellung zerfällt in zwei Momente: 1) in die Gewinnung des Rohzuckers oder der *Moscovade*; 2) in das Raffiniren des Rohzuckers. Bei dem Colonialzucker geschieht Ersteres an Ort und Stelle, während das Raffiniren in den überall verbreiteten Zuckerraffinieren vorgenommen wird. Indem die näheren Details dieser Verfahrungsweisen in das Gebiet der Technologie gehören, beschränken wir uns darauf, nur die allgemeinen Grundzüge derselben mitzutheilen. — Der aus dem Zuckerrohr oder den Runkelrüben ausgepresste, oder aus den Ahornbäumen ausgeflossene Saft wird sogleich mit Kalkhydrat gekocht, wobei die vorhandenen freien Säuren gebunden werden, hierauf geklärt und zur Syrupdicke eingekocht. Beim Erkalten und Umrühren erstarrt er zu einer körnigen gelben oder gelbbraunen Masse, welche den Rohrzucker oder die *Moscovade* darstellt, von welcher der flüssig bleibende Theil, ein schwarzbrauner Syrup, abgelassen wird. Er führt den Namen *Melasse* und dient zur Rumbereitung (vgl. S. 140).

Raffiniren desselben.

Das Raffiniren des Rohzuckers geschieht in den Zuckerraffinieren. Der in den Handel kommende Rohrzucker wird in wenig Wasser gelöst, die Auflösung durch Knochenkohle entfärbt, mit Ochsenblut (durch dessen gerinnendes Eiweiss) geklärt, die filtrirte klare Auflösung bei möglichst niedriger Temperatur, auch wohl in luftverdünntem Raume (Ho-

ward
auf, we
nerne
tion du
stalliat
darin g
nassen
ausfließ
Spitze
Will m
zucker
Zuckerl
dann re
Pr
zum Ve
Pharma
der Ela
Na
Baster
die fein
Meliszu
welches
Rohzuck
Unter d
einem g
ihnen h
Die
des Ge
lichen m
Anwend
De
aber un
ihrer Ei
Es sind
Tr
man ein
mittel g
Product
Die Tre
form, de
mal grö
noch da
ändert,
sirbaren

ward's Apparat) bis zum Krystallisationspunkte eingedampft, und hierauf, wenn er als sogenannter Hutzucker erhalten werden soll, in thönerne Formen geschöpft. Man verhindert die regelmässige Krystallisation durch wiederholtes Umrühren, und erhält dann eine gestörte Krystallisation in Gestalt einer körnig krystallinischen Masse. Der noch darin gebliebene unkrystallisirbare Zucker wird durch Auflegen von nassem Thon auf die Basis der Hüte von dem aus dem Thon allmählich ausfliessenden Wasser verdrängt, und läuft aus der Oeffnung in der Spitze der Hutformen ab. Man nennt dies das Decken des Zuckers. Will man den Zucker in regelmässigen Krystallen haben (Kandiszucker), so werden in die bis zum Krystallisationspunkte eingedampfte Zuckerlösung Bindfaden oder Holzstäbchen gehängt, an welche sich dann regelmässige Krystalle anlagern.

Hutzucker.

Kandiszucker.

Praktische Bemerkungen. Der Rohrzucker dient, wie bekannt, zum Versüssen unserer Speisen und Getränke, ausserdem wird er in der Pharmacie vielfach als Geschmackscorrigens, zur Bereitung des Syrups, der *Elaeosacchara* und anderer Arzneipräparate angewendet.

Praktische Bemerkungen.

Nach dem Grade ihrer Reinheit heissen die raffinirten Zucker: Bastern-, Lumpenzucker, Melis, Raffinade, wovon die letzte Sorte die feinste ist. Durch Abdampfen des beim Raffiniren des Lumpen- und Meliszuckers erhaltenen Syrups erhält man ein gröbliches gelbes Pulver, welches als Farinzucker in den Handel gebracht wird. Auch der Rohrzucker wird als Thomaszucker zuweilen im Kleinhandel verkauft. Unter der Bezeichnung Syrup versteht man in der Pharmacie bis zu einem gewissen Consistenzgrade abgedampfte Zuckerlösungen. Man gibt ihnen häufig gewisse heilkräftige Zusätze.

Die saccharimetrischen Methoden, deren man sich zur Bestimmung des Gehaltes von Rohrzuckerlösungen bedient, stimmen im Wesentlichen mit jenen überein, die zur Werthbestimmung des Traubenzuckers Anwendung finden.

Dem Rohrzucker sehr nahe stehen einige seltenere Zuckerarten, die aber ungeachtet der Uebereinstimmung ihrer Zusammensetzung und vieler ihrer Eigenschaften doch nicht damit zusammengeworfen werden dürfen. Es sind dies folgende:

Trehalose: $C_{12}H_{22}O_{11} + 2aq$. Unter diesem Namen versteht man eine aus der Trehala, einem im Orient vielfach als Nahrungsmittel gebrauchten Stoffe, dargestellte Zuckerart. Die Trehala ist das Product eines Insektes aus der Classe der Coleopteren: *Larimus nidificans*. Die Trehalose unterscheidet sich vom Rohrzucker durch ihre Krystallform, den Krystallwassergehalt, Löslichkeit in Alkohol, ein nahezu dreimal grösseres Rotationsvermögen als das des Rohrzuckers, und ausserdem noch dadurch, dass sie durch Erwärmen bis auf $180^{\circ}C$. noch nicht verändert, und durch verdünnte Säuren nur sehr langsam in nichtkrystallisirbaren Zucker verwandelt wird. Mit Hefe gährt diese Zuckerart sehr

Trehalose.

langsam und unvollständig. Man erhält sie durch Anskochen der Trehala mit Alkohol.

Mycose.

Mycose: $C_{12}H_{11}O_{11} + 2 \text{ aq.}$ Diese aus dem Mutterkorn dargestellte Zuckerart unterscheidet sich von der vorigen nur durch ein schwächeres Rotationsvermögen, wie das der Trehalose.

Melezitose.

Melezitose: $C_{12}H_{11}O_{11}$. Diese Zuckerart wurde aus der sogenannten Manna von Briançon, die sich auf den jungen Trieben des Lerchenbaums (*mélèze, Larix Europaea*) findet, dargestellt. Die Melezitose unterscheidet sich vom Rohrzucker durch einen weniger süßen Geschmack, und durch ein um $\frac{1}{4}$ stärkeres Rotationsvermögen. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure nimmt es langsamer ab, als das des Rohrzuckers, und geht nicht in die entgegengesetzte Richtung über.

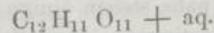
Melitose.

Melitose: $C_{12}H_{12}O_{12} + 2 \text{ aq.}$ Die australische Manna (von Eucalyptusarten) besteht im Wesentlichen aus Melitose. Sie stellt feine verfilzte Nadeln dar, die einen schwach süßen Geschmack besitzen, und in Wasser leicht löslich sind. Die Lösung dreht die Polarisations ebene nach rechts, und reducirt nicht alkalische Kupferoxydlösungen. Bei 100°C. verlieren sie Krystallwasser. Bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt.

Durch Hefe wird die Melitose zwar in Gährung versetzt, allein man erhält nur halb so viel Alkohol und Kohlensäure, als aus einer gleichen Menge Traubenzucker. Gleichzeitig entsteht ein nicht gährungsfähiger Körper, das Eucalyn: $C_{12}H_{12}O_{12}$. Dasselbe ist syrupartig, und lenkt die Polarisations ebene nach rechts ab. Es reducirt alkalische Kupferoxydlösungen zu Oxydul, ist aber nicht gährungsfähig. Auch durch Einwirkung von Säuren auf Melitose scheint sich dieser Stoff zu bilden.

Milchzucker.

Syn. *Saccharum lactis.*



Milchzucker.
Eigenschaften.

Der Milchzucker krystallisirt in milchweissen vierseitigen Prismen, die hart sind und zwischen den Zähnen knirschen. Er schmeckt ziemlich schwach süß, ist in kaltem Wasser schwerer löslich, als die bisher abgehandelten Zuckerarten (er bedarf 6 Thle. kaltes Wasser zur Lösung), löst sich leicht in kochendem Wasser, ist aber unlöslich in Alkohol und Aether. In seiner geringeren Löslichkeit in Wasser ist es begründet, dass er nie als Syrup erscheint, und auch an der Luft nicht feucht wird. Seine wässerige Lösung dreht die Polarisations ebene nach rechts. Bis auf 130°C. erhitzt verliert es sein Krystallwasser, stärker erhitzt geht er in eine braune unkrystallisirbare Masse, Lactocaramel $C_{12}H_{10}O_{10}$, über. Die Producte der trockenen Destillation des Milchzuckers sind die der übrigen Zuckerarten.

Mit Basen bildet der Milchzucker wie die übrigen Zuckerarten Saccharate. Aus alkalischer Kupferoxydlösung scheidet er schon in der Kälte Kupferoxydul aus; allein während 180 Gewichtstheile Traubenzucker 397 Gewichtstheile Kupferoxyd reduciren, reduciren ebenso viele Gewichtstheile Milchzucker nur 298 Kupferoxyd. Die durch Reduction der Kupferoxydsalze aus dem Milchzucker sich bildenden Oxydationsproducte sind saurer Natur (Gallactinsäure und Pectolactinsäure).

Verdünnte Säuren verwandeln den Milchzucker in eine direct gährungsfähige Zuckerart, die dem Traubenzucker zwar sehr ähnlich ist, sich davon aber durch eine abweichende Krystallform, durch ein stärkeres Rotationsvermögen und durch die Unfähigkeit, sich mit Kochsalz zu verbinden, unterscheidet. Man hat diese Zuckerart Lactose genannt.

Durch Salpetersäure wird der Milchzucker in Schleimsäure und Oxalsäure verwandelt. Neben der Schleimsäure wird aber auch Weinsäure gebildet.

Versetzt man eine mässig verdünnte Milchzuckerlösung, die freie Säure enthält, mit Hefe, so geht sie allmählich, wobei sich der Milchzucker vorher in Lactose verwandelt, in geistige Gährung über, und liefert Alkohol und Kohlensäure. Durch faule Stoffe aber, namentlich durch sich zersetzendes Casein erleidet er die Milch- und Buttersäuregährung. Hierauf beruht das Sauerwerden der Milch (s. unten).

In den übrigen Eigenschaften stimmt der Milchzucker mit den übrigen Zuckerarten überein.

Vorkommen. Der Milchzucker ist bis nun ein dem Thierreich ausschliesslich zukommender Körper. Er ist nämlich bisher in der Milch aller Säugethiere, in der er einen der wesentlichen Bestandtheile ausmacht, ferner in der Amniosflüssigkeit der Kuh, pathologisch im milchähnlichen Inhalt gewisser Pseudoorganisationen (Lactocoele), und als pathologisches sehr seltenes Secret der männlichen Brustdrüse, — im Pflanzenreiche aber noch nirgends aufgefunden.

Darstellung. Man gewinnt den Milchzucker im Grossen in den Käsereien, indem man die Molken: die nach der Abscheidung des Käsestoffes aus der Milch erhaltene Flüssigkeit, zur Krystallisation abdampft. Im Kleinen erhält man ihn aus der Milch, indem man Kuhmilch mit fein gepulvertem gebranntem Gyps bis zum Kochen erhitzt, hierauf zur Trockne abdampft, und den Rückstand zuerst mit Aether, der das Fett auszieht, und hierauf mit verdünntem Weingeist auskocht. Aus der weingeistigen Lösung wird der Milchzucker durch Krystallisation erhalten.

Praktische Bemerkungen. Der Milchzucker findet unter der officinellen Bezeichnung *Saccharum lactis* in der Pharmacie als Zusatz zu Arzneypulvern eine ziemlich ausgedehnte Anwendung. Er empfiehlt sich für diesen Zweck durch den Umstand, dass er an der Luft nicht feucht wird, was bei dem Rohrzucker, wenn er fein gepulvert ist, gerne eintritt.

Vorkommen.

Darstellung.

Praktische Bemerkungen.

Molken.

Auch in den Molken ist er ein sehr wesentlicher Bestandtheil. Unter der Bezeichnung Molken versteht man nämlich die opalisirende Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man aus der Milch den Käsestoff, einen ihrer Bestandtheile, durch Laab, durch welchen er gerinnt, oder durch Zusatz einer geringen Menge einer organischen Säure, wie Milchsäure, Essigsäure, oder Weinsäure ausscheidet. Erstere heissen süsse, Letztere saure Molken. Die Molken sind Milch minus Käsestoff, bis auf einen geringen Bruchtheil des Letzteren, der in den Molken aufgelöst und suspendirt bleibt. Ihre Bestandtheile ausser Wasser sind Milchzucker, Fette, geringe Mengen von Milchsäure und anorganische Salze. Sie finden, namentlich aus Ziegenmilch bereitet, arzneiliche Anwendung in den Molkenkuren. Bekanntlich wird die Milch einige Zeit sich selbst überlassen sauer, und zugleich gerinnt sie, wird dick. Dieser Vorgang beruht in der Zerlegung des Milchzuckers in Milchsäure durch den als Ferment wirkenden, allmählich sich zersetzenden Käsestoff. Da aber die Milchsäure fällend auf den aufgelösten Käsestoff wirkt, so tritt mit der Bildung der Milchsäure beinahe gleichzeitig die Gerinnung der Milch, d. h. die Fällung des Käsestoffs, ein. Wenn man aus saurer Milch den geronnenen Käsestoff durch Coliren entfernt, so hat man ebenfalls Molken.

Sauerwerden der Milch.

Es verdient hier noch Erwähnung, dass die Kalmucken und Tartaren aus saurer Stutenmilch ein berauschendes Getränk bereiten, welches Arsa, Kumis, Tschigam genannt wird. Seitdem man weiss, dass der Milchzucker der geistigen Gährung fähig ist, hat diese Thatsache nichts Auffallendes mehr.

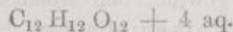
Kumis der Tartaren.

B. Nichtgährungsfähige Zuckerarten.

Wir zählen zu diesen:

I n o s i t.

Syn. Phaseomannit.



Inosit.

Meist blumenkohlartig gruppirte, zuweilen aber auch einzeln anschliessende, und dann 3 — 4" lange Krystalle des monoklinoëdrischen Systems. Sie verwittern an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers, schmecken deutlich süss, und sind in Wasser ziemlich leicht löslich, schwer löslich in Weingeist, unlöslich in Alkohol und Aether. Bei 100° C. verlieren sie sämmtliches Krystallwasser, bei 210° C. schmelzen sie zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse. Bei noch höherer Hitze wird der Inosit zersetzt. Weder durch Kochen mit Salzsäure noch mit verdünnter Schwefelsäure wird der Inosit verändert, auch kaustische Alkalien verändern ihn beim Kochen nicht. Aus Kupferoxydlösungen bei Gegenwart von freiem Alkali reducirt er

kein Kupferoxydul, und seine wässerigen Lösungen sind optisch völlig unwirksam.

Der Inosit ist unter keinen Bedingungen der geistigen Gährung fähig, durch faulenden Käse bei Gegenwart von Kreide geht er aber in Milchsäure und Buttersäure über. Salpetersäure liefert Oxalsäure. Dampf man Inosit mit Salpetersäure bis fast zur Trockne ab, setzt dann Ammoniak und Chlorcalcium zu und verdunstet abermals, so entsteht eine lebhaft rosenrothe Färbung, welche für den Inosit charakteristisch ist.

Vorkommen. Der Inosit ist bisher im Herzmuskel, in dem Gewebe der Lunge, Milz, Leber, der Nieren, im Gehirn, und in den unreifen Früchten von *Phaseolus communis* (den Bohnen) nachgewiesen. Auf künstlichem Wege ist er noch nicht dargestellt.

Darstellung. Die Gewinnung des Inosits aus unreifen Bohnen ist noch die vortheilhafteste. Man erhält ihn daraus, indem man die unreifen Früchte mit Wasser erschöpft, hierauf den wässerigen Auszug im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eindampft, und hierauf so lange mit Weingeist von 90 Proc. versetzt, bis die Flüssigkeit dauernd getrübt wird. Nach einiger Zeit scheiden sich aus dieser Flüssigkeit die Krystalle des Inosits aus.

Die physiologische Bedeutung des Inosits und die Stelle, die er im Stoffwechsel einnimmt, sind noch gänzlich unbekannt. Möglicherweise entsteht er durch eine Spaltung der Albuminate.

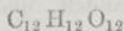
Scyllit. In den Organen mehrerer Plagiostomen, am reichlichen in den Nieren des Rochen und Haifisches, aber auch in der Leber und Milz dieser Fische ist ein Stoff aufgefunden, der mit dem Inosit grosse Uebereinstimmung zeigt, sich aber davon in folgenden Punkten unterscheidet:

Er ist schwerer löslich in Wasser, krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, hat kein Krystallwasser, und gibt mit Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium nicht die Inositreaction. Auch ist er in Salpetersäure ohne Zersetzung löslich.

Seine Zusammensetzung ist noch nicht ermittelt.

S o r b i t,

Syn. Sorbin,



nennt man eine nicht gährungsfähige Zuckerart, die farblose durchsichtige Rhombenocäeder darstellt. Der Sorbit knirscht zwischen den Zähnen und schmeckt süß wie Rohrzucker. In Wasser ist er leicht, in Alkohol nur schwierig löslich. Er reducirt aus Kupferoxydlösungen Kupferoxydul, wird aber durch Hefe nicht in Gährung versetzt, und liefert beim Kochen mit verdünnten Säuren keinen Traubenzucker. Seine

Lösung dreht die Polarisationssebene stark nach links. Beim Erhitzen verwandelt er sich in eine braune sauer reagirende Masse.

Man hat den Sorbit aus dem Saft der Vogelbeeren erhalten (*Sorbus aucuparia*).

Aus dem Vogelbeersafte lässt sich nach dem theilweisen Neutralisiren mit Kalkmilch durch Destillation mit Schwefelsäure ein ölartiger Körper von schwach sauren Eigenschaften gewinnen, der bei der Behandlung mit Aetzkali oder auch wohl durch Kochen mit Salzsäure ohne Aenderung der Zusammensetzung in eine wohlcharakterisirte Säure übergeht, die

Sorbinsäure.

Sorbinsäure: $C_{12}H_8O_4$. Diese Säure stellt weisse Krystallnadeln dar, die bei $134,5^\circ C$. schmelzen und sich in höherer Temperatur unzersetzt verflüchtigen. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich dagegen in heissem, in Alkohol und in Aether. Die Sorbinsäure ist eine starke Säure und zersetzt die kohlen sauren Salze

Ihre Salze krystallisiren, und haben die allgemeine Formel: $C_{12}H_7O_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O_2$. Die Säure

ist demnach einbasisch. Auch das Amid der Sorbinsäure: $C_{12}H_7O_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$, ist dargestellt

sonach das Radical: $C_{12}H_7O_2$, Sorbyl in die Atomgruppe des Ammoniaks übertragen

Anhang zu den Kohlehydraten.

Pectinstoffe.

Pectinstoffe.

Mit diesem Namen bezeichnet man im Pflanzenreiche sehr verbreitete, besonders reichlich aber im Mark fleischiger Früchte und Wurzeln vorkommende Stoffe, über deren Zusammensetzung und Eigenschaften es zwar nicht an Angaben fehlt, die aber demungeachtet nur sehr unvollkommen und unbefriedigend gekannt sind.

In den Pflanzen soll ein für sich in Wasser unlöslicher Stoff vorkommen, die Pectose, der durch ein in denselben Pflanzen befindliches Ferment in Lösung übergeht, und nun so die sogenannten Pectinstoffe erzeugt, farblose, unkrystallisirbare in Wasser unlösliche Materien, die mit Wasser Gallerten bilden. Sie können nicht in Zucker übergeführt werden, und sind optisch unwirksam.

Die Pectinstoffe sollen Ursache sein, dass gewisse Pflanzensäften nach dem Einkochen mit Zucker eine Gelée bilden.

Aus dem Saft reifer Birnen gewinnt man das Pectin, indem man solchen zur Abscheidung des Kalks mit Oxalsäure, und zur Fällung der Albuminate mit Gerbsäure behandelt, und aus dem Filtrat das Pectin durch Alkohol niederschlägt. Aus concentrirten Lösungen fällt es in Gestalt langer Fäden, aus verdünnten in Form einer Gallerte nieder. Getrocknet ist es weiss, in Wasser löslich, geschmacklos, und wird in Lösung durch Bleiessig gefällt.

Pectinsäure.

Mit Alkalien behandelt geht das Pectin in Pectinsäure über, die durch Säuren als Gallerte ausgefällt wird, und nach dem Trocknen eine farblose, holzige, in Wasser unlösliche Masse darstellt.

Wird das Pectin längere Zeit mit Säuren oder Alkalien gekocht, so geht es in die in Wasser lösliche Metapectinsäure über, die sauer schmeckt, und aus alkalischen Kupferoxydauflösungen Kupferoxydul reducirt.

Parapectin, Metapectin, Pectosinsäure hat man verschiedene Modificationen der oben namentlich aufgeführten Stoffe genannt, sie sind aber sehr unvollkommen charakterisirt.

Die Zusammensetzung aller Pectinstoffe ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, oder besser, es ist wahrscheinlich, dass die analysirten Stoffe Gemenge verschiedener Verbindungen waren.

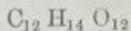
Zweite Gruppe.

Mannit und mannitähnliche Körper.

Wir handeln unter diesem Gattungsnamen einige stickstofffreie organische Verbindungen ab, als deren Repräsentant der unten zu beschreibende Mannit anzusehen ist. Diese Stoffe haben viele Aehnlichkeit mit den Kohlehydraten, und insbesondere mit den Zuckerarten, namentlich zeichnen sie sich durch süßen Geschmack aus, und einige können sogar in geistige Gährung versetzt werden. Allein es ist wahrscheinlich, dass sie nicht als solche in die geistige Gährung übergehen, sondern erst, nachdem sie in wirklichen Zucker verwandelt sind. In ihrer Zusammensetzung unterscheiden sie sich von den Kohlehydraten dadurch, dass sie einen Ueberschuss von Wasserstoff, das heißt mehr Wasserstoff wie Sauerstoffäquivalente enthalten. Sie gehören sehr wahrscheinlich zur Klasse der mehratomigen Alkohole, was namentlich für den Mannit gilt, dessen Verhalten mit dem der mehratomigen Alkohole in vielen Punkten übereinstimmt.

M a n n i t.

Syn. Mannazucker.



Der Mannit stellt farblose, seidengänzende Nadeln dar, die in Wasser und kochendem Alkohol leicht, in Aether dagegen wenig löslich sind. Seine Lösungen sind optisch unwirksam. Er besitzt einen süßen Geschmack, ist aber als solch nicht gährungsfähig, und reducirt auch aus Kupferoxydlösungen kein Kupferoxydul. Wird der Mannit auf 160° C. erhitzt, so schmilzt er, bei 200° C. verliert er 2 Aeq. Wasser und verwandelt sich in Mannitan: $C_{12} H_{12} O_{10}$, eine süß schmeckende, syrupartige, in Wasser

Mannit.

und Alkohol leicht lösliche Verbindung, welche bei längerer Berührung mit Wasser allmählich wieder in Mannit zurückverwandelt wird. In höherer Temperatur zersetzt sich der Mannit vollständig.

Wird Platinmohr mit einer concentrirten Mannitlösung befeuchtet, so findet beträchtliche Erwärmung statt, es entwickelt sich Kohlensäure und Ameisensäure, und in der Lösung ist nun eine noch nicht näher bestimmte nichtflüchtige Säure, wahrscheinlich von der Formel $C_{12}H_{12}O_{11}$ und direct gährungsfähiger Zucker enthalten, der mit Hefe zusammengebracht, Alkohol und Kohlensäure liefert, und Kupferoxydsalze schon in der Kälte zu Oxydul reducirt, aber optisch unwirksam ist.

Auch durch vorsichtige Behandlung mit Salpetersäure bei möglichst niedriger Temperatur, wird Zucker gebildet, der direct gährungsfähig ist.

Die Ueberführung des Mannits in Zucker erfolgt übrigens auch, wenn man Mannit in wässriger Lösung und bei einer Temperatur von $10 - 20^{\circ}C.$ mit dem Gewebe der Testikeln (Hoden) von Menschen oder Thieren zusammenbringt. Für diese eigenthümliche Art der Zuckerbildung lässt sich gegenwärtig eine Erklärung nicht geben.

Lässt man Mannit mit Kreide und Käsestoff unter den für Gährung erforderlichen Verbindungen zusammenstehen, so tritt bald Gährung ein, und unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff bildet sich eine reichliche Menge Alkohol und Milchsäure. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei diesem Vorgange sich aus dem Mannit zuerst Zucker bildet.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird der Mannit nicht in Zucker verwandelt.

Mit concentrirter Schwefelsäure bildet er eine gepaarte Schwefelsäure: die Mannit-Schwefelsäure, mit concentrirter Salpetersäure gekocht, liefert er Zuckersäure und Oxalsäure.

Ein Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure verwandelt den Mannit in Nitromannit (s. unten).

Mit Bleioxyd und Kalk geht der Mannit wenig beständige Verbindungen ein.

Der Mannit verhält sich gegen Säuren ähnlich wie das Glycerin. Er verbindet sich nämlich damit unter Austritt von Wasser zu den Glyceriden ähnlichen Verbindungen, die als zusammengesetzte Aether des Mannits angesehen werden können.

Die Verbindungen des Mannits mit Säuren erhält man direct durch Einwirkung der betreffenden Säuren auf Mannit oder Mannitan in höherer Temperatur und in zugeschmolzenen Glasröhren. Diese Verbindungen haben die grösste Aehnlichkeit mit den Glyceriden oder neutralen Fetten. In ihren physiologischen Eigenschaften sind sie sich oft zum Verwechseln ähnlich.

Unter der Einwirkung zersetzender Agentien zerfallen sie in die angewandte Säure und Mannit oder Mannitan. Man hat ebenso wie beim Glycerin dreierlei Verbindungen mit Säuren dargestellt, nämlich:

Der Mannit kann durch Oxydationsmittel in Zucker übergeführt werden

und liefert, mit Käsestoff und Kreide gähren gelassen, Alkohol.

Verbindungen des Mannits mit Säuren.

1 Aeq. Mannit	+	1 Aeq. Säure	—	2 Aeq. Wasser
1 " "	+	2 " "	—	4 " "
1 " "	+	3 " "	—	6 " "

Der Mannit verhält sich demnach, so wie auch das Glycerin, wie ein dreiatomiger Alkohol.

Es sind Verbindungen des Mannits mit Essigsäure, Buttersäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Benzoësäure, Weinsäure und Salzsäure dargestellt.

Der Mannit wirkt gelinde abführend, und wird deshalb in der Medicin angewendet.

Vorkommen. Der Mannit ist ein im Pflanzenreiche ziemlich verbreiteter Stoff. Am reichlichsten ist er in der Manna enthalten: dem eingetrockneten Saft der Mannaesche: *Fraxinus ornus*, der durch Einschnitte in die Rinde dieser Bäume gewonnen wird. Auch in dem freiwillig ausschitzenden Saft vieler anderer Pflanzen, der Kirsch- und Aepfelbäume, der Lärche, in der Sellerie, in vielen Algen und Schwämmen, im Honigthau mehrerer Pflanzen findet sich Mannit. Die beste Sorte Manna führt den Namen *Manna calabrina*.

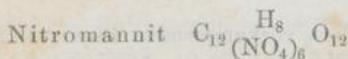
Vorkommen.

Bildung und Darstellung. Die einfachste Art den Mannit darzustellen, besteht darin, die Manna mit kochendem Alkohol auszuziehen, und den beim Erkalten sich ausscheidenden Mannit durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Bildung und Darstellung.

Mannit bildet sich aber auch aus Zucker. Bei der sogenannten schleimigen Gährung des Zuckers, und bei der Milchsäuregährung des Zuckers bildet sich in einer bisher noch nicht erklärten Weise immer auch Mannit.

Wenn man berücksichtigt, dass der Zucker, um in Mannit überzugehen, 2 Aeq. H aufnehmen muss, so erscheint es bemerkenswerth, dass ebensowohl bei der schleimigen Gährung, wie bei der Milchsäuregährung, sich Wasserstoff entwickelt, sonach Wasserstoff in *statu nascenti* zugegen ist.



Man erhält diese Nitroverbindung aus dem Mannit, indem man ihn in concentrirter Salpetersäure auflöst, und hierauf Schwefelsäure zusetzt, worauf sich der Nitromannit ausscheidet.

Nitromannit

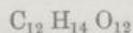
Derselbe bildet weisse, seidenglänzende, feine Nadeln, die nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, aber leicht in kochendem Alkohol und Aether löslich sind. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt er, bei stärkerem verbrennt er mit schwacher Verpuffung. Durch Schlag dagegen explodirt er mit heftigem Knall.

Man hat den Nitromannit statt des Knallquecksilbers in den Zündhütchen mit Vortheil angewendet. Bei längerem Aufbewahren scheint er sich aber zu zersetzen.

explodirt durch Schlag.

Durch Behandlung mit Schwefelammonium wird er in gewöhnlichen Mannit zurückverwandelt.

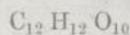
D u l c i t.



Dulcit. Der Dulcit ist in einer aus Madagascar kommenden, ihrer Abstammung nach unbekanntem Substanz enthalten.

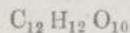
Der Dulcit (Dulcose) bildet grössere Krystalle des monoklinoëdrischen Systems, die schwach süß schmecken, bei 190° C. schmelzen, und in höherer Temperatur sich zersetzen. Vom Mannit unterscheidet er sich durch die Form der Krystalle und beinahe vollständige Unlöslichkeit in siedendem Alkohol. Im Uebrigen kommen seine Eigenschaften mit denen des Mannits überein, mit dem er, wie obige Formel zeigt, auch gleich zusammengesetzt ist.

Q u e r c i t.



Quercit. ist ein aus den Eicheln dargestellter, süß schmeckender, mannitähnlicher Stoff. Er krystallisirt in farblosen, wohlausgebildeten Prismen, schmilzt bei 235° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit Salpetersäure liefert er nur Oxalsäure, mit Salpetersäure und Schwefelsäure eine detonirende Nitroverbindung, die aber nicht krystallisirbar ist; in seinen übrigen Eigenschaften gleicht er dem Mannit, von dem er sich wie das mit ihm isomere Mannitan, durch $-2HO$ in der Zusammensetzung unterscheidet.

P i n i t.



Pinit. Wird aus einer in Australien vorkommenden Pinusart, *Pinus lambertiana* (auch in Californien soll sie vorkommen), gewonnen. Er krystallisirt in harten warzigen Krystallgruppen; schmeckt fast so süß wie Rohrzucker, löst sich leicht in Wasser, aber fast nicht in absolutem Alkohol und seine Lösungen drehen die Polarisationssebene nach rechts. Alkalische Kupferoxydlösungen reducirt er auch nach Behandlung mit verdünnten Säuren nicht, und ist nicht gährungsfähig.

Dritte Gruppe.

G l u c o s i d e.

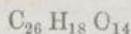
Allgemeiner Charakter. Glucoside nennt man eine Gruppe organischer Verbindungen, deren gemeinsames Band die Eigenschaft ist, durch die Einwirkung von Säuren, von Alkalien oder von Fermenten, gewöhnlich unter Aufnahme von Wasser, sich in Zucker und andere Stoffe zu spalten. Der bei diesen Spaltungen auftretende Zucker ist häufig Traubenzucker, zuweilen aber zeigt er ein abweichendes Verhalten gegen polarisirtes Licht und besitzt auch ein vom Traubenzucker verschiedenes Reduktionsvermögen für alkalische Kupferoxydlösungen. Die bei der Spaltung der Glucoside neben Zucker sich bildenden Verbindungen sind sehr verschiedener Natur, zuweilen sind es Säuren, zuweilen indifferente krystallisirte oder harzartige Stoffe.

Die Glucoside sind im Pflanzenreiche sehr verbreitet und kein einziges derselben ist bisher noch auf synthetischem Wege künstlich dargestellt worden. Die meisten der früher unter dem Namen Bitterstoffe zusammengefassten organischen Verbindungen scheinen hierher zu gehören.

Rationelle Formeln für die Glucoside sind vorläufig nicht aufzustellen, doch leiten sie sich jedenfalls vom Typus Wasser ab.

Die hierher gehörigen Stoffe sind sehr zahlreich und vermehren sich noch fortwährend, wir werden daher nur die wichtigeren derselben näher ins Auge fassen.

S a l i c i n.

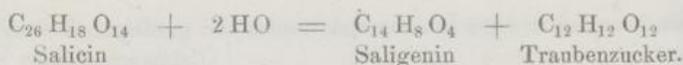


Das Salicin, welches sich in der Rinde und den Blättern der meisten Weiden (*Salix*-Arten), in einigen Pappelarten, in den Blütenknospen der *Spiraea ulmaria* und anderen Spiräen und vielleicht auch im Bibergeil (*Castoreum*) findet, stellt kleine farblose glänzende Prismen von intensiv bitterem Geschmacke dar, die bei 120° C. schmelzen, in höherer Temperatur sich zersetzen, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Auch in Alkohol ist das Salicin löslich, nicht aber in Aether. Seine wässrige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach links ab.

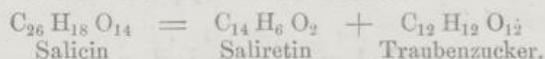
Von concentrirter Schwefelsäure wird das Salicin mit charakteristisch purpurrother Farbe gelöst.

Unter der Einwirkung eines in den Mandeln enthaltenen Fermentes und des Speichelfermentes spaltet sich das Salicin in Saligenin und Traubenzucker:

Das Salicin spaltet sich durch Fermente in Saligenin und Traubenzucker.



Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, namentlich mit Schwefelsäure, spaltet es sich in Saliretin und Zucker:



durch verdünnte Schwefelsäure in Saliretin und Zucker

und gibt mit verdünnter Salpetersäure Helicin.

Durch verdünnte Salpetersäure wird das Salicin in Helicin übergeführt. Mit Salpetersäure von verschiedener Stärke behandelt und gekocht, bilden sich Nitrosalicylsäure, die damit isomere Anilotsäure: $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{NO}_{10}$, und endlich Trinitrophenylsäure.

Durch schmelzendes Kali wird das Salicin unter Wasserstoffentwicklung in oxalsaures und salicylsaures Kali verwandelt, bei der Destillation über gebrannten Kalk liefert es Phenylalkohol und salicylige Säure; chromsaures Kali und Schwefelsäure damit destillirt, geben salicylige Säure, Ameisensäure und Kohlensäure.

Aus allen diesen Reactionen ergibt sich ein inniger Zusammenhang des Salicins mit den Salicyl- und Phenylverbindungen.

Darstellung.

Man erhält das Salicin aus den Weidenrinden, indem man dieselben mit Wasser auskocht, die wässrige Lösung unter Zusatz von Bleioxydhydrat concentrirt, aus dem Filtrat das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und zur Krystallisation verdunstet. Auch aus Populin kann es dargestellt werden.

Das Salicin wird im Grossen fabrikmässig dargestellt, da es in der Medicin als fiebertreibendes Mittel, als Surrogat für Chinin angewendet wird.

Saligenin.

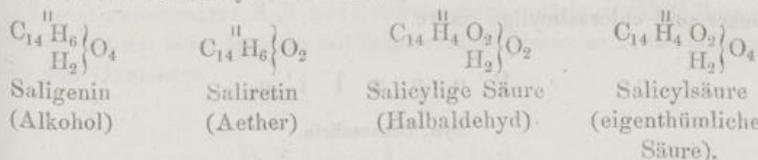
Saligenin: $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$. Dieser Körper ist eines der Spaltungsproducte des Salicins bei der Einwirkung von Fermenten. Man versetzt eine wässrige Salicinlösung mit etwas Emulsin, oder Mandelmilch, welche dieses Ferment enthält, oder auch wohl mit Speichel, und lässt bei 20—30° C. diese Fermente 10—12 Stunden lang einwirken. Man schüttelt hierauf die Flüssigkeit, die Saligenin und Zucker enthält, mit Aether, der das Saligenin aufnimmt und beim Verdunsten dasselbe in glänzenden rhombischen Krystallblättern zurücklässt.

Die Krystalle des Saligenins sind in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmelzbar. Die Lösung des Saligenins färbt sich mit Eisenchlorid tief blau.

Wird das Saligenin über 100° C. erhitzt, so wird es unter Bildung von salicyliger Säure und Saliretin zersetzt. Durch Behandlung mit verdünnten Säuren wird es ebenfalls in Saliretin verwandelt. Durch Oxydationsmittel geht es in salicylige Säure und Salicylsäure über. Durch concentrirte Salpetersäure wird es in Trinitrophenylsäure übergeführt.

Seinem Verhalten nach könnte man das Saligenin als einen zweiatomigen Alkohol betrachten, dessen Aether oder Anhydrid das Saliretin

dessen Halbaldehyd die salicylige Säure, und dessen eigenthümliche Säure endlich die Salicylsäure wäre:



Das Saligenin kann als der Alkohol der Salicylsäure angesehen werden.

Für diese Stellung des Saligenins im System spricht sein Verhalten, allein es fehlen entscheidende Belege für die Uebertragbarkeit der Atomgruppe $C_{14} \overset{H}{H_6}$, mit anderen Worten für die Berechtigung der Annahme eines solchen Radicals.

Saliretin: $C_{14} H_6 O_2$. Dieser durch Wasserverlust aus dem Saligenin sich bildende Körper wird bei der Behandlung des Salicins mit Schwefelsäure als directes Spaltungsproduct desselben erhalten. Es ist eine amorphe harzartige leicht gelb werdende Masse, die unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol ist. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in Trinitrophenylsäure, bei der trockenen Destillation liefert es unter anderen Producten Phenylalkohol.

Saliretin

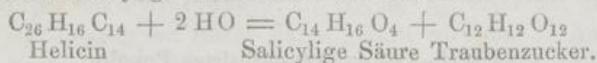
Helicin: $C_{26} H_{16} O_{14}$. Dieser Körper entsteht durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Salicin. Er krystallisirt in weissen Nadeln, schmeckt etwas bitter, ist in kochendem Wasser und in Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether, schmilzt bei $175^{\circ} C.$, und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Helicin

Das Helicin ist selbst wieder ein Glucosid, und zwar das Glucosid der salicyligen Säure.

Das Helicin ist selbst wieder ein Glucosid, es spaltet sich in salicylige Säure und Zucker.

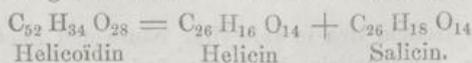
Durch Emulsin und durch verdünnte Säuren und Alkalien spaltet es sich nämlich in salicylige Säure und Traubenzucker:



Durch Bierhefe zerfällt das Helicin in salicylige Säure, Kohlensäure und Alkohol, welche letztere Producte natürlich aus dem Zucker stammen.

Helicoïdin: $C_{52} H_{34} O_{28} + 3aq$. Bei der Behandlung des Salicins mit sehr verdünnter Salpetersäure entsteht zuweilen statt des Helicins eine andere Verbindung, das Helicoïdin, farblose Krystallnadeln, die bei ihrer Spaltung durch Fermente und Säuren in Zucker, salicylige Säure und Saligenin oder Saliretin zerfallen. Man kann daher diesen Körper als eine Verbindung von Salicin mit Helicin betrachten:

Helicoïdin



Ist eine Verbindung von Salicin und Helicin.

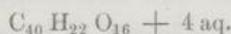
Salicin, Saligenin und Helicin liefern mit Chlor mehrere Substitutionsderivate, welche besonders dadurch interessant erscheinen, dass sie, insofern ihre Muttersubstanzen spaltungsfähig sind, durch Fermente oder

Substitutionsderivate des Salicins.

verdünnte Säuren in ganz analoger Weise gespalten werden. So liefert Chlorsalicin Zucker und Chlorsaligenin oder Chlorsaliretin, Chlorhelicin, Zucker und chlorsalicylige Säure.

P o p u l i n.

Syn. Benzosalicin.



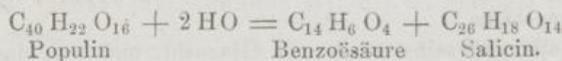
Populin

Das Populin findet sich in der Rinde und in den Blättern verschiedener Pappeln, namentlich in der Esche, *Populus tremula*, neben Salicin. Es bleibt bei der Darstellung des Letzteren in der Mutterlauge, und lässt sich daraus durch kohlen-saures Kali ausfällen. Durch Umkrystallisiren wird es gereinigt.

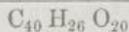
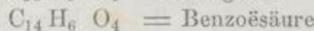
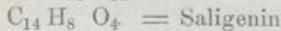
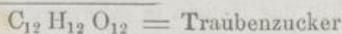
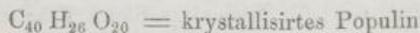
Es stellt ein zartes, weisses, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver dar, welches einen kratzend süssen Geschmack besitzt, in Wasser schwer, aber in Alkohol und Säuren leicht löslich ist, und aus der Lösung in Säuren durch Alkalien gefällt wird. Bei 100° C. verliert es sein Krystallwasser, schmilzt bei 180° C. und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich wie Salicin purpurroth.

Das Populin enthält die Elemente des Salicins und der Benzoësäure minus 2 Aeq. HO.

In der That verwandelt es sich mit Barytwasser gekocht in Salicin und Benzoësäure:

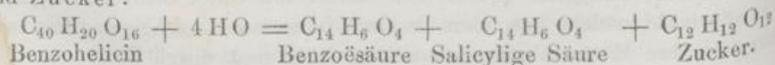


Mit verdünnten Säuren behandelt, zerlegt es sich in Benzoësäure, Saliretin und Traubenzucker. Man kann es daher im krystallisirten Zustande als eine Verbindung von Benzoësäure, Saligenin und Zucker betrachten:



Behandelt man das Populin mit Salpetersäure, so geht es in einem Helicin analoge Verbindung, das Benzohelicin: $C_{40}H_{20}O_{16}$, über, die sich auch dem Helicin ähnlich verhält und in kurzen Prismen krystallisirt.

So wie das Helicin sich in salicylige Säure und Zucker spaltet, so spaltet sich das Benzohelicin in Benzoësäure, salicylige Säure und Zucker:



kann als eine Verbindung von Benzoësäure, Saligenin und Zucker angesehen werden.

Benzohelicin

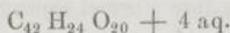
spaltet sich in Benzoësäure, salicylige Säure und Zucker.

Benzo
I
salicyl
säureI
andere
mit W
den KI
bittere
kochen
hitzen
Tempe
verbinE
ZuckeU
verwa
derart
rothe
amorp
Säuren
mit bl
färbt
Verbin
BildunP
stellt
schwer
W
so zer

Durch Kochen mit Bittererde geht das Benzohelicin in Helicin und Benzoësäure über.

Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure entsteht aus dem Populin salicylige Säure, beim Kochen mit Salpetersäure liefert es Trinitrophenylsäure und Oxalsäure.

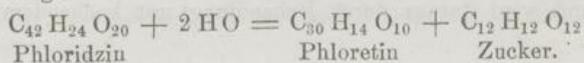
Phloridzin.



Dieses Glucosid kommt in der Wurzelrinde der Aepfel-, Kirsch- und anderer Obstbäume vor, und wird daraus durch Auskochen der Rinde mit Wasser und Umkrystallisiren und Entfärbung der sich ausscheidenden Krystalle mit Thierkohle gewonnen.

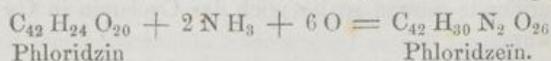
Das Phloridzin stellt weisse seidenglänzende Nadeln dar, die einen bitteren hinterher süßlichen Geschmack besitzen. Das Phloridzin ist in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen verliert es zuerst sein Krystallwasser und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit einigen Metalloxyden, wie Silberoxyd und Bleioxyd, verbindet es sich.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Phloretin und Zucker zerlegt:



zerfällt
mit Säuren
in Phloretin
und
Zucker.

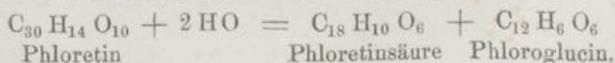
Unter der Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft verwandelt sich eine mit Ammoniak versetzte Auflösung von Phloridzin derart, dass die anfänglich farblose Lösung eine intensiv purpurothe Färbung annimmt. In der Lösung ist ein stickstoffhaltiger amorpher Körper das Phloridzeïn: $C_{42}H_{30}N_2O_{26}$, enthalten, der durch Säuren aus der Lösung mit rother Farbe gefällt wird und in Ammoniak mit blauer Farbe löslich ist. Durch Reductionsmittel wird er entfärbt, färbt sich aber bei Zutritt von Sauerstoff sogleich wieder roth. Diese Verbindung verhält sich gewissen Chromogenen (s. d.) sehr ähnlich. Die Bildung des Phloridzeïns versinnlicht nachstehende Formelgleichung:



geht durch
Sauerstoff
bei Ge-
genwart
von Am-
moniak in
Phlorid-
zeïn über.

Phloretin: $C_{30}H_{14}O_{10}$. Dieses Spaltungsproduct des Phloridzins stellt weisse krystallinische Blättchen dar, die in Wasser und Aether schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich sind.

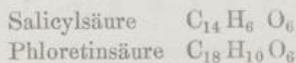
Wird es mit Barythydrat oder einer anderen starken Base gekocht, so zerfällt es in Phloretinsäure und Phloroglucin:



Phloretin
spaltet
sich durch
starke Al-
kalien un-
ter Was-
serauf-
nahme in
Phloretin-
säure und
Phloroglu-
cin.

Phloretin-
säure.

Phloretinsäure: $C_{18}H_8O_4$, 2HO. Die Phloretinsäure bildet lange farblose Krystallnadeln, in kochendem Wasser, Weingeist und Aether ist sie leicht löslich. Mit den Basen bildet sie lösliche, leicht krystallisirbare Salze. Die Phloretinsäure scheint der Salicylsäure wirklich homolog zu sein:

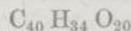


und in diesem Falle müsste ihre Formel typisch $C_{18}H_8O_2(H_2)_4$ geschrieben werden.

Phloro-
glucin.

Phloroglucin: $C_{12}H_6O_6 + 4 \text{ aq.}$ Farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen von stark süßem Geschmack. Beim Erwärmen verliert es sein Krystallwasser und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es ist in seinem sonstigen Verhalten dem Orcin (s. unten) sehr ähnlich.

Cyclamin.



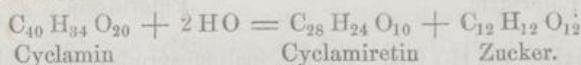
Cyclamin

Dieses Glucosid ist in den Wurzelknollen von *Cyclamen europaeum* enthalten und wird daraus durch Behandlung mit kochendem Alkohol ausgezogen.

Das Cyclamin stellt ein weisses amorphes, kratzend bitter schmeckendes Pulver dar, welches bei vorsichtigem Erwärmen in Wasser löslich ist. In Alkohol löst es sich in reichlicher Menge, in Aether dagegen ist es unlöslich. Die wässrige Lösung zeigt ziemlich starke Fluorescenz. Wird die wässrige Lösung bis nahe zum Kochen erhitzt, so coagulirt sie wie Albuminlösung, das ausgeschiedene Coagulum löst sich aber nach einiger Zeit wieder in der Flüssigkeit. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich in höherer Temperatur. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit schön violetter Farbe löslich. In das Blut von Thieren gebracht, wirkt es rasch und energisch giftig.

ist ein
heftiges
Gift,
spaltet
sich durch
verdünnte
Säuren in
Cyclamire-
tin und
Zucker.

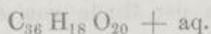
Durch verdünnte Säuren spaltet sich das Cyclamin in Cyclamiretin und Zucker:



Das Cyclamiretin ist ein in Alkohol löslicher, in Wasser und Aether unlöslicher, indifferent, harzartiger Körper. Der Zucker scheint mit dem Traubenzucker nicht identisch zu sein. Er ist unkrystallisirbar.

Q u e r c i t r i n .

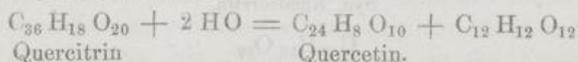
Syn. Rutinsäure.



Ein aus Quercitron, einem aus Nordamerika eingeführten gelben Quercitrin Farbstoff, dargestelltes Glucosid, welches ausser der Rinde von *Quercus tinctoria*, von der das Quercitron stammt, auch in den Blättern von *Ruta graveolens*, in den Blütenknospen von *Capparis spinosa*, und in den chinesischen Gelbbeeren enthalten ist.

Das Quercitrin stellt kleine gelbe Krystalle dar, die in Wasser und Aether wenig, in Alkohol dagegen leicht löslich sind. Es schmilzt bei 180° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich unter Wasser-aufnahme in Quercetin und Zucker:



Quercitrin

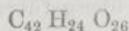
Quercetin.

spaltet sich mit Säuren in Quercetin und Zucker.

Das Quercetin: $C_{24}H_8O_{10}$, stellt mikroskopische, in Alkohol leicht lösliche Nadeln dar.

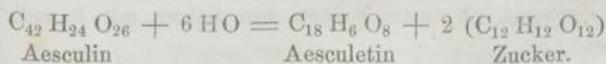
Der bei der Spaltung des Quercitrins gebildete Zucker ist von Traubenzucker verschieden. Er reducirt weniger Kupferoxyd und ist optisch unwirksam.

A e s c u l i n .



Das Aesculin findet sich in der Rinde der Rosskastanie: *Aesculus hippocastanum*.

Es bildet farblose Nadeln, die in kochendem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Die wässrige Lösung zeigt die Erscheinung der Fluorescenz in ausgezeichnetem Grade. Das Aesculin schmilzt bei 160° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Durch Fermente (Emulsin) und durch verdünnte Säuren wird es in Aesculetin und Zucker zerlegt:



Aesculin

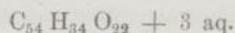
Aesculetin

Zucker.

Die wässrige Lösung fluorescirt stark, spaltet sich in Aesculetin und Zucker.

Das Aesculetin: $C_{18}H_6O_8$, stellt farblose, in kochendem Wasser und in Alkohol lösliche Krystallblättchen dar. Es reducirt Kupferoxydsalze und seine Lösungen fluoresciren.

Phillyrin.

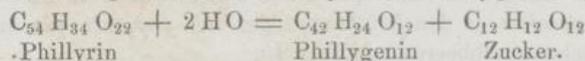


Phillyrin

Dieses Glucosid ist in der Rinde von *Phillyrea latifolia* enthalten und wird daraus durch Kochen mit Wasser ausgezogen.

In heissem Wasser und in Alkohol lösliche, geschmacklose Krystalle, welche ihr Krystallwasser bei 100° C. verlieren. Durch Fermente und verdünnte Säuren spaltet sich das Phillyrin in Phillygenin und Zucker.

spaltet
sich in
Phillyge-
nin und
Zucker.



Das Phillygenin: $C_{42}H_{24}O_{12}$, stellt weisse perlgänzende Krystalle dar, die in Alkohol und Aether löslich sind.

Convulvin.

Syn. Rhodeoretin,



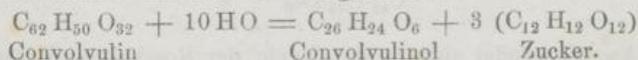
Convulvin

ist ein in der Jalappenwurzel (*Convolvulus Schiedeanus*) als wirksamer Bestandtheil derselben enthaltenes Glucosid, welches man daraus durch Extraction mit Weingeist darstellen kann.

Das Convulvin ist ein gelbliches, wie Gummi aussehendes Harz, welches bei 150° C. schmilzt und sich bei wenig höherer Temperatur zersetzt. Es ist geruch- und geschmacklos, von schwach saurer Reaction, in Wasser nur wenig löslich, nicht in Aether, leicht dagegen in Alkohol.

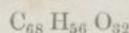
Durch Fermente und durch verdünnte Säuren wird das Convulvin in Convulvinol und Zucker übergeführt:

spaltet
sich durch
Fermente
und Sä-
uren in Con-
vulvulinol
und
Zucker.



Das Convulvinol: $C_{26}H_{24}O_6$, HO, geht mit Alkalien behandelt in die einbasische krystallisirbare Convulvinolsäure, die mit Salpetersäure behandelt, ebenso wie das Convulvin selbst, die mit der Sebacylsäure isomere, vielleicht damit identische Ipomsäure gibt. Durch Behandlung mit Alkalien wird das Convulvin in Convulvinsäure (Rhodeoretinsäure): $C_{62}H_{50}O_{32}$, 3HO verwandelt, eine stark saure gummiartige Masse, die in Wasser und Alkohol löslich ist und, wie es scheint, nur zwei Reihen von Salzen mit 1 und 2 Aequivalenten Metall bildet.

Jalappin.



Jalappin

Das Jalappin ist dem Convulvin homolog, und in dem Rhizom von

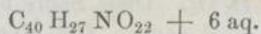
Convulvulus orizabensis, einer Jalappenart, enthalten, und wird auch wie Ersteres dargestellt.

Es stellt ein in Alkohol und Aether leicht lösliches Harz dar, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren sich in Jalappinol und Zucker spaltet. Das Jalappinol aber wird durch starke Basen in Jalappinsäure übergeführt, wobei einfach Wasseraufnahme stattfindet. Die Formel der Jalappinsäure ist nämlich: $C_{68}H_{56}O_{32}, 3HO$.

spaltet sich in Jalappinsäure und Zucker.

Das Jalappinol: $C_{32}H_{30}O_6, HO$, geht bei der Behandlung mit Alkalien in Jalappinolsäure: $C_{32}H_{30}O_6$, über.

A m y g d a l i n.



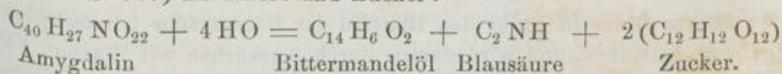
Dieses sehr interessante stickstoffhaltige Glucosid ist bis jetzt nur aus den bitteren Mandeln dargestellt, doch kommt es auch in den Blättern und Beeren von *Prunus Laurocerasus*, in den Blüten, der Rinde und den Fruchtkernen von *Prunus Padus*, in der Rinde und den jungen Trieben und Blättern von *Sorbus aucuparia*, in den Fruchtkernen der Kirschen, Aprikosen und Pfirsische und vielen anderen Pomaceen und Amygdaleen vor.

Amygdalin.

Durch Ausziehen der durch Pressen von fettem Oel befreiten bitteren Mandeln mit Alkohol gewonnen, stellt das Amygdalin kleine, farblose, perlmutterglänzende Krystallblättchen dar, die geruchlos sind, und schwach bitter schmecken. Das Amygdalin löst sich leicht in kochendem Wasser und Weingeist, nicht in Aether auf, beim Erhitzen verliert es zuerst sein Krystallwasser, und zersetzt sich dann.

Seine merkwürdigste Eigenschaft ist sein Verhalten zu einem in den Mandeln überhaupt, den bitteren wie den süßen enthaltenen Fermente: dem Emulsin. In Berührung mit diesem, und bei Gegenwart jener Bedingungen, die für Gährvorgänge wesentlich erscheinen, zerfällt es nämlich unter Aufnahme von Wasser in Bittermandelöl (s. dieses S. 305) Blausäure und Zucker:

Bittermandelöl-gäh- rung.



Amygdalin

Bittermandelöl

Blausäure

Zucker.

Es ist übrigens nicht gewiss, ob diese Spaltung der obenstehenden Formelgleichung genau entsprechend vor sich geht, da nach Einigen bei dieser Zersetzung auch Ameisensäure auftreten soll.

In kochendem Wasser verliert das Ferment seine Wirkung und hierin ist es begründet, dass man nur sehr wenig oder gar kein Bittermandelöl erhält, wenn man die zerstoßenen Mandeln sogleich mit Wasser zum Sieden erwärmt. Man muss sie, um eine gute Ausbeute zu erhalten, zuerst mit kaltem Wasser einige Zeit zusammenstellen, und dann erst destillieren.

Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Amygdalin in analoger Weise.

Verwandelt sich mit Alkalien gekocht in Amygdalinsäure,

Wird das Amygdalin mit Alkalien gekocht, so entweicht sämtlicher Stickstoff in der Form von Ammoniak, und es bildet sich Amygdalinsäure, die mit der Basis verbunden bleibt.

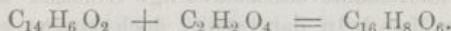
Die Amygdalinsäure: $C_{40}H_{26}O_{24}$, ist eine nichtkrystallisirbare, zerfliessliche, saure Masse, die Silberoxydsalze reducirt und mit Basen nichtkrystallisirbare Salze bildet.

durch Salzsäure in Mandelsäure,

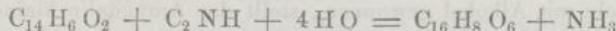
Kocht man das Amygdalin mit Salzsäure, so erhält man unter gleichzeitiger Bildung von Salmiak und brauner Huminkörper, die durch Aether aus diesem Gemenge ausziehbar

die als eine Verbindung von Bittermandelöl mit Ameisensäure betrachtet werden kann.

Mandelsäure: $C_{16}H_8O_6$. Diese Säure bildet farblose Krystalle ist sehr leicht löslich und stark sauer. Die Mandelsäure kann als eine Verbindung von Bittermandelöl mit Ameisensäure betrachtet werden:



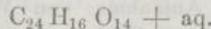
Dass diese Ansicht ihre Berechtigung hat, ergibt sich daraus, dass man sie auch aus einer Mischung von Bittermandelöl und Blausäure durch Kochen mit Salzsäure gewinnen kann, wobei die Blausäure unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser in Ameisensäure und Ammoniak verwandelt wird, welche Erstere mit dem Bittermandelöl sich zu Mandelsäure vereinigt, die ihrerseits an das Ammoniak tritt:



Bittermandelöl Blausäure Mandelsäure.

ferner auch aus der Thatsache, dass die Mandelsäure mit Oxydationsmitteln behandelt dieselben Producte liefert, welche Ameisensäure und Bittermandelöl für sich geben.

A r b u t i n.



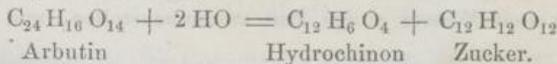
Arbutin

Dieses Glucosid ist in den Blättern der Bärentraube (*Arctostaphylos uva ursi*) enthalten, und wird daraus durch Auskochen mit Wasser, Fällen des Filtrats mit Bleiessig, und Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff von Blei befreiten Lösung gewonnen.

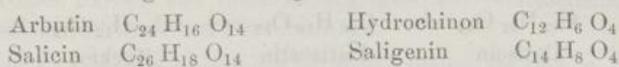
Es stellt weisse, seideglänzende, in kochendem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln dar, die einen bitteren Geschmack besitzen. Ihre Lösung reducirt alkalische Kupferoxydlösungen nicht.

spaltet sich durch Fermente und Säuren in Hydrochinon und Zucker.

Sehr merkwürdig ist die Spaltung des Arbutins durch Emulsin und verdünnte Säuren. Unter der Einwirkung dieser Agentien zerfällt es nämlich in Hydrochinon (s. dieses S. 455) und Zucker:



Arbutin und Hydrochinon erscheinen ihrer Zusammensetzung nach dem Salicin und Saligenin homolog:



Doch sprechen trotz mannigfacher Uebereinstimmung der wechselseitigen Beziehungen gewichtige Umstände gegen eine wirkliche Homologie.

Weitere Glucoside sind nachstehende, die aber theilweise nur sehr unvollkommen studirt sind, weshalb wir sie nur kurz mit ihren Haupteigenschaften anführen: Weitere Glucoside.

Solanin. Richtige Formel noch nicht festgestellt. Dieser Körper wurde früher für ein Alkaloid und für stickstoffhaltig angesehen, neuere Untersuchungen aber haben gezeigt, dass der geringe Stickstoffgehalt eine Verunreinigung, und dass er ein Glucosid ist. Das Solanin findet sich in mehreren Solaneen, z. B. in den Beeren von *Solanum nigrum*, und in den Kartoffelkeimen. Aus Letzteren gewinnt man es, indem man dieselben mit verdünnter Salzsäure auszieht, und die eingeeengte Lösung mit Kalk fällt. Aus dem Kalkniederschlage zieht man das Solanin mit Alkohol aus. Solanin

Das Solanin stellt farblose, mikroskopische Krystalle dar, von bitterem, zugleich kratzendem Geschmack. Es ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich, und ist sehr giftig. Ist sehr giftig.

Durch verdünnte Säuren spaltet es sich in Solanidin und Zucker.

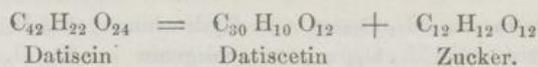
Ononin: $C_{60}H_{34}O_{26}$? Ein in der Wurzel von *Ononis spinosa* enthaltenes Glucosid, welches beim Kochen mit Säuren sich in einen Formononetin genannten Körper und Zucker spaltet. Durch Alkalien entsteht aus dem Ononin das Onospin: $C_{60}H_{34}O_{25}$?, welches ebenfalls ein Glucosid ist, und sich durch verdünnte Säuren in Ononetin und Zucker spaltet. Die Richtigkeit der Formeln aller dieser Verbindungen ist aber noch nicht genügend festgestellt.

Saponin. Senegin. Formel noch nicht festgestellt. Das Saponin ist eine weisse, geruchlose, amorphe Masse von süßlich kratzendem Geschmack, welche in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Die Lösungen schäumen wie Seifenwasser. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Chinovasäure und Zucker. Saponin.

Das Saponin ist in der Seifenwurzel, *Saponaria officinalis*, in der Wurzel von *Gypsophylla Struthium* und *Polygala Senega* und mehreren anderen Pflanzen enthalten.

Datiscin: $C_{42}H_{22}O_{24}$. Ein in der Wurzel von *Datisca cannabina*, einer in Ostindien zum Gelbfärben der Seide benutzten Droge, enthaltenes Glucosid. Es krystallisirt in Blättchen, ist in heissem Wasser und Alkohol löslich, schmeckt bitter und löst sich in Alkalien mit tiefgelber Datiscin.

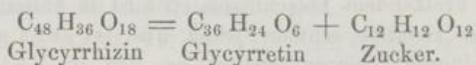
Farbe. In höherer Temperatur zersetzt es sich. Durch verdünnte Säuren zerfällt es in Datiscecin und Zucker:



Glycyrrhizin

Glycyrrhizin: $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{O}_{18}$? Dieses Glucosid ist in der Süßholzwurzel: *Glycyrrhiza glabra*, enthalten, und wird daraus durch Fällen des wässerigen Auszuges mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Bleiessig und Zersetzung des Bleiniederschlages durch Schwefelwasserstoff gewonnen. Das Glycyrrhizin ist eine amorphe, gelbe, gummiähnliche Masse, die sich zu einem blassgelben, feinen Pulver zerreiben lässt. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem und in Alkohol leicht löslich. Die concentrirte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Das Glycyrrhizin schmeckt süß und hintennach kratzend. Beim Erhitzen schmilzt es und wird zersetzt. Es verhält sich wie eine schwache Säure. Die Lösungen reagiren sauer und mit Basen geht es wenig beständige Verbindungen ein. Es ist der geistigen Gährung nicht fähig, und seine Lösung ist ohne Wirkung auf polarisirtes Licht. Wird es aber mit verdünnten Säuren gekocht, so spaltet es sich in einen in Wasser unlöslichen harzartigen Körper: Glycyrretin, und in Zucker, der in Lösung bleibt. Die Spaltung erfolgt wahrscheinlich nach der Formelgleichung:

spaltet sich durch verdünnte Säuren in Glycyrretin und Zucker.



Der Zucker ist unkrystallisirbar.

Panaquilon.

Ein dem Glycyrrhizin sehr ähnlicher Körper ist das Panaquilon aus der amerikanischen Ginsengwurzel.

Caincasäure.

Caincasäure: $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}_{14}$, ein in der Caincawurzel (*Chiococca anguifuga*) und *Chiococca racemosa* vorkommendes Glucosid von dem Charakter einer schwachen Säure, welches von verdünnten Säuren wahrscheinlich in Chinovasäure und Zucker zerlegt wird. Ist dem wirklich so, so enthalten Caincasäure und Saponin (s. d.) dieselben näheren Bestandtheile, aber wahrscheinlich in anderen Verhältnissen.

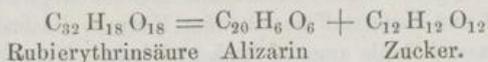
Die Chinovasäure: $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$, findet sich in mehreren Chinarrinden, namentlich auch in *China nova*, und ist wahrscheinlich ein Spaltungsproduct des Saponins und der Caincasäure. Sie stellt eine amorphe in Alkohol und Aether lösliche Masse dar, die sich mit Basen zu noch wenig studirten amorphen Salzen verbindet.

Rubierythrin-säure

Rubierythrin-säure: $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{O}_{18}$. Dieses saure Glucosid ist in der Krappwurzel enthalten. Man stellt sie daraus dar, indem man den wässerigen Auszug der Krappwurzel mit Bleizucker fällt, das Filtrat mit basisch essigsauerm Bleioxyd versetzt, und das dadurch gefällte rubierythrin-säure Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Rubierythrin-säure stellt gelbe seidglänzende Prismen dar, die in heissem Wasser,

Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Säure löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe, und diese Lösung gibt mit verschiedenen Metalloxyden schön roth gefärbte Niederschläge.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure spaltet sie sich in Alizarin und Zucker.



spaltet
sich durch
Säuren,
Alkalien
und Fer-
mente in
Alizarin
und
Zucker.

Dieselbe Zersetzung erleidet die Rubierythrin-säure auch beim Kochen mit Alkalien, und bei der Einwirkung eines im Krapp enthaltenen Ferments. Wir werden das Alizarin weiter unten näher besprechen.

Chitin: $C_{18}H_{15}NO_{12}$. Dieser merkwürdige Stoff bildet das Skelett und den Panzer der Gliederthiere (Articulaten). Er findet sich in den Flügeldecken der Käfer, in den Panzern der Crustaceen, in den Bedeckungen der Spinnen, bildet aber nicht bloss das äussere Gerüste, sondern dringt auch in die inneren Organe, in die Tracheen, in den Darmkanal, und daher geschieht es, dass durch die Reindarstellung dieses Stoffes nicht selten die Form der Thiere oder einzelne Organe derselben ganz gut erhalten bleiben.

Das Chitin ist ein weisser amorpher, zuweilen durchscheinender Körper, welcher in der Regel die Form des Gewebes zeigt, aus welchem er dargestellt wurde. Das Chitin ist unlöslich in Wasser, Essigsäure, Alkalien, in Aether, Weingeist und verdünnten Mineralsäuren. Längere Zeit mit Schwefelsäure gekocht, liefert es Ammoniak und Traubenzucker; da es wahrscheinlich ist, dass das Ammoniak dabei nur als secundäres Zersetzungsproduct eines stickstoffhaltigen Körpers auftritt, so muss das Chitin zu den Glucosiden gezählt werden.

Am besten stellt man das Chitin aus den Flügeldecken der Maikäfer dar, indem man dieselben successive mit Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Kalilauge erschöpft.

Zu den Glucosiden zählen wir ausserdem die Gerbstoffe und die sogenannten Bitterstoffe. Obgleich von ersteren nur einige wenige als wirkliche Glucoside nachgewiesen sind, so lässt der übereinstimmende chemische Charakter aller hierher gehörigen Stoffe kaum daran zweifeln, dass auch die übrigen eine analoge Constitution besitzen. Was die Bitterstoffe anbelangt, so sind mehrere davon schon als Glucoside erkannt und aus der Reihe der Bitterstoffe verschwunden, um in die der Glucoside einzutreten, so dass man auch hier mit Wahrscheinlichkeit voraussagen kann, dass viele der übrigen bei näherer Untersuchung sich ebenfalls noch als Glucoside erweisen werden.

Gerbstoffe. (Gerbsäuren.)

Allgemeiner Charakter.

Allgemeiner Charakter. Unter der Bezeichnung Gerbstoffe oder Gerbsäuren begreift man eine Anzahl stickstofffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Körper, die fest, und zwar theils krystallisirt und theils amorph sind, und keinen Geruch, aber einen eigenthümlich herben zusammenziehenden Geschmack besitzen. Dieselben sind in Wasser und Alkohol löslich, ebenso zuweilen in Aether; ihre Lösungen reagiren sauer, und geben mit den meisten Metalloxyden Niederschläge. Die Gerbsäuren zeigen demnach den Charakter schwächer Säuren. Leimlösung wird durch die Auflösungen der Gerbstoffe ebenfalls gefällt, und mit thierischer Haut (leimgebenden Geweben) gehen sie unlösliche Verbindungen ein, in welchen die Neigung der Häute zur Fäulniss vollständig aufgehoben ist (Lederfabrikation). Die Gerbstoffe sind nichtflüchtig, und geben beim Erhitzen, indem sie sich zersetzen, sogenannte Pyrosäuren, d. h. auf dem Wege der trockenen Destillation gewonnene einfachere Verbindungen von saurem Charakter. Eisenoxydsalze färben sie schwarz oder grün.

Die Gerbstoffe gehören zu den im Pflanzenreiche verbreitetsten Stoffen. Sie finden sich fast in allen Pflanzen und allen Organen derselben. Eine künstliche Darstellung derselben ist noch nicht bekannt. Wegen ihrer adstringirenden, die Contractilität der Gewebe erhöhenden, und daher die Se- und Excretionen mässigenden Wirkung finden sie als Arzneimittel mehrfache Anwendung. Ihre wichtigste Anwendung ist aber ihre technische zur Lederfabrikation (Gerberei), zum Schönen der Weine und zur Bereitung der Dinte.

Die wichtigeren Gerbsäuren sind folgende:

Galläpfelgerbsäure,
Moringersäure,
Chinagerbsäure,
Kaffegerbsäure,
Catechugerbsäure,
Kinogerbsäure.

Nur die beiden Ersten sind genauer gekannt.

Galläpfelgerbsäure.

Syn. Tannin.

$C_{54}H_{22}O_{34}$.

Eigenschaften.

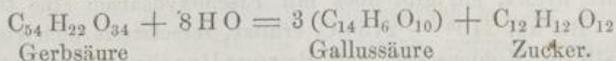
Die Galläpfelgerbsäure stellt eine farblose bis schwach gelbliche, zu einem feinen Pulver zerreibliche amorphe Masse dar, welche einen stark adstringirenden, aber nicht bitteren Geschmack besitzt. In Wasser,

Alkohol und Aether ist sie löslich, weniger in wasserhaltigem Aether. Auf Zusatz von Wasser theilt sich die ätherische Lösung in drei Schichten, die obere ist Aether, welche wenig Gerbsäure aufgelöst enthält, die mittlere eine Auflösung von Gerbsäure in Aether, und die untere eine syrupdicke wässrige Auflösung von Gerbsäure mit wenig Aether. Mit Eisenoxydsalzen gibt die Gerbsäure einen schwarzblauen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd, und auch bei sehr beträchtlicher Verdünnung der Eisenauflösung noch eine violette Färbung. Auf diesem Verhalten der Gerbsäure beruht einerseits die Bereitung der Dinte und andererseits eine empfindliche Reaction auf Eisenoxydsalze. Die Gerbsäure fällt ferner Brechweinstein, beinahe alle Alkaloïde, Albuminate und Leim.

Kochsalz, essigsäures Kali und andere Alkalisalze, so wie auch starke Säuren fällen die Gerbsäure aus ihren Auflösungen. Am vollständigsten wird sie übrigens daraus durch Hineinhängen eines Stückchens Haut oder Blase entfernt, die sich damit gerben, d. h. es aufnehmen.

Beim Erhitzen schmilzt die Gerbsäure und zersetzt sich bei 210° — 215°C. in Pyrogallussäure, Kohlensäure und Melangallussäure, welche Letztere in der Retorte zurückbleibt. Bei Luftabschluss hält sich eine wässrige Lösung der Gerbsäure unverändert, bei Luftzutritt dagegen schimmelt sie, nimmt aus der Luft Sauerstoff auf, gibt Kohlensäure ab, und zerfällt in Gallussäure und Zucker. Diese Zerlegung erfolgt unter der Einwirkung eines in den Galläpfeln enthaltenen Ferments, und wird daher durch Zusatz von Galläpfeln beschleunigt, aber auch Bierhefe, Emulsin, Albuminate bewirken sie, zerlegen aber gleichzeitig den gebildeten Zucker.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Gerbsäure unter Wasseraufnahme in Gallussäure und Zucker zerlegt:



Concentrirte Schwefelsäure löst die Gerbsäure unter Bräunung. Durch Chlor und activen Sauerstoff wird sie ebenfalls sehr rasch unter Bräunung zersetzt. Ihre Lösung in Alkalien absorbirt aus der Luft Sauerstoff begierig und zersetzt sich. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht Gallussäure.

Die Gerbsäure ist dreibasisch. Ihre Salze sind meist schwer löslich, amorph, und verändern sich in Lösung und im feuchten Zustande an der Luft sehr rasch.

Vorkommen. Die Galläpfelgerbsäure findet sich besonders reichlich in den Galläpfeln, und zwar in den gewöhnlichen und den chinesischen, — in allen Theilen von *Quercus infectoria*, im Sumach (*Rhus coriaria*) und wie es scheint auch im grünen Thee. Die Galläpfel sind bekanntlich pathologische Producte. Die besten: die asiatischen entstehen auf jungen Zweigen von *Quercus infectoria* durch den Stich der Gallwespe, wobei diese die Rinde durchbohrt, und ihre Eier darunter

Gibt bei der trockenen Destillation Pyrogallussäure.

und zerfällt durch Fermente und verdünnte Säuren in Gallussäure und Zucker.

Vorkommen.

legt. Durch die Verwundung erfolgt Anschwellung, die sich allmählich zu den Galläpfeln ausbildet, in welchen sich die Eier der Wespe entwickeln, und zum Wurme ausgebildet, daraus hervorkriechen, um sich später zum Insecte zu metamorphosiren. Die chinesischen Galläpfel sollen durch den Stich einer Aphis auf eine Sumachart entstehen.

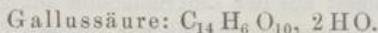
Fig. 17.



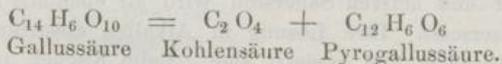
Darstellung.

Darstellung. Man erhält die Gerbsäure aus den Galläpfeln, indem man dieselben gepulvert in einen sogenannten Verdrängungsapparat: ein schmales, an einem Ende verschließbares Gefäß, Fig. 17 bringt und gewöhnlichen wasserhaltigen Aether langsam durchfließen lässt. Mit dem überschüssigen Aether fließt eine dickliche gelbe Flüssigkeit ab, die eine concentrirte Lösung von Gerbsäure in ätherhaltigen Wasser ist. Aus dieser Flüssigkeit wird die Säure durch Abdampfen gewonnen.

Zersetzungsproducte der Galläpfelgerbsäure.



Die Gallussäure bildet farblose seideglänzende Nadeln, die bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren. Sie ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, und löst sich in Alkohol und Aether ebenfalls leicht auf. Die Lösungen reagiren sauer, haben einen schwach sauren Geschmack, der zugleich zusammenziehend herbe ist. Leimlösung fällt Gallussäure nicht, sie gibt aber mit Eisenoxydsalzen eine tief blaue Färbung. Bis auf 210° — 215° C. erhitzt, zersetzt sie sich vollständig und zerfällt in Kohlensäure und Pyrogallussäure, welche letztere sublimirt:



Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Gallussäure gelöst, auf Zusatz von Wasser schlägt sich ein rothes körnig-krystallinisches Pulver nieder, Rothgallussäure: $C_{14}H_4O_8$.

Mit Basen bildet die Gallussäure wenig beständige Salze. Bei vorhandener überschüssiger Basis, namentlich überschüssigem Alkali, ziehen die gallussauren Salze rasch Sauerstoff aus der Luft an, und färben sich nacheinander gelb, grün, blau, roth und braun unter Bildung von Huminsäuren. Gold- und Silbersalze werden von Gallussäure reducirt. Hieran beruht die Anwendung der Gallussäure in der Photographie.

Die Gallussäure ist in geringer Menge in den Galläpfeln, ferner in

Gallussäure

zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Pyrogallussäure.

den Mangokörnern (*Mangifera indica*), in den Blättern der Bärentraube (*Arctostaphylos uva ursi*), in den Früchten der *Caesalpinia coriaria*, im Sumach, in einem Divi-Divi genannten Handelsgerbstoff und in mehreren anderen Pflanzen, der Rhabarberwurzel u. s. w. nachgewiesen. Die Gallussäure entsteht bei der Spaltung der Gerbsäure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure, durch Kochen der durch Zutritt der Luft noch nicht veränderten Gerbsäurelösung mit caustischen Alkalien, endlich durch die Wirkung eines in den Galläpfeln enthaltenen Ferments.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Lässt man mit Wasser befeuchtete gepulverte Galläpfel bei einer Temperatur von 20° — 30° C. bei Zutritt von Luft stehen, so geht die Gerbsäure allmählich in Gallussäure über. Aus dem nach Abgiessen einer braunen Flüssigkeit bleibenden Rückstande erhält man die Gallussäure durch Anskochen mit Wasser.

Pyrogallussäure: $C_{12}H_6O_6$

Pyrogallussäure.

Diese Säure entsteht, unter Abscheidung von Kohlensäure und Wasser, beim Erhitzen der Gallussäure, aber auch neben anderen Producten bei der trockenen Destillation der Gerbsäure selbst.

Die Pyrogallussäure sublimirt in perlmutterglänzenden Krystallblättchen, schmeckt bitter und röthet Lackmus nicht. Bei 115° C. schmilzt sie und sublimirt bei ungefähr 210° C. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Alkalien zusammengebracht, absorbirt sie Sauerstoff aus der Luft mit grösster Begierde, wobei die Lösung allmählich eine braune, beinahe schwarze Färbung annimmt. Wegen dieses beträchtlichen Absorptionsvermögens alkalischer Lösungen von Pyrogallussäure für freies Sauerstoffgas bedient man sich solcher Lösungen zur Absorption des Sauerstoffs bei Gasanalysen, namentlich bei der Analyse der atmosphärischen Luft. So wie die Gallussäure reducirt auch die Pyrogallussäure Gold- und Silbersalze, und findet daher in der Photographie Anwendung.

Anwendung derselben in der Endometrie und Photographie.

Mit Eisenoxydulsalzen giebt sie eine schwarzbraune Färbung.

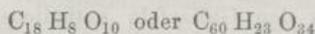
Ellagsäure: $C_{14}H_8O_8$.

Ellagsäure.

Diese Säure setzt sich zuweilen aus einem der Luft längere Zeit ausgesetzten Galläpfelauszug als gelbes Pulver ab, und scheint demnach unter nicht näher ermittelten Verhältnissen aus der Gerbsäure zu entstehen; sie ist auch stets der durch Gährung aus Galläpfeln entstandenen rohen Gallussäure beigemischt. Die Ellagsäure macht ferner den Hauptbestandtheil der unter dem Namen Bezoare bekannten Darmconcretionen einer persischen Ziegenart aus. Die Ellagsäure ist ein blassgelbes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, ohne Geschmack, welches in Wasser und Alkohol nur sehr wenig löslich ist, sich aber in Alkalien mit intensiv gelber Farbe auflöst. Auch in Schwefelsäure ist die

Ellagsäure ohne Zersetzung löslich. Die krystallisirte Säure enthält 2 Aeq. Krystallwasser, die sie beim Erhitzen auf 100° C. verliert. Stärker erhitzt wird sie zersetzt. Alkalische Auflösungen der Ellagsäure färben sich unter Oxydation derselben allmählich blutroth. Eisenchlorid färbt die Ellagsäure dunkelblau.

Moringersäure.



Eigenschaffen.

Die Moringersäure ist ein hellgelbes krystallinisches Pulver von süßlich adstringirendem Geschmack, welches in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Beim Erhitzen schmilzt sie und gibt eine sublimirbare Säure, die Pyromorinsäure. Eisenoxydulsalze fällt sie schwarzblau.

Brenzmorinsäure.

Die Pyromorinsäure, Brenzmorinsäure, Oxyphensäure $C_{12}H_6O_4$, bildet sich neben Phenylalkohol bei der trockenen Destillation der Moringersäure, aber auch anderer Gerbsäuren und des Peucedanins. Von ihrer Bildung aus der Catechugerbsäure erhielt sie früher den Namen Brenzcatechin. Sie ist in geringer Menge auch im rohen Holzessig enthalten. Die Oxyphensäure bildet farblose rhombische Krystalle, die bei 111° C. schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. Sie hat einen schwachen aber angenehmen Geruch, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, und ihre Lösungen reduciren Gold- und Silbersalze und scheiden aus alkalischen Kupferoxydlösungen Kupferoxydul aus. Alkalische Lösungen derselben färben sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption dunkel. Eisenoxydulsalze fällt die Oxyphensäure olivengrün. Ihre Nitroverbindung ist die aus verschiedenen Harzen und dem Gelbbolzextract durch Salpetersäure erzeugte Styphninsäure: $C_6H_3(NO_4)_3O_4$, die in ihren Eigenschaften sich der Trinitrophenylsäure ähnlich verhält.

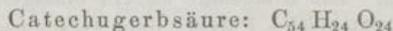
Vorkommen der Moringersäure.

Die Moringersäure ist in dem sogenannten Gelbholze (von *Moringa tinctoria*) enthalten, und wird daraus durch Auskochen mit Wasser dargestellt.

Neben der Moringersäure aber ist im Gelbholz noch eine andere mit den Gerbstoffen in einer gewissen Beziehung stehende Säure enthalten: die Morinsäure.

Die Morinsäure: $C_{14}H_6O_8$, ist ein weisses krystallinisches Pulver, das in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Die Auflösung dieser Säure fällt Eisenoxydulsalze olivengrün, reducirt die edlen Metalle aus ihren Salzen, und liefert bei der trockenen Destillation Pyromorinsäure. Die Morinsäure ist im Gelbholz als Kalksalz enthalten.

Weitere wenig studirte Gerbsäuren sind:



Catechugerbsäure.

Im Catechu, einem aus Ostindien stammenden, aus *Mimosa Catechu* oder auch wohl aus *Nauclea Gambir* gewonnenen Extracte enthalten.

Die Eigenschaften der Catechugerbsäure sind denen der Gallusgerbsäure vielfach ähnlich, sie fällt aber Eisensalze schmutzig grün und gibt keine Gallussäure. Dagegen ist im Catechu die Catechusäure: $C_{14}H_6O_6$, H_2O , enthalten, die der Gallussäure zu entsprechen scheint.

Die Catechusäure, welche durch Extraction des Catechu's mit kochendem Wasser erhalten wird, bildet feine weisse Nadeln von schwach saurer Reaction. Die Catechusäure ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, verliert beim Erhitzen ihr Krystallwasser, schmilzt hierauf und zersetzt sich unter Bildung mehrerer Producte, worunter Brenzmorinsäure.

Kinogerb- säure.

Ist der Hauptbestandtheil des Gummi Kino oder Kino schlechtweg, welches ein rothbraunes Extract darstellt, und in Westindien aus *Coccoloba uvifera*, in Afrika aus *Pterocarpus erinaceus* und *Drepanocarpus senegalensis* gewonnen wird.

Die Kinogerb-
säure färbt Eisensalze grün, und fällt Leimlösung.

Chinagerb- säure.

Ist in den Chinarinden in Verbindung mit organischen Basen enthalten, und wird bei der Gewinnung der Letzteren erhalten. Sie ist der Gall-
äpfelgerbsäure sehr ähnlich, fällt aber Eisensalze grün, und gibt keine Gallussäure. Ein Zersetzungsproduct derselben ist das Chinarothe, ein rothbrauner Körper, der in den Chinarinden enthalten ist und durch Ammoniak ausgezogen werden kann.

Kaffee- gerbsäure:

Ist in den Kaffeebohnen und im Paraguay-Thee (*Ilex paraguayensis*) enthalten. Man erhält sie durch Auskochen der Kaffeebohnen mit Weingeist, Fällung der Säure durch Bleizucker und Zerlegung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff. Die Kaffeegerbsäure ist gummiartig, leicht löslich, färbt die Eisensalze grün und wird auch in ammoniakalischer Lösung an der Luft rasch grün, indem dabei eine eigenthümliche Säure entsteht, die auch schon in den Kaffeebohnen enthalten ist (Viridinsäure).

Zu den Gerbstoffen gehören ausserdem:

- | | |
|--------------------|--|
| Galitannsäure, | aus <i>Galium verum</i> und <i>aparine</i> . |
| Aspertannsäure, | aus <i>Asperula odorata</i> . |
| Callutannsäure, | aus <i>Calluna vulgaris</i> . |
| Rhodotannsäure, | aus <i>Rhododendron ferrugineum</i> . |
| Leditannsäure, | aus <i>Ledum palustre</i> . |
| Ipekakuanhasäure, | aus <i>Cephalis Ipecacuanha</i> . |
| Pinitannsäure, | } aus <i>Pinus sylvestris</i> . |
| Oxypinitannsäure, | |
| Cortepinitannsäure | |

Sonstige
wenig ge-
kannte
Gerbsäu-
ren.

Praktische
Bemer-
kungen.

Praktische Bemerkungen zu den Gerbstoffen. Die Gerbstoffe finden eine höchst ausgedehnte technische Anwendung zu einem Zweck den ihr Name schon ausspricht: zum Gerben, oder was dasselbe ist zur Lederfabrikation. Die thierische Haut (die Lederhaut, *Corium*) besteht aus leimgebendem Gewebe, welches feucht sehr rasch fault und getrocknet hart und spröde wird. Die Lederfabrikation beruht nun auf einer solchen Behandlung der thierischen Haut, die die Neigung der Lederen zur Fäulniss aufhebt, und sie ausserdem geschmeidig lässt und sie Wasser schwerer durchdringlich macht. Eine so präparirte Haut heisst man Leder.

Gerberei.

Die Umwandlung der Häute in Leder ist nun die Aufgabe der Gerberei. Sie geschieht auf chemischem Wege (Loh- und Weissgerberei) oder auf mechanischem Wege: Sämisch-Gerberei. Bei der Lohgerberei wird der Zweck dadurch erreicht, dass man die Häute mit Gerbstoffen imprägnirt, wodurch sie eben in Leder verwandelt werden, indem sich die Gerbstoffe mit der Substanz der thierischen Häute zu Verbindungen von den Eigenschaften des Leders chemisch vereinigen. Eine weitere

Dinte.

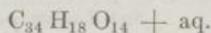
technische Anwendung finden die Gerbstoffe zur Bereitung der Dinte. Unsere gewöhnliche Schreibe-Dinte enthält als wesentlichen Bestandtheil gerbsaures und gallussaures Eisenoxyduloxyd als schwarzblauen in einer Gummilösung suspendirten Niederschlag. Die Alizarindinte ist eine Dinte, die mit Oxalsäure und Indigoschwefelsäure versetzt ist.

Wegen ihrer adstringirenden Eigenschaften finden endlich die Gerbstoffe innerlich und äusserlich Anwendung als Arzneimittel, äusserlich namentlich als *Styptica* (blutstillende Mittel) und zur Beschränkung profuser Schleimflüsse und Eiterungen.

Krystallisirbare Bitterstoffe.

Dieselben werden sich wahrscheinlich zum grössten Theil bei näherer Untersuchung unter die Glucoside einreihen, weshalb wir sie auch bei den Glucosiden abhandeln. Einige davon nähern sich in ihren Eigenschaften den Flechtenstoffen, andere sind giftig. Ausser der ternären Zusammensetzung und dem bitteren Geschmacke mangeln aber sonstig gemeinsame Charaktere. Wir handeln hier nachstehende ab:

A l o i n.



Aloin.

Ist der wirksame Bestandtheil der Aloë, des eingedickten und als Arzneimittel angewandten Saftes mehrerer Aloëarten (*Aloë spicata* u. *A. barbadensis*). Die geschätzteste Sorte ist die *Aloë lucida* s. *soccotrina*. Sie kommt in röthlich braunen glänzenden Stücken von eigenthümlichem

Geruch und widrig bitterem Geschmack in den Handel. Durch Extraction mit Wasser und Eindampfen im luftleeren Raum erhält man daraus das Aloin.

Das Aloin bildet farblose sternförmig gruppirte Nadeln, die in kochendem Wasser und Alkohol löslich sind, anfangs süßlich, dann bitter schmecken, bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren, dann schmelzen und bei höherer Temperatur zersetzt werden. Auch durch Kochen mit Säuren und Alkalien zersetzt sich das Aloin unter Bildung harzartiger Producte. Mit Brom verbindet es sich zu einem, in gelben Nadeln krystallisirenden Körper, dem Tribromaloïn: $C_{34}H_{15}.Br_3O_{14}$.

Mit Salpetersäure behandelt, geht es in

Chrysamminsäure: $C_{14}H_2(NO_4)_2O_4$, über, die man am einfachsten durch längeres Kochen der Aloë mit Salpetersäure, Concentriren der Lösung und Neutralisation mit kohlenurem Kali erhält, wobei sich chrysamminsaures Kali abscheidet, welches in Wasser gelöst und durch Salpetersäure zerlegt wird.

Chrysamminsäure.

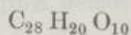
Die Chrysamminsäure, wie aus obiger Formel hervorgeht, eine Nitrosäure, stellt ein grünlich gelbes krystallinisches Pulver dar, welches an Wasser nur wenig abgibt, das sich aber dadurch purpurroth färbt, sich aber in Alkohol und Aether, so wie in starken Säuren leichter löst. Die Chrysamminsäure schmeckt sehr bitter und verpufft beim Erhitzen. Ihre Salze sind alle sehr schwer löslich und auszeichnet durch einen schönen goldähnlichen Metallglanz.

Das chrysamminsaure Kali stellt goldgrüne Blättchen oder bei raschem Erkalten der Lösung abgeschieden ein carminrothes krystallinisches Pulver dar; das Barytsalz ist zinnberroth und wird durch Reiben metallglänzend. Auch die chrysamminsauren Salze verpuffen beim Erhitzen. Bei der Behandlung mit kochendem Ammoniak geht die Chrysamminsäure in metallisch grün glänzende Nadeln von Chrysamminamid über, aus dessen Lösung durch Säuren die dunkelolivengrüne Krystalle bildende Amido-chrysamminsäure gefällt wird. Durch Salpetersäure geht Letztere wieder in Chrysamminsäure über. Die Zusammensetzung dieser Körper ist noch nicht festgestellt. Beim Kochen mit Schwefelkalium löst sich die Chrysamminsäure zu einer intensiv blauen Flüssigkeit auf, aus der sich beim Erkalten Hydrochrysamid: $C_{14}H_6N_2O_6$, in Krystallen ausscheidet, die in durchfallendem Lichte blau, in reflectirtem kupferroth erscheinen.

Chrysamminamid.

Amido-chrysamminsäure und Hydrochrysamid.

A n t h i a r i n .



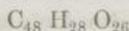
Ist der wirksame Bestandtheil des Upasgiftes (*Upas Antiar*), welches von den Javanesen aus *Anthiaris toxicaria* bereitet wird und zum Vergif-

Anthiarin.

ten ihrer Pfeilspitzen dient. Durch Auskochen mit Alkohol erhält man aus dem Upasgifte das Anthiarin, ein in farblosen Blättchen krystallisirender neutraler Körper, der in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Wunden gebracht, wirkt es tödtlich.

Ist höchst giftig.

A p i i n.



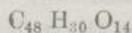
Apiin.

Findet sich in der Petersilie (*Apium petroselinum*) und wird daraus durch Extraction mit kochendem Wasser, Kochen der beim Erkalten sich abscheidenden grünen Gallerte mit Weingeist, und Reinigung des so gewonnenen Apiins durch Aether, welcher den grünen Farbstoff aufnimmt dargestellt.

Weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, in kochendem Wasser und Weingeist löslich. Selbst verdünnte Auflösungen geben mit Eisenvitriolauflösung eine blutrothe Färbung. Beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet sich das Apiin als eine Pectin-ähnliche Gallerte aus. Bei längerem Kochen mit Wasser verliert es jedoch die Fähigkeit zu gelatiniren.

Das Apiin ist wahrscheinlich ein Glucosid.

A t h a m a n t h i n.

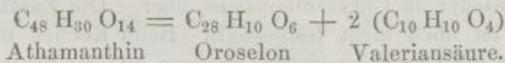


Athamanthin

Ist in der Wurzel und den Samen von *Athamanta Oreoselinum* enthalten und wird daraus durch Extraction mit Aether als ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel erhalten. Es bildet wawellitförmige Krystallgruppen, schmilzt bei 79° C. und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen wird es zersetzt.

geht beim Kochen mit Säuren in Oroselon und Valeriansäure über.

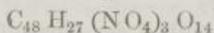
Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt es in Valeriansäure und Oroselon:



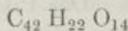
Dieselbe Zersetzung erleidet es durch Schwefelsäure.

Das Oroselon: $C_{28} H_{10} O_6$, ist eine in farblosen Krystallen sich abscheidende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether schwer lösliche Verbindung. Es ist nicht flüchtig, und verwandelt sich beim Kochen mit Wasser unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Oroselin: $C_{28} H_{12} O_6$ einen leicht löslichen krystallisirbaren Körper.

Mit Salpetersäure behandelt, gibt es eine Nitroverbindung:

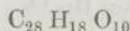


C o l u m b i n .



Neben Berberin und Colombosäure in der Columbowurzel (von *Cocculus palmatus*) enthalten, und daraus durch Extraction mit Weingeist, Aufnehmen des Rückstandes der weingeistigen Lösung in Wasser, und Schütteln mit Aether, welcher aus der wässrigen Lösung das Columbin aufnimmt, dargestellt. Das Columbin stellt farblose, intensiv bitter schmeckende Krystalle dar, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Anwendung der Columbowurzel als Arzneimittel ist nicht in den Eigenschaften des Columbins, welches ganz unwirksam zu sein scheint, begründet, sondern in jenen der übrigen Bestandtheile der Wurzel.

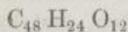
O l i v i l .



Das aus Olivenbäumen ausfließende Gummi gibt an kochenden Alkohol einen Stoff ab, der sich beim Erkalten in farblosen Nadeln abscheidet. Man hat ihn Olivil genannt. Sein Charakter ist der der Bitterstoffe, d. h. er schmeckt bitter, ist indifferent, zersetzt sich in höherer Temperatur, ist in Wasser und Aether wenig löslich, leicht in Alkohol. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Olivil mit blutrother Farbe auf.

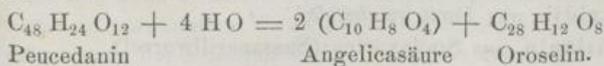
P e u c e d a n i n .

Syn. Imperatorin.



Wird aus der Wurzel von *Peucedanum officinale* und *Imperatoria ostruthium* durch Ausziehen mit Weingeist gewonnen.

Kleine farblose, bei 75° C. schmelzbare Prismen, von keinem ausgesprochen bitteren Geschmack. In Wasser wenig löslich. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es unter Wasseraufnahme in Angelicasäure und Oroselin:

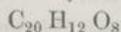


Peucedanin

Angelicasäure Oroselin.

Peucedanin
zerfällt
beim Kochen mit Alkalien in Angelicasäure und Oroselin.

P i k r o t o x i n .



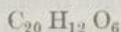
Dieser in den sogenannten Kockelskörnern: den Früchten von *Mespernum Cocculus*, vorkommende Bitterstoff, wird daraus durch kochenden Alkohol oder durch Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen.

Pikrotoxin

Es stellt das Pikrotoxin farblose glänzende Blättchen dar, die einer unerträglich bitteren Geschmack besitzen und in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind. Das Pikrotoxin ist äusserst giftig und wirkt schon in kleiner Dose Schwindel erregend. Es ist der wirksamste Bestandtheil der Kokkelskörner.

ist sehr giftig.

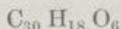
Q u a s s i n .



Quassin.

Wird der krystallisirbare Bitterstoff in dem Holze von *Quassia amara* und *excelsa* genannt. Farblose, bitter schmeckende Krystallblättchen, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich.

S a n t o n i n .



Santonin

ist der wirksame Bestandtheil des Wurmsamens.

Ist im Wurmsamen: den Blumenköpfen von *Artemisia santonica*, dessen wirksamer Bestandtheil das Santonin ist, enthalten. Man gewinnt es daraus, indem man den Wurmsamen mit Kalkmilch auskocht und den Auszug durch Salzsäure fällt. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Prismen, die farb- und geruchlos sind und schwach bitter schmecken, und sich am Lichte rasch gelb färben, wobei sie nicht selten zerspringen. Die Krystalle erleiden dabei weder eine Gewichtsveränderung, noch eine Aenderung der Zusammensetzung. Das Santonin schmilzt bei 168° C. und erstarrt krystallinisch, wird es plötzlich abgekühlt, so erstarrt es amorph. Beim Erhitzen sublimirt es zum Theil unzersetzt. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Santonin zeigt schwach saure Eigenschaften, und löst sich in Alkalien zu wenig beständigen salzartigen Verbindungen auf. Die Farbe einer alkoholischen Kalilösung ist vorübergehend carminroth.

Weitere Bitterstoffe, die wir nur namentlich anführen, sind:

Limonin, aus den Kernen der Citronen und Apfelsinen.

Physalin, aus *Physalis Alkekengi*.

Paridin, aus *Paris quadrifolia*.

Smilacin, aus Smilaxarten (Sassaparillwurzel).

Absynthiin, aus Absynthiumarten.

Cascarillin, aus *Croton Eleuteria*.

Bryonin, aus Bryoniaarten.

Colocynthin, aus *Cucumis Colocynthis*.

Cnicin, aus *Centaurea benedicta*.

Pinipikrin, aus den Fichtennadeln.

Scoparin, aus *Spartium scoparium*.

Cathartin, aus Cassiaarten (Sennesblätter).

Ergotin, der giftige Bestandtheil des Mutterkorns.

Es gehören dazu übrigens noch mehrere andere Stoffe, von denen man wenig mehr wie die Namen kennt.

Vierte Gruppe.

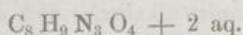
Amidartige stickstoffhaltige Verbindungen.

Unter dieser Bezeichnung fassen wir eine Gruppe stickstoffhaltiger, meist krystallisirbarer organischer Verbindungen zusammen, die bisher entweder nur im Thierorganismus aufgefunden wurden, und diesem eigenthümlich zu sein scheinen, oder die als Zersetzungsproducte gewisser, dem Thierorganismus eigenthümlicher Verbindungen auftreten. Ihr Charakter ist im Allgemeinen der der Amide und der Amidosäuren. Sie verbinden sich nämlich meistens ebensowohl mit Säuren, wie mit Basen, und einige davon auch mit Salzen. Bei einigen ist der basische Charakter so ausgebildet, dass man sie zu den eigentlichen organischen Basen zählen könnte, bei anderen wieder ist dies nicht der Fall, und verhalten sich dieselben eher wie schwache Säuren.

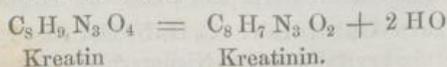
Diese Verbindungen sind sehr wahrscheinlich Amide oder Amidosäuren unbekannter Radicale.

Wir zählen hieher folgende Verbindungen:

Kreatin.



Wasserhelle, glänzende, vollkommen durchsichtige, schiefe rhombische Säulen, die bei 100° C. undurchsichtig matt werden, und ihr Krystallwasser verlieren. Das Kreatin löst sich leicht in kochendem Wasser, und scheidet sich beim Erkalten wieder aus, in Alkohol ist es unlöslich, löst sich aber in verdünntem Weingeist. Die wässrige Lösung bewirkt keine Veränderung der Pflanzenfarben, schmeckt etwas bitter, und zersetzt sich unter Schimmelbildung sehr leicht. In höherer Temperatur wird das Kreatin zersetzt. Beim Erhitzen mit starken Säuren zerfällt es in Kreatinin und Wasser:



Kreatin

Kreatinin.

Kreatin
wird durch starke Säuren in Kreatinin und Wasser.

durch starke Basen in Sarkosin und Harnstoff zerlegt.

Wird es mit Barytwasser gekocht, so zerlegt es sich in Sarkosin und Harnstoff:

Wird das Kreatinin-Chlorzink durch Schwefelammonium zerlegt, wobei sich Schwefelzink und Chlorammonium bildet, so wird ein Theil des Kreatinins unter Aufnahme von Wasser in Kreatin verwandelt.

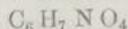
Auch in wässriger Lösung geht das Kreatinin bei längerem Stehen, namentlich auch bei Gegenwart von Kalk, in Kreatin über.

Vorkommen. Das Kreatinin ist ein Bestandtheil der Muskeln, des Blutes und Harns des Menschen, des Hundes, Pferdes und der Kälber. Wahrscheinlich ist es auch im Fruchtwasser enthalten. Es entsteht ferner bei der Behandlung des Kreatins mit Säuren.

Darstellung. Die einfachste Methode Kreatinin darzustellen, besteht darin, Kreatin mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade abzdampfen. Das schwefelsaure Kreatinin, welches im Rückstande bleibt, wird durch kohlen-sauren Baryt zerlegt. — Aus dem Harn gewinnt man es, indem man denselben mit Kalkmilch fällt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet, und den syrupartigen Rückstand mit Chlorzink fällt. Das gefällte Kreatinin-Chlorzink wird mit Bleioxyd gekocht, und das Filtrat eingedampft, wobei ein Gemenge von Kreatin und Kreatinin zurückbleibt, aus welchem man das Kreatinin durch kochenden Alkohol auszieht.

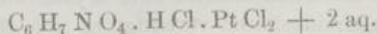
Kreatin und Kreatinin sind Producte des Stoffwechsels, namentlich des Muskelgewebes, ohne dass es bisher gelungen wäre, ihre Bildung zu deuten. Der Uebergang des Kreatins in Harnstoff ist übrigens ein Beweis, dass es bereits eines der Endproducte der Stoffmetamorphose ist.

Sarkosin.



Diese dem Alanin oder der Amidopropionsäure (vergl. S. 231) isomere Verbindung bildet durchsichtige, gerade rhombische Säulen, die leicht in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, unlöslich aber in Aether sind. Das Sarkosin ist flüchtig und lässt sich sublimiren. Seine wässrige Lösung reagirt neutral, und besitzt einen süßlich-scharfen Geschmack.

Mit Säuren bildet das Sarkosin sauer reagirende, sehr leicht lösliche Verbindungen, mit Platinchlorid ein in honiggelben Octaëdern krystallisirendes Doppelsalz:



Bildung. Das Sarkosin ist im Thierorganismus bisher noch nicht aufgefunden, sondern nur als Zersetzungsproduct des Kreatins durch Barytwasser bekannt. Wird Kreatin mit Barytwasser gekocht, so zerfällt es in Sarkosin und Harnstoff (vergl. S. 561), welcher Letzterer als bald in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Die Kohlensäure tritt an den Baryt, das Ammoniak entweicht, und in Lösung bleibt Sarkosin und

Das Kreatinin geht unter Wasseraufnahme unter verschiedenen Umständen in Kreatin über.

Vorkommen.

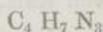
Darstellung.

Eigenschaften.

Ist ein Zersetzungsproduct des Kreatins.

überschüssiger Baryt, den man mit Kohlensäure ausfällt, und das Sarkin aus dem Filtrat durch Eindampfen gewinnt.

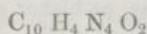
Methyluramin.



Diese Verbindung ist ein Zersetzungsproduct des Kreatins durch Quecksilberoxyd, und durch Braunstein und Schwefelsäure (vgl. S. 563) wobei sich oxalsaures Methyluramin bildet. Durch Kochen wird Oxalsäure abgeschieden, und das Methyluramin als eine ätzend ammoniakalisch schmeckende, zerfließliche, schwer krystallisirbare Masse erhalten. Das Methyluramin ist flüchtig, fällt viele Oxyde aus ihren Lösungen, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösen sich aber die Niederschläge meist wieder auf, treibt das Ammoniak aus seinen Salzen, und bildet mit Säuren wohlcharakterisirte krystallisirbare Salze. Beim Erhitzen mit Kali liefert es neben Ammoniak Methylamin.

Aus diesem ganzen Verhalten geht hervor, dass das Methyluramin eine Ammoniakbase unbekannter Constitution ist.

Sarkin.



Eigen-
schaften.

Farblose, mikroskopische Krystallnadeln, sich aus heiss bereiteten Lösungen beim Erkalten in Gestalt weisser Flocken absetzend, bei raschem Abdampfen der Lösungen bleibt es in der Form sich abblättern der Schuppen zurück.

In kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich, in Alkohol nur sehr wenig löslich. Das Sarkin löst sich auch in Säuren, verdünnter Salzsäure und in Salpetersäure oder Schwefelsäure ohne Zersetzung, und ebenso in Alkalien. Die Lösungen in Alkalien lassen das Sarkin beim Einleiten von Kohlensäure oder bei Zusatz von Essigsäure fallen.

Das Sarkin lässt sich bis auf 150° C. ohne Veränderung erhitzen, bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich.

Rauchende Salpetersäure führt das Sarkin in Xanthin über.

Das Sarkin vereinigt sich mit Säuren zu leicht krystallisirbaren Salzen, und gibt auch mit Platinchlorid eine krystallinische Doppelverbindung. Aehnlich den Amidosauren vereinigt es sich aber auch mit Basen und mit Salzen.

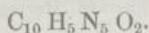
Das salpetersaure Silberoxyd-Sarkin: $C_{10} H_4 N_4 O_2, Ag O, NO_3$ stellt farblose, aus feinen Nadeln bestehende Krystallschuppen dar, die in Wasser und in kalter Salpetersäure beinahe unlöslich sind.

Mit dem Sarkin ist ein in der Milz und im Herzmuskel gefundenes und Hypoxanthin genannter Körper identisch.

Vorkommen. Das Sarkin ist bisher im Fleische des Pferdes, Ochsen und Hasen aufgefunden. Es findet sich auch in der Milz, dem Herzmuskel, und wahrscheinlich den Nieren, der Thymus und Thyreoidea. Vorkommen.

Darstellung. Man gewinnt das Sarkin aus der nach dem Auskrystallisiren des Kreatins aus der Fleischflüssigkeit bleibenden Mutterlauge, indem man dieselbe mit essigsauerm Kupferoxyd zum Kochen erhitzt, den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und das Filtrat eindampft. Das sich ausscheidende Sarkin wird durch Kochen mit Bleioxydhydrat, Ausfällen des Bleis aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoffgas, und Eindampfen der klaren filtrirten Flüssigkeit gereinigt. Darstellung.

G u a n i n.



Das Guanin stellt eine weisse bis gelblich-weisse amorphe Masse dar, die zusammenhängende Stücke bildet. Es lässt sich leicht pulvern, ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol und Aether beinahe unlöslich, löst sich aber leicht in Säuren und Alkalien auf. Es kann über 200° C. erhitzt werden, ohne sich zu verändern, stärker erhitzt aber zersetzt es sich. Eigenschaften.

Wird Guanin mit Salpetersäure gelinde erwärmt, so löst es sich auf, ohne dass Gasentwicklung stattfindet. Nach dem Verjagen der Salpetersäure bleibt ein citronengelber Rückstand, der sich in Kali und Ammoniak mit tief gelbrother Farbe löst. Der nach dem Verjagen der Salpetersäure bleibende Rückstand enthält Xanthin und eine gelbe Nitroverbindung.

Durch Oxydation mit übermangansauerm Kali wird das Guanin in Harnstoff, Oxalsäure und eine andere: Oxyguanin genannte, aber nicht hinreichend studirte Verbindung verwandelt.

Das Guanin verbindet sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen.

Die Verbindungen des Guanins mit Säuren erhält man leicht durch Auflösen des Guanins in den betreffenden Säuren in schönen Krystallisationen. Das salzsaure Guanin gibt mit Platinchlorid eine Doppelverbindung von Guanin-Platinchlorid: $C_{10}H_5N_5O_2, HCl. PtCl_2 + 4 aq.$, die in pomeranzengelben Krystallen anschießt.

Auch mit Jod- und Bromwasserstoffsäure sind Verbindungen des Guanins dargestellt.

Das Guanin verbindet sich ferner mit Quecksilberchlorid, Chlorcadmium, Chlorzink und salpetersauerm Quecksilberoxyd; auch eine Silberoxydverbindung ist dargestellt.

Vorkommen. Das Guanin ist ein Bestandtheil des sogenannten Guano's, einer als Düngmittel in den Handel gebrachten Substanz, welche aus den Excrementen gewisser an der Küste von Peru und Afrika Vorkommen.

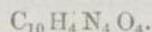
auf mehreren Inseln hausender Vögel besteht. Es ist aber auch Hauptbestandtheil der Spinnenexcremente nachgewiesen, und findet sich auch in der Leber und Pancreasdrüse.

Darstellung.

Darstellung. Am besten erhält man das Guanin aus dem Guanin, indem man denselben mit Kalkmilch kocht, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt, das nach längerem Stehen sich ausscheidende, mit weiniger Harnsäure gemengte Guanin sammelt, und mit Salzsäure kocht. Die Harnsäure bleibt dabei ungelöst, und aus dem Filtrat scheidet sich saures Guanin aus, welches man in wenig Wasser löst, und mit Ammoniak neutralisirt, wobei das Guanin in farblosen oder schwach gelblichen Flocken herausfällt.

X a n t h i n.

Syn. Xanthicoxyd, Harnige Säure.



Eigenschaften.

Das Xanthin stellt getrocknet ein gelblich-weisses Pulver dar, welches durch Reiben wachsglänzend wird. Unter dem Mikroskop zeigt es keine Spur von Krystallisation. Das Xanthin ist in kochendem Wasser wenig schwierig, löslich (1 Thl. bedarf 723 Thle. kochendes Wasser zur Lösung), und auch in kaltem Wasser nicht unlöslich, (1 Thl. bedarf 1950 Thle. kaltes Wasser zur Lösung). Die wässerigen Lösungen hinterlassen beim Abdampfen das Xanthin in Gestalt einer sich abblätternden Haut.

Leichter als in Wasser ist das Xanthin in Säuren und Alkalien löslich. Ueber 150° C. erhitzt, wird es zersetzt.

In seinen Verbindungsverhältnissen gleicht das Xanthin dem Sarkin und Guanin, doch treten seine basischen Eigenschaften noch mehr zurück. Indess sind Verbindungen mit Schwefelsäure, mit Salzsäure, mit Salpetersäure, und von Basen namentlich mit Silberoxyd dargestellt.

Dampft man die Lösung des Xanthins in Salpetersäure kochend ab, so bleibt ein gelber Rückstand, der sich mit Kali gelbroth färbt, welche Farbe beim Erhitzen in Violetbroth übergeht.

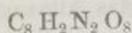
Vorkommen.

Vorkommen. Das Xanthin ist zuerst in gewissen Harnsteinen nachgewiesen worden. Seither wurde es aber auch im Harn aufgefunden, und als Bestandtheil mehrerer thierischer Gewebe und Organe namentlich des Fleisches und der Bauchspeicheldrüse, erkannt. Das Xanthin kann übrigens auch künstlich aus Guanin und Sarkin erhalten werden.

Darstellung.

Darstellung. Aus den Harnsteinen, in denen es vorkommt, erhält man das Xanthin, indem man dieselben mit Kalilauge behandelt, und aus der kalischen Lösung das Xanthin durch einen Strom von Kohlensäure niederschlägt. Aus Guanin oder Sarkin erhält man es, indem man selbe in Salpetersäure auflöst, die Lösung kochend eindampft, den Rückstand in Kalilauge aufnimmt, Eisenvitriollösung zusetzt, zum Kochen erhitzt, das gebildete Eisenoxyduloxyd abfiltrirt, und aus der kalischen Lösung das Xanthin durch Essigsäure fällt.

Alloxan.



Das Alloxan krystallisirt mit 2 Aeq. Krystallwasser in octaëdrischen Krystallen, mit 8 Aeq. Krystallwasser in grossen Prismen. Das Alloxan ist löslich in Wasser, die wässrige Lösung färbt die Haut roth, und ertheilt ihr einen widrigen Geruch, sie röthet Lackmus. Bei 150° — 160° C. verliert das Alloxan sein Krystallwasser, bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Mit sauren schwefligsauren Alkalien geht es, ähnlich hierin den Aldehyden, krystallisirende Doppelverbindungen ein.

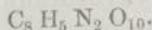
Salpetersäure oxydirt es zu Kohlensäure und Parabansäure (s. diese S. 387), Bleisuperoxyd verwandelt es in Kohlensäure, Harnstoff und Oxalsäure, durch Schwefelwasserstoff und andere reducirende Agentien wird es in Alloxantin verwandelt, auch durch blosses Kochen seiner wässrigen Lösung geht es in Alloxantin und Parabansäure über. Mit Barytwasser oder anderen Alkalien behandelt, wird das Alloxan in

Alloxansäure: $C_8H_4N_2O_{10}$, übergeführt, die in weissen Nadeln krystallisirt. Sie ist zweibasisch und bildet zwei Reihen leicht löslicher krystallisirbarer Salze.

Thionursäure: $C_8H_5N_3O_{12}S_2$. Wird eine Auflösung von Alloxan mit schwefliger Säure und hierauf mit Ammoniak gesättigt und hierauf zum Sieden erhitzt, so scheidet sich thionursaures Ammoniak in perlmutterglänzenden Blättchen ab; die aus dem Ammoniaksalz abgeschiedene Säure ist eine weisse krystallinische, leicht lösliche saure Masse. Die Säure ist zweibasisch, und ihre Salze entwickeln mit Schwefelsäure übergossen schweflige Säure.

Bildung. Das Alloxan bildet sich bei der Einwirkung concentrirter kalter Salpetersäure auf Harnsäure unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Ammoniak. Das Alloxan scheidet sich alsbald als weisses krystallinisches Pulver ab, und wird durch Umkrystallisiren ans Wasser gereinigt. Im Organismus ist das Alloxan noch nicht aufgefunden.

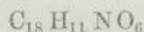
Alloxantin.



Das Alloxantin krystallisirt in kleinen farblosen Prismen, die in ammoniakhaltiger Luft eine rosen- bis purpurrothe Färbung annehmen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in kochendem. Die Lösungen reagiren sauer, und geben mit Barytwasser einen tief violettblauen Niederschlag. Salmiaklösung färbt die Lösung anfangs roth, und scheidet dann

dation der Harnsäure durch verschiedene oxydierende Agentien, durch Bleisuperoxyd, Ferridecyanalium in alkalischer Lösung, und durch activen Sauerstoff gebildet. Am leichtesten gewinnt man es aus dem Harne noch säugender Kälber, indem man selben bis zur Syrupconsistenz verdunstet, und die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle von Allantoin durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle u. s. w. reinigt.

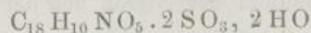
T y r o s i n.



Das Tyrosin stellt eine zusammenhängende, schneeweisse, seidenglänzende Masse dar, die aus feinen langen, übereinander gelagerten Nadeln besteht. Es ist geschmack- und geruchlos, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, unlöslich aber in Alkohol und Aether. In Säuren und Alkalien löst es sich leicht. Aus einer Lösung in Ammoniak scheidet es sich beim Verdunsten in grösseren Krystallen ab. Säuren schlagen es aus der alkalischen Lösung wieder nieder. Beim Erhitzen wird es zersetzt.

Wird das Tyrosin mit kochender Salpetersäure behandelt, so liefert es viel Oxalsäure; kalte Salpetersäure führt es in salpetersaures Nitrotyrosin: $C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6, NO_5HO$, über.

Das Tyrosin vermag sich mit Säuren und mit Basen zu verbinden, diese Verbindungen sind aber sehr wenig beständig und nur unvollkommen gekannt. Mit concentrirter Schwefelsäure vereinigt es sich zu einer gepaarten Schwefelsäure von der empirischen Formel:



Die Lösungen der tyrosinschwefelsauren Salze geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Man benutzt dieses Verhalten zur Erkennung des Tyrosins.

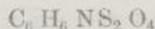
Vorkommen. Das Tyrosin ist im Thierorganismus in verschiedenen Geweben nachgewiesen, so in der Leber, der Bauchspeicheldrüse, und zuweilen auch in der Milz, und einmal wurde es in dem Harn einer leberkranken Frau aufgefunden. In diesem Vorkommen ist das Tyrosin immer von Leucin begleitet. Ausserdem ist das Tyrosin, wie es scheint, in der Cochenille fertig gebildet enthalten und in der Ratanhiawurzel (*Krameria triandra*) will man es ebenfalls aufgefunden haben.

Bildung und Darstellung. Das Tyrosin bildet sich neben Leucin bei der Behandlung der Albuminate und ihrer Derivate, Horngewebe, Wolle etc. mit caustischen Alkalien oder mit Schwefelsäure, und bei der Fäulniss dieser Verbindungen. Am reichlichsten erhält man es aus Horn oder Horngewebe, thierischer Wolle, namentlich aber aus Fibroin, indem man diese Stoffe mehrere Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure kocht, mit Kalkmilch übersättigt, den Kalk durch Schwefelsäure entfernt, den Ueberschuss der Letzteren durch essig-

saures Bleioxyd wegnimmt, das Blei durch Schwefelwasserstoff ausfällt und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet.

Wir werden bei den Albuminaten auf die physiologische Bedeutung des Leucins und Tyrosins für den Stoffwechsel näher eingehen.

C y s t i n.



Eigen-
schaften.

Dieser schwefelhaltige Körper bildet farblose, durchsichtige, sechsseitige Tafeln und Blätter, die geruchlos und geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben sind, sich weder in Wasser noch in Alkohol lösen, wohl aber in Mineralsäuren und Oxalsäure. Von ätzenden und kohlen-sauren Alkalien wird das Cystin leicht aufgelöst, nicht aber von kohlen-saurem Ammoniak. Aus seinen sauren Lösungen wird es am besten durch kohlen-saures Ammoniak, aus seinen alkalischen durch Essigsäure gefällt. Beim Erhitzen schmilzt es und verbrennt mit blaugrüner Flamme. Durch Kochen mit caustischem Kali wird es zersetzt; wird es mit einer Auflösung von Bleioxyd in Aetzkali gekocht, so scheidet sich alsbald Schwefelblei aus.

Mit den Säuren bildet das Cystin salzartige leicht zersetzbare Verbindungen. Durch Salpetersäure wird es unter Bildung von Schwefel-säure zerstört.

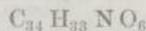
Vorkom-
men.

Vorkommen. Das Cystin ist ein Bestandtheil gewisser seltener Blasen- und Nierensteine, in neuerer Zeit ist es aber auch als Sediment im Harn und als Bestandtheil der Nieren und der Leber nachgewiesen.

Darstel-
lung.

Darstellung. Am einfachsten erhält man das Cystin aus Cystin-Blasensteinen, indem man dieselben in caustischem Kali auflöst und die Auflösung kochend heiss mit Essigsäure übersättigt. Beim langsamen Erkalten scheidet sich das Cystin aus.

C e r e b r i n.



Eigen-
schaften.

Das Cerebrin stellt ein weisses lockeres, sehr leichtes Pulver dar, welches unter dem Mikroskop untersucht aus kleinen sphärischen Molekülen besteht; es ist geruchlos und geschmacklos, unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, aber löslich in kochendem Weingeist und Aether; seine Lösungen sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Wird das Cerebrin mit kochendem Wasser behandelt, so quillt es wie Stärke auf und verwandelt sich in eine Emulsion. Auch von verdünnten Alkalien und von Säuren wird das Cerebrin nicht aufgelöst. Von kochender Salzsäure, von Schwefelsäure und von Salpetersäure dagegen wird es zersetzt. Das Product der Zersetzung des Cerebrins durch Salpetersäure

ist ein stickstofffreier, weisser wachsartiger, in Alkohol und Aether löslicher Körper. Das Cerebrin ist sehr leicht zersetzbar. Schon bei 80° C. tritt Bräunung und theilweise Zersetzung ein, bei höherer Temperatur verbrennt es mit rother russender Flamme.

Es ist nicht gelungen, das Cerebrin mit Basen oder mit Säuren zu verbinden, obgleich man früher derartige Verbindungen erhalten zu haben glaubte, und die Substanz deshalb auch Cerebrinsäure nannte.

Vorkommen und Darstellung. Das Cerebrin ist bisher mit Sicherheit nur im Gehirn nachgewiesen. Man erhält es daraus, indem man Gehirnmasse mit Barytwasser zu einer dünnen Milch zerreibt, hierauf zum Kochen erhitzt, und das sich ausscheidende Coagulum mit siedendem Alkohol behandelt. Aus dem kochendheiss filtrirten alkoholischen Auszuge scheidet sich ein Gemenge von Cholestearin und Cerebrin nebst anderen Stoffen ab, das man mit kaltem Aether behandelt, wobei Cerebrin ungelöst zurückbleibt, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt wird.

Vorkommen und Darstellung.

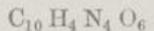
Fünfte Gruppe.

Stickstoffhaltige organische Säuren.

Aminsäuren unbekannter Radicale.

Wir begreifen unter dieser Gruppe einige, bisher ausschliesslich im Thierorganismus aufgefundene stickstoffhaltige Säuren, die nach ihrem Verhalten zu urtheilen, Aminsäuren bisher unbekannter Radicale sein könnten.

H a r n s ä u r e.



Die Harnsäure stellt ein weisses leichtes, aus kleinen Krystallen bestehendes Pulver dar, ist geruch- und geschmacklos, in Wasser nur sehr wenig löslich, unlöslich aber in Alkohol und Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Harnsäure ohne Zersetzung aufgelöst, und aus dieser Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen. In kohlensauren, borsauren, phosphorsauren, milchsauren und essigsauren Alkalien ist sie ebenfalls löslich, indem sie diesen Salzen einen Theil ihrer Basis entzieht, damit saure harnsaure Salze bildend. Sowohl feuchte Harnsäure, wie auch heisse wässrige Lösungen derselben röthen Lackmus. Die Harnsäure ist nicht flüchtig. Der trockenen Destillation unterworfen, zersetzt

Eigenschaften.

Gibt bei der trocknen Destillation Harnstoff und Cyanursäure, bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln Harnstoff, Allantoin und Oxalsäure mit Salpetersäure zahlreiche Zeretzungsproducte.

sie sich in Harnstoff und Cyanursäure, in freie Cyanwasserstoffsäure und kohlen-saures Ammoniak.

Bleisuperoxyd führt sie in Allantoin, Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure über.

Durch activen Sauerstoff entsteht daraus ebenfalls Allantoin, Harnstoff und wahrscheinlich Kohlensäure. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt die Harnsäure in Cyankalium, cyansaures Kali und kohlen-saures Kali. Salpetersäure zersetzt die Harnsäure unter Gasentwicklung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wir werden die wichtigeren der zahlreichen dabei entstehenden Zeretzungsproducte weiter unten zusammenstellen.

Die Harnsäure ist eine nur sehr schwache zweibasische Säure, die mit Basen zwei Reihen von Salzen bildet. Die neutralen Salze, wovon nur die Alkali- und Erdalkalisalze bekannt sind, sind im Allgemeinen leichter löslich, als die sauren, werden aber schon durch Kohlensäure in saure Salze verwandelt.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Harnsäure ist im Thierorganismus sehr verbreitet. Wie ihr Name schon andeutet, ist sie ein Bestandtheil des Harns und zwar des Menschen und der fleischfressenden Säugethiere, des Harns noch saugender Kälber, sie ist der Hauptbestandtheil vieler Harnsteine (Blasen- und Nierensteine) und Harnsedimente, des Harns der Vögel (daher auch im Guano enthalten), ferner der Excremente der Schlangen, Schildkröten, Leguanen (*Ordo Sauri*), der Schmetterlinge, vieler Käfer und Raupen, so wie endlich einiger Helixarten. Sie findet sich ausserdem in den Gichtknoten, im Blute, in der Milz, der Lunge, der Leber, wahrscheinlich auch der Pancreas und im Gehirn. In allen diesen Organen, Geweben, Concretionen, Se- und Excreten findet sie sich theils frei, theils an Basen gebunden, und zwar entweder an Alkalien oder an alkalische Erden.

Darstellung.

Darstellung. Am bequemsten stellt man sich die Harnsäure aus den Schlangenexcrementen dar, welche fast nur aus harnsauren Salzen bestehen. Man kocht dieselben mit Kali bis zur Vertreibung alles Ammoniaks aus, und leitet in die kalische Lösung Kohlensäure, wobei sich saures harnsaures Kali niederschlägt. Man löst dieses in Wasser auf und zerlegt es mit Salzsäure.

Harnsaure Salze.

Harnsaure Salze.

Die Harnsäure hat grosse Neigung saure Salze zu bilden; im Allgemeinen sind die harnsauren Salze nicht leicht löslich, namentlich die sauren, aus den neutralen werden schon durch Kohlensäure saure Salze gefällt. Die in heissem Wasser löslichen sauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden fallen beim Erkalten der Lösungen grösstentheils wieder heraus. Salzsäure und Essigsäure fällt aus den Aufösungen der harnsauren Salze Harnsäure in Krystallen. Waren die Lösungen sehr verdünnt (z. B. Harn) und es geschieht die Ausscheidung sehr allmählich, so

bilden sich grössere Krystalle von sehr charakteristischen Formen: rhombische Tafeln und Prismen. Die harnsauren Salze kommen nicht selten gemengt in Blasensteinen und Harnsedimenten vor. Wir erwähnen hier folgende:

Neutrales harnsaures Kali: $C_{10}H_2N_4O_4, 2KO$. Weisses körnig krystallinisches Pulver, in Wasser schwer löslich, aber leicht löslich in überschüssigem Kali. Kohlensäure fällt daraus saures harnsaures Kali in Gestalt einer durchscheinenden Gallerte, die bald pulverig zusammenfällt. Salmiak fällt saures harnsaures Ammoniak in derselben Form aus dem Kalisalze. Wird eine Lösung von harnsaurem Kali in Kalilauge längere Zeit gekocht, so krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten:

Neutrales
harnsaures
Kali.

Uroxansäures Kali: $C_{10}H_8N_4O_{10}, 2KO$, in grossen leicht löslichen Tafeln. Aus seiner Lösung wird durch Salzsäure die Säure krystallinisch gefärbt. Sie ist in heissem Wasser, jedoch unter partieller Zersetzung löslich.

Uroxan-
säure

Saures harnsaures Natron: $C_{10}H_2N_4O_4, HO, KO$. Ist ein Bestandtheil des gewöhnlichen Fieber-Harnsedimentes neben freier Harnsäure und harnsaurem Ammoniak. Sein Verhalten ist das der sauren harnsauren Salze. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in warmem. Daher die Erscheinung, dass frischgelassener Harn meist klar ist und sich die Sedimente erst beim Erkalten desselben abcheiden.

Saures
harnsaures
Natron.

Saures harnsaures Ammoniak: $C_{10}H_2N_4O_4, HO, NH_4O$. Ist, wenngleich in geringer Menge, ein Bestandtheil der Fiebersedimente und ist der Hauptbestandtheil der Schlangensexcremente. Es bildet in kaltem Wasser kaum lösliche feine Nadeln, oder ein amorphes Pulver.

Saures
harnsau-
res Am-
moniak.

Saurer harnsaurer Kalk: $C_{10}H_2N_4O_4, HO, CaO$. Kommt in Harnsteinen und Sedimenten gewöhnlich in geringer Menge vor, findet sich aber namentlich in den Gichtknoten. Weisses amorphes, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver.

Zersetzungsproducte der Harnsäure durch Salpetersäure.

In mässig concentrirter Salpetersäure löst sich die Harnsäure mit gelber Farbe auf, es entweicht Stickstoff und Kohlensäure, und in der Lösung sind mehrere Zersetzungsproducte enthalten. Wird die salpetersaure Lösung vorsichtig bis zur Trockne abgedampft, so bleibt ein röthlicher Rückstand, der, wenn man ihn mit einer Spur Ammoniak befeuchtet, wunderschön purpurroth wird. Befeuchtet man die rothe Masse: Murexid (s. unten) mit etwas Aetzkali, so wird sie prachtvoll purpurblau. Auf dieses Verhalten gründet sich eine sehr empfindliche Reaction zur Erkennung der Harnsäure.

Empfind-
liche Reac-
tion auf
Harnsäure.

Die wichtigeren Zersetzungsproducte, theils mittelbare, theils un-

mittelbare, welche Salpetersäure aus Harnsäure erzeugt, sind nachstehende:

Alloxan: $C_8 H_2 N_2 O_8$, aus diesem entstehen durch verschiedene Agentien:

Alloxansäure $C_8 H_4 N_2 O_{10}$

Mesoxalsäure $C_6 H_2 O_{10}$

Mykomelinsäure $C_8 H_5 N_4 O_5$

Dialursäure $C_8 H_4 N_2 O_8$

Parabansäure: $C_6 H_2 N_2 O_6$, aus dieser entsteht:

Oxalursäure $C_6 H_4 N_2 O_8$

Alloxantin: $C_8 H_5 N_2 O_{10}$, aus diesem entsteht:

Alloxan $C_8 H_2 N_2 O_8$

Allitursäure $C_6 H_3 N_2 O_4$

Uramil $C_8 H_5 N_3 O_6$

Thionursäure $C_8 H_5 N_3 O_{12} S_2$

Oxalursäure $C_6 H_4 N_2 O_8$

Murexid $C_{16} H_8 N_6 O_{12}$

Murexid: $C_{16} H_8 N_6 O_{12}$, aus diesem entsteht:

Uramil (Murexan).

Alloxan

Harnstoff: $C_2 H_4 N_2 O_2$, der sich zum Theil in:

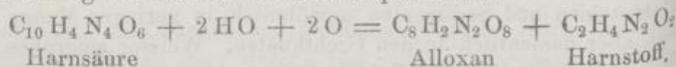
Kohlensäure und

Ammoniak zerlegt.

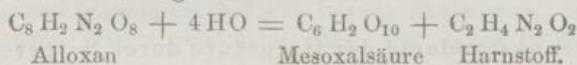
Eine Uebersicht der Hauptglieder der Zersetzungsproducte der Harnsäure gibt nachstehendes Schema:

Uebersicht der Zersetzungen der Harnsäure durch Salpetersäure und der daraus hervorgehenden Producte.

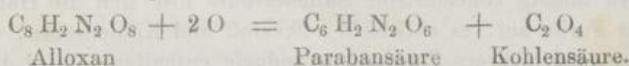
1. Zersetzung der Harnsäure durch Salpetersäure:



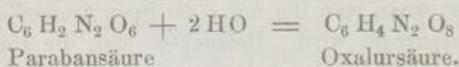
2. Alloxan mit Kali gekocht:



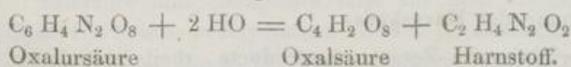
3. Alloxan mit Salpetersäure behandelt:



4. Parabansäure mit Alkalien behandelt:



5. Oxalursäure mit Wasser gekocht:



Von diesen Zersetzungsproducten kennen wir bereits:

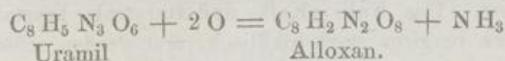
Alloxan, Alloxantin, Alloxansäure, Mesoxalsäure, Oxalursäure, Parabansäure, Thionursäure und Harnstoff.

Eine besondere Erwähnung verdienen von den übrigen:

Mykomelinsäure: $C_8H_4N_4O_4 + aq.$ Diese Säure bildet sich Mykome-
linsäure. wenn man Alloxan mit kaustischem Ammoniak behandelt, oder wenn man Harnsäure mit Wasser bis auf $180^\circ C.$ im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt. Es ist ein intensiv gelbes, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter lösliches Pulver, welches sich in Alkalien mit gelber Farbe löst. Die Mykomelinsäure bildet keine krystallinischen Salze.

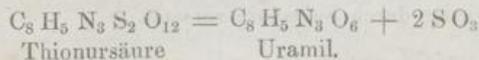
Dialursäure: $C_8H_4N_2O_8.$ Bildet sich bei der Einwirkung von Dialur-
säure. Schwefelwasserstoff auf Alloxantin. Es scheidet sich dabei Schwefel ab, und Dialursäure bleibt gelöst. Die Säure krystallisirt in farblosen, langen Nadeln, die sich an der Luft röthen, und allmählich wieder in Alloxantin verwandelt werden. Sie ist eine starke einbasische Säure.

Uramil: $C_8H_5N_3O_6.$ Erhitzt man eine Auflösung von Thionur- Uramil. säure (vergl. S. 567) bis zum Kochen, so zerfällt dieselbe in Schwefelsäure und Uramil, welches in seideglänzenden Kryställchen abgeschieden wird, die in kaltem Wasser unlöslich, aber löslich in Schwefelsäure und Kali sind. In Ammoniak löst es sich ebenfalls leicht, und wird dann an der Luft roth. Salpetersäure verwandelt es in Alloxan und Ammoniak:



Beim Kochen mit Quecksilberoxyd geht es in die nächstfolgende Verbindung über.

Die Bildung des Uramils versinnlicht nachstehende Formelgleichung:



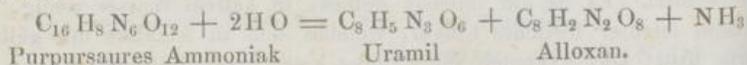
Murexid. Purpursäures Ammoniak: $C_{16}H_8N_6O_{12}.$ Diese Murexid Verbindung bildet sich auf mehrfache Weise. Die genauer gekannten Bildungsweisen derselben sind folgende: 1. Erhitzen von Uramil mit Quecksilberoxyd und Wasser. 2. Auflösen von Uramil in Ammoniak und längere Einwirkung der Luft. 3. Vermischen einer Lösung von Alloxan und Alloxantin mit Ammoniak. 4. Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure (Harnsäurereaction).

Das Murexid krystallisirt in vierseitigen Prismen von prachtvoll metallisch-glänzender goldgrüner Farbe, ähnlich der der Cantharidenflügel. Sie sind mit rother Farbe durchscheinend, und geben ein rothes Pulver. Das Murexid löst sich in Wasser schwer, aber mit prachtvoll purpurrother Farbe. In Kali löst es sich mit tief violettblauer Farbe (Harnsäurereaction).

ist saures purpursäures Ammoniak.

Das Murexid findet Anwendung in der Färberei. Während man das Murexid früher für eine amidartige Verbindung hielt, haben neuerer Untersuchungen dargethan, dass es das saure Ammoniak Salz einer

Purpursäure genannten Säure von der Formel: $C_{16}H_8N_6O_{12}$ ist. Die Purpursäure ist eine zweibasische Säure, die zwei Reihen wohl charakterisirter Salze bildet, aber in freiem Zustande nicht bestehen kann, da sie aus ihren Salzen abgeschieden, sogleich in Uramil und Alloxan zerfällt:



Kynurensäure.

Formel nicht festgestellt.

In 100 Thln. gef. Kohlenstoff 61,81, Wasserstoff 4,59, Stickstoff 9,09, Sauerstoff 24,51

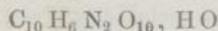
Eigenschaften.

Vierseitige, durchsichtige, glasglänzende Nadeln, oder ein lockeres seidenglänzendes, aus kleinen Kryställchen bestehendes Pulver. Beim Erhitzen schmelzend, und sich hierauf unter Bildung eines Oels vor dem Geruch des Benzonnitrils zersetzend. Die Kynurensäure löst sich in Säuren und in Alkalien auf, auch in kohlen-sauren Alkalien ist sie löslich. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Die Kynurensäure ist eine nur schwache Säure. Das Kali-, Kalk- und Barytsalz krystallisiren leicht, allein die Salze reagiren stark alkalisch, und werden schon durch Kohlensäure zersetzt.

Vorkommen.

Vorkommen. Die Kynurensäure wurde bisher nur im Hundeharn aufgefunden, und durch Versetzen des abgedampften Harns mit Salzsäure erhalten. Zur Reinigung wird die rohe Säure in Kalkwasser gelöst und das Kalksalz wieder durch Salzsäure zersetzt.

Inosinsäure.



Eigenschaften, Vorkommen und Darstellung.

Diese bisher nur im Fleischsaft und zwar in geringer Menge aufgefunden Säure stellt eine syrupähnliche Flüssigkeit dar, die durch Alkohol in eine feste, nicht krystallinische Masse verwandelt wird. Sie löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether, röthet Lackmusch stark, schmeckt fleischbrühartig, und zersetzt sich beim Erhitzen, auch schon bei längerem Sieden der Lösung.

Die Inosinsäure verbindet sich mit Basen zu Salzen, von denen die inosinsauren Alkalien krystallisirbar und in Wasser löslich sind.

Man erhält die Inosinsäure aus der Mutterlange der Fleischflüssigkeit, aus der das Kreatin auskrystallisirte, durch Versetzen mit

Alkohol setzt man Säure.

Die wesentlich organische, nicht, u stickstoff bei bei stickstoff diese Sä trachtet Zuckerv Wassera in Benz beiden plexerer Au Säuren in gepa

Die volumin artige, s in heiss in Aeth und röt beim V Beim E säure gefärb wart de Flüssig meidung

In Glykoc den Chr v. Gor

Alkohol, wobei sich inosinsaures Kali und Baryt abscheiden. Man versetzt mit Chlorbaryum und zerlegt den inosinsauren Baryt durch Schwefelsäure.

Säuren der Galle.

Die Galle der meisten Wirbelthiere enthält neben anderen minder wesentlichen Bestandtheilen die Natronsalze zweier stickstoffhaltiger organischer Säuren, von welchen die eine schwefelhaltig ist, die andere nicht, und die beide unter der Einwirkung gewisser Agentien in einen stickstoffhaltigen Paarling und in eine stickstofffreie Säure zerfallen, die bei beiden Säuren identisch ist, während die dabei sich abspaltenden stickstoffhaltigen Stoffe verschieden sind. Dem zu Folge erscheinen diese Säuren der Galle als Verbindungen, die man als gepaarte betrachtet in dem Sinne, in welchem man die Glucoside als gepaarte Zuckerverbindungen betrachtet. Hier wie dort findet die Spaltung unter Wasseraufnahme statt, wie dies auch bei der Spaltung der Hippursäure in Benzoësäure und Glycin stattfindet, und es erscheinen demnach die beiden sogleich zu beschreibenden Gallensäuren als Amidosäuren complexerer Constitution.

Aus Zweckmässigkeitsgründen werden wir an die stickstoffhaltigen Säuren der Galle auch die stickstofffreien anreihen, die in den Ersteren in gepaarter Verbindung anzunehmen sind, oder aus diesen entstehen.

Glykocholsäure.

Cholsäure Gmelin's.



Die Glykocholsäure stellt haarfeine, farblose Nadeln dar, die anfangs voluminös, beim Trocknen zusammenschwinden, und dann eine papierartige, seidenglänzende Masse bilden. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leichter löslich, leicht löslich in Alkohol, aber wenig löslich in Aether. Die wässrige Lösung schmeckt süß, hinterher intensiv bitter und röthet Lackmus. Aus den alkoholischen Lösungen krystallisirt sie beim Verdunsten nicht, sondern scheidet sich als harzartige Masse aus. Beim Erhitzen schmilzt sie, und zersetzt sich sodann. Mit Schwefelsäure und Zucker versetzt, gibt sie eine intensiv purpurroth gefärbte Flüssigkeit. Man benutzt diese Reaction, um die Gegenwart der Galle nachzuweisen. Man versetzt die auf Galle zu prüfende Flüssigkeit mit etwas Zuckerlösung, und hierauf vorsichtig, unter Vermeidung zu starker Erhitzung, mit reiner concentrirter Schwefelsäure.

In concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung aufgelöst, geht die Glykocholsäure bei längerer Behandlung damit in Stoffe über, die gleich den Chromogenen (s. diese) die Eigenschaft besitzen, durch Sauerstoff-

Allgemeines darüber.

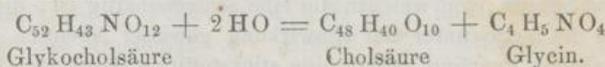
Eigenschaften.

Reaction auf Galle.

aufnahme aus der Luft sich zu färben. Zuerst entsteht ein rother, dann ein blauer, endlich ein grüner Farbstoff. Löst man die auf diese Art erzeugten Farbstoffe in Kali, so verhalten sie sich gegen Salpetersäure durchaus so, wie der natürliche Gallenfarbstoff. Dieses Verhalten ist physiologisch wichtig, weil es einen genetischen Zusammenhang zwischen den Gallensäuren und den Gallenfarbstoffen andeutet.

Sie spaltet sich durch Alkalien unter Wasseraufnahme in Glycin und Cholsäure.

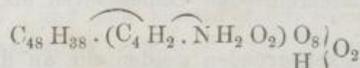
Kocht man Glykocholsäure längere Zeit mit Barytwasser, so spaltet sie sich unter Wasseraufnahme in Glycin (Amidoessigsäure) und eine stickstofffreie Säure: Cholsäure:



Dieser Vorgang ist demnach vollkommen analog dem der Spaltung der Hippursäure in Benzoësäure und Glycin, und es ist die Glykocholsäure als Cholacetamidensäure aufzufassen, d. h. als eine mit Glycin gepaarte Cholsäure.

Ihre Constitution ist daher jener der Hippursäure analog.

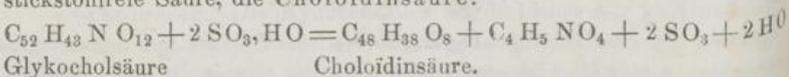
Schreiben wir die Formel der Cholsäure $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{O}_{10}$, typisch $\text{C}_{48}\text{H}_{39}\text{O}_8 \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{O}_2 \end{array} \right.$, so ist die Formel der Glykocholsäure analog der der Hippursäure:



d. h. sie ist als Cholsäure aufzufassen, in deren Radical: $\text{C}_{48}\text{H}_{39}\text{O}_8$, 1 Aeq. H durch Amidoacetyl vertreten ist.

Sie geht mit Säuren gekocht in Choloïdinsäure und Glycin über.

Kocht man die Glykocholsäure längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so spaltet sie sich in Glycin und eine harzartige stickstofffreie Säure, die Choloïdinsäure:



Die Choloïdinsäure steht zur Cholsäure in einem ähnlichen Verhältnis wie das Saliretin zum Saligenin, sie enthält nämlich 2 Aeq. HO weniger.

Glykocholsaure Salze.

Die Glykocholsäure ist, wie es scheint, eine einbasische Säure, und bildet mit Basen neutral reagirende Salze. Die mit den Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, die mit schweren Metalloxyden sind meist unlöslich. Sie krystallisiren nicht, wenn man ihre Lösungen eindampft, wohl aber auf Zusatz von Aether.

Glykocholsaures Natron.

Das glykocholsaure Natron: $\text{C}_{48}\text{H}_{38} \cdot (\text{C}_4\text{H}_2 \cdot \text{NH}_2\text{O}_2) \text{O}_8 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{Na} \end{array} \right.$ ist ein Bestandtheil der Galle. Aus alkoholischen Lösungen scheidet es sich auf Zusatz von Aether in grossen glänzend weissen, gewöhnlich strahlenförmig gruppirten Nadeln ab.

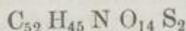
Darstellung.

Die Glykocholsäure, die an Natron gebunden, wie bereits oben erwähnt, in der Galle der meisten Thiere vorkommt, wird am einfachsten aus Ochsen-galle dargestellt, indem man dieselbe mit Blei-

zucker fällt, und den Niederschlag von glykocholsaurem Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

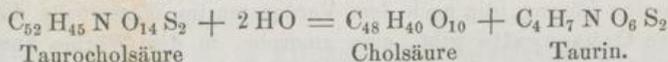
Taurocholsäure.

Choleinsäure Liebig's.



So wie man die Taurocholsäure — wie man aus obiger Formel ersieht, eine stickstoff- und schwefelhaltige Verbindung — bisher erhalten hat, stellt sie ein weisses amorphes, hygroskopisches, intensiv bitter schmeckendes Pulver dar, welches in Wasser und Weingeist leicht, in Aether dagegen unlöslich ist. Die Lösungen der Taurocholsäure reagiren deutlich sauer. Beim Erwärmen wird sie zersetzt. Auch beim Eindampfen der wässerigen Lösungen dieser Säure findet eine partielle Zersetzung statt.

Mit Barytwasser gekocht, spaltet sich die Taurocholsäure unter Wasseraufnahme in Taurin (s. dieses S. 167) und Cholsäure:



Taurocholsäure

Cholsäure

Taurin.

Zerfällt durch Alkalien in Cholsäure und Taurin.

Eine ähnliche Zerlegung erleidet die Taurocholsäure durch Säuren, sie zerfällt damit in Choloëdinsäure und Taurin.

Die Constitution der Taurocholsäure ist daher eine ähnliche, wie die der Glykocholsäure. Wie die Letztere die Elemente von Glycin und Cholsäure minus Wasser enthält, so die Erstere die Elemente von Taurin und Cholsäure minus Wasser, sie ist eine mit Taurin gepaarte Cholsäure.

Gegen Schwefelsäure und Zucker (Gallenreaction) und gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich die Taurocholsäure ganz so wie die Glykocholsäure.

Mit Basen bildet die Glykocholsäure Salze, von denen die mit Alkalien in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Längere Zeit mit Aether in Berührung krystallisiren sie. Ihre wässerige Lösung wird durch Säuren nicht gefällt, und ebenso wenig durch Bleizucker. Hierauf beruhen Methoden der Trennung der Glykochol- und Taurocholsäure. Aus einem Gemenge von glykochol- und taurocholsaurem Natron fällt nämlich verdünnte Schwefelsäure die Glykocholsäure aus, während die Taurocholsäure aufgelöst bleibt. Und fällt man Galle durch Bleizucker, so enthält der Niederschlag nur glykocholsaures Bleioxyd, und aus dem Filtrate kann dann die Taurocholsäure durch basisch-essigsäures Blei niedergeschlagen werden.

Taurocholsäure Salze.

Die glykocholsauren Salze ebensowohl als die taurocholsauren Salze werden durch Fermente in ähnlicher Weise zerlegt (Gallengährung), wie durch Säuren und Alkalien. Die Glykocholsäure zerfällt nämlich dadurch in Cholsäure und Glycin, welches weiter in Ammoniak zerlegt wird; die

Gallengährung.

Taurocholsäure in Cholsäure und Taurin; die Cholsäure ist bei dieser Zersetzung in einer gewissen Periode durch Choloïdinsäure ersetzt.

Vorkommen und Darstellung.

Die Taurocholsäure ist bisher ausser in der Galle des Rindes in der des Menschen, des Fuchses, Bären, Hammels, Hundes, Wolfs, der Ziege, einiger Vögel und Fische, und in der Galle der Schlangen nachgewiesen. Am einfachsten erhält man die Taurocholsäure, indem man aus frischer Ochsen-galle die Glykocholsäure durch neutrales essigsäures Bleioxyd ausfällt, und aus dem Filtrate die Taurocholsäure durch Bleiessig und Ammoniak niederschlägt. Der Niederschlag: taurocholsäures Bleioxyd, liefert bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die freie Taurocholsäure.

Gereinigte Ochsen-galle.

Wenn man Ochsen-galle im Wasserbade zur Trockne abdampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht, so bleibt der Gallenschleim ungelöst. Schüttelt man das Filtrat mit Knochenkohle, so wird die Lösung entfärbt, und enthält nun ausser den Natronsalzen der Glyko- und Taurocholsäure nur noch Fett und gewisse organische Salze. Das Fett entfernt man durch Schütteln mit Aether, und hat nun eine Lösung, die nach dem Verdunsten im Wasserbade die gereinigte Ochsen-galle gibt, eine amorphe, in der Wärme knetbare, hygroskopische Masse, die vollkommen getrocknet ein gelblich-weisses Pulver darstellt, von intensivem bittersüßem Geschmack. In Wasser löst sich die gereinigte Galle zu einer seifenartig schäumenden Flüssigkeit. Wird die concentrirte Lösung mit Aether versetzt, so fällt eine anfangs zähe amorphe Masse aus, die sich bei längerem Stehen in nadelförmige Krystalle verwandelt, und nun die sogenannte krystallisirte Galle darstellt. Die Krystalle sind ein Gemenge von glyko- und taurocholsäurem Natron.

Krystallisirte Galle.

Die Glykocholsäure und die Taurocholsäure sind gepaarte Säuren, welche beide bei Spaltungen dieselbe stickstofffreie Säure liefern, während das andere Spaltungsproduct bei beiden verschieden ist. Die stickstofffreie Säure, die beiden gemeinschaftlich ist und gewissermaassen ihre Grundlage bildet, ist die Cholsäure, die am zweckmässigsten hier abgehandelt wird.

Cholsäure (Cholalsäure): $C_{48}H_{40}O_{10}$

Die Cholalsäure stellt vollkommen wasserklare, durchsichtige, bald aber undurchsichtig werdende tetraëdrische Krystalle dar, die einen intensiv bitteren, hinterher süßlichen Geschmack zeigen, in Wasser wenig, dagegen ziemlich leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Die alkoholische Lösung röthet Lackmus stark und treibt die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien aus. Beim Erhitzen wird sie zersetzt. Gegen Zucker und Schwefelsäure verhält sich die Cholsäure wie die gepaarten Gallensäuren, sie färbt sich nämlich damit schön purpurroth.

Die Cholsäure bildet mit Alkalien leicht lösliche krystallisirbare Salze. Die übrigen Salze sind entweder schwerlöslich oder unlöslich.

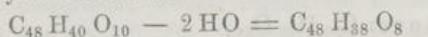
Beim Erhitzen bis auf 200° C. und beim Kochen mit Säuren verwandelt sich die Cholsäure in die amorphe

Choloïdinsäure: $C_{48}H_{38}O_8$, die, wie beistehende Formel zeigt, Choloïdinsäure. 2 H und O weniger enthält als die Cholsäure. Die Choloïdinsäure ist eine amorphe, in kochendem Wasser schmelzbare Masse, die in Wasser unlöslich ist, sich wenig in Aether, aber leicht in Alkohol löst. Ihre Salze sind amorph.

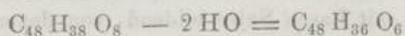
Die Choloïdinsäure wird auch bei der Fäulnis der Galle gebildet.

Erhitzt man Choloïdinsäure auf 300° C., oder kocht man sie anhaltend mit Salzsäure, so verwandelt sie sich in

Dyslysin: $C_{48}H_{36}O_6$. Es treten demnach aus der Cholsäure zuerst Dyslysin. 2, dann 4 Wasseräquivalente aus, wobei sie sich zuerst in Choloïdinsäure und dann in Dyslysin verwandelt:



Cholsäure Choloïdinsäure



Choloïdinsäure Dyslysin.

Das Dyslysin ist ein in Alkohol und Wasser unlösliches, in Aether wenig lösliches Pulver, welches indifferent ist, und, mit weingeistiger Kalilösung behandelt, wieder in Choloïdinsäure übergeht.

Behandelt man Cholsäure oder Choloïdinsäure mit Salpetersäure, so bilden sich zahlreiche Zersetzungsproducte. Wird die Zersetzung in einem Destillationsapparate vorgenommen, so gehen Essigsäure, Valeriansäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Nitrocholsäure und Cholacrol über, während Oxalsäure, Choloïdinsäure und Cholesterinsäure im Rückstande bleiben. Zersetzungsproducte der Chol- und Choloïdinsäure durch Salpetersäure.

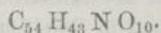
Nitrocholsäure: $C_2H_2N_4O_{10}$. Das Kalisalz dieser Säure erhält man durch Nitrocholsäure. Behandlung des bei der Destillation neben den flüchtigen Säuren übergehenden schweren, betäubend wirkenden Oels: eines Gemenges von Cholacrol und Nitrocholsäure. Das nitrocholsaure Kali: $C_2HK_2N_4O_{10}$, krystallisirt ähnlich wie Blutlaugensalz in citronengelben Krystallen, die schon bei 100° C. verpuffen.

Cholacrol: $C_{16}H_{10}N_4O_{26}$. Blassgelbes, betäubend riechendes schweres Oel, Cholacrol. bei 100° C. unter Explosion sich zersetzend. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Choloïdinsäure: $C_{32}H_{24}O_{14}$. Die Choloïdinsäure krystallisirt in haarfeinen, Choloïdinsäure. sich papierartig zusammenlegenden Prismen, die in Alkohol löslich sind. Sie reagirt sauer und bildet leicht zersetzbare Salze.

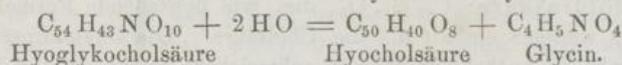
Cholesterinsäure: $C_{16}H_{10}O_{10}$. Gummiartige, in Wasser und Alkohol leicht Cholesterinsäure. lösliche Masse. Bildet meist unkrystallisirbare Salze, von denen die mit Alkalien leicht löslich sind. Das Silbersalz ist krystallisirbar.

Hyoglykocholsäure.



Weisse, harzige, in kochendem Wasser schmelzende Masse, leicht Eigenschaften.

in Alkohol, aber nicht in Wasser und Aether löslich. Verhält sich im Uebrigen ähnlich den anderen Gallensäuren. Durch Säuren und Alkalien zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Glycin und Hyocholsäure:



Die Salze der Hyoglykocholsäure sind amorph.

Vorkommen und Darstellung.

Vorkommen und Gewinnung. Die Hyoglykocholsäure ist ein Bestandtheil der Schweinegalle, und in anderen Gallen bisher noch nicht aufgefunden. Man erhält sie aus der entfärbten und eingedampften Schweinegalle, indem man die wässrige Lösung derselben mit schwefelsaurem Natron versetzt, wodurch hyoglykocholsaures Natron gefällt wird, da das hyoglykocholsaure Natron in concentrirten Salzlösungen unlöslich ist. Durch Zerlegung dieses Salzes mit Salzsäure erhält man die freie Säure.

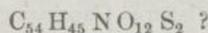
Hyocholsäure: $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{O}_8$.

Nur schwierig in kleinen Warzen krystallisirende Säure, in Alkohol und Aether löslich, mit Basen Salze bildend, von denen nur die mit Alkalien löslich sind.

Durch Kochen mit Säuren wird die Hyoglykocholsäure in einen dem Dyslysin analogen Körper von der Formel: $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{O}_8$ verwandelt, unter Freiwerden von Glycin.

Hyotaurocholsäure.

Hyocholeinsäure.



Eigenschaften.

Diese der Taurocholsäure analoge Säure der Schweinegalle ist darin nur in sehr geringer Menge enthalten, und noch nicht genau studirt. Sie zerfällt leicht in Taurin und Hyocholsäure, und ist demnach der Taurocholsäure vollkommen analog.

Wir reihen hier an die

Lithofellinsäure: $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_8$.

Lithofellinsäure.

Die Lithofellinsäure ist ein Bestandtheil gewisser orientalischen Bezoare. Unter dieser Bezeichnung werden verschiedenartige Concretionen aus den Pansen verschiedener Wiederkäuer verstanden. Die orientalischen Bezoare sollen von *Capra aegagrus* und *Antilope Dorcas* stammen.

Die Lithofellinsäure krystallisirt in farblosen kleinen sechsseitigen Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schmeckt bitter, und zersetzt sich beim Erhitzen, nachdem sie zuerst geschmolzen ist. Mit Zucker und Schwefelsäure gibt sie die Reaction der Gallensäuren. Ihre Salze sind nur zum Theil krystallisirbar. Die mit Alkalien sind in Wasser, aber nicht in Kali, und in Salzlösungen löslich.

Sechste Gruppe.

Alkaloïde und sonstige organische Basen unbekannter Constitution.

Der Begriff und die allgemeinen Charaktere der organischen Basen wurden bereits im allgemeinen Theile S. 74 erörtert und daselbst auch die Constitution und die Bildungsweisen der künstlich darstellbaren besprochen. Wir haben von der beinahe unübersehbaren Zahl künstlicher organischer Basen diejenigen, welche irgend ein besonderes Interesse beanspruchen, bei den betreffenden Radicalen eingeschaltet, um ihren Zusammenhang mit diesen und anderen Verbindungen der Radicale hervorzuheben.

So wichtig aber auch diese künstlichen organischen Basen in theoretischer Beziehung sind, so wenig praktisches Interesse bieten sie dar.

Gerade umgekehrt verhält es sich mit denjenigen organischen Basen, die in der Natur, im Pflanzenreiche bereits fertig gebildet vorkommen, und Alkaloïde genannt werden. Bei diesen ist ihre theoretische Bedeutung vorläufig eine geringe, da es bisher noch nicht gelungen ist, ihre Constitution erschöpfend zu ermitteln. Die meisten derselben sind aber praktisch wichtig, da sie sehr heftige Gifte und äusserst wirksame Arzneimitteln sind, so zwar dass die Wirkung zahlreicher als Heilmittel angewandter Pflanzenstoffe zunächst nur durch ihren Gehalt an gewissen Alkaloïden bedingt erscheint.

So wie die organischen Basen überhaupt, sind auch die natürlich vorkommenden ausgezeichnet durch einen mehr oder weniger ausgesprochenen basischen Charakter. Sie verbinden sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen. Die stärkeren Alkaloïde bläuen geröthetes Lackmuspapier, und bräunen Curcuma, und haben meist einen intensiv bitteren Geschmack. Sie sind theils flüchtig, theils nichtflüchtig, in Wasser meist nur schwierig löslich, und werden durch Gerbstoffe, Quecksilberchlorid, Platinchlorid (als dem Platinsalmiak ähnliche Doppelverbindungen) und Jodkalium-Jodquecksilber gefällt.

Ihrer Zusammensetzung nach bestehen sie entweder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff und sind daher sauerstofffrei, oder sie enthalten ausser den obigen Elementarbestandtheilen auch noch Sauerstoff.

Die sauerstofffreien Alkaloïde sind flüchtig, die sauerstoffhaltigen nichtflüchtig.

Die flüchtigen und sauerstofffreien sind Ammoniakbasen, d. h. sie leiten sich vom Typus Ammoniak ab, die nichtflüchtigen und sauerstoffhaltigen sind vielleicht theilweise Ammoniumbasen. Doch ist ihre Con-

Allgemeine Charaktere der Alkaloïde.

stitution noch nicht genügend aufgeklärt. Kein einziges Alkaloïd ist bisher noch künstlich dargestellt, und es unterscheiden sich die natürlich vorkommenden Basen: die Alkaloïde von den künstlichen Basen auch dadurch, dass Erstere circularpolarisirend wirken, eine Eigenschaft, die Letzteren, wie es scheint, abgeht.

Vorkommen.

Die Alkaloïde finden sich in pflanzlichen Organismen ziemlich allgemein verbreitet, doch sind es besonders gewisse Pflanzenfamilien, wie die *Papaveraceae*, *Solaneae*, *Cinchonaceae* und *Apocynaceae*, in welchen eine besondere Neigung zur Erzeugung von Alkaloïden sich zu erkennen gibt. Bemerkenswerth ist, dass fast jeder Pflanzenfamilie, so weit sie überhaupt Alkaloïde enthalten, eigenthümliche Alkaloïde zukommen, die Bildung derselben sonach mit ihrer besonderen Organisation im Zusammenhange steht. Einige Alkaloïde sind nach unseren bisherigen Kenntnissen auf eine oder wenige Pflanzenspecies beschränkt, dagegen sind auch in vielen Pflanzenfamilien bisher noch keine Alkaloïde nachgewiesen.

Allgemeine Methoden ihrer Gewinnung.

Die flüchtigen Alkaloïde werden im Allgemeinen durch Destillation der sie enthaltenden Pflanzen und Pflanzentheile mit Wasser und einem fixen Alkali dargestellt. Das Kali oder Natron macht sie nämlich aus ihren Salzen, welche eben die betreffenden Pflanzen enthalten, frei, und sie gehen dann mit den Wasserdämpfen über. — Die nichtflüchtigen dagegen erhält man gewöhnlich auf die Weise, dass man die betreffenden Pflanzentheile mit Wasser erschöpft, dem etwas Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure zugesetzt ist. Die das Alkaloïd enthaltenden Auszüge werden eingedampft, und selbes aus dem Rückstand durch kohlensaures Kali, durch Kalk oder Bittererde gefällt. Der Niederschlag, der das Alkaloïd enthält, wird mit Alkohol ausgekocht, der das Alkaloïd aufnimmt.

Wir handeln die wichtigeren Alkaloïde in folgender Ordnung ab.

a. Eigentliche Alkaloïde.

I. Flüchtige Alkaloïde.

Flüchtige Alkaloïde.

Es gehören hieher:

Coniin	$C_{16}H_{15}N$
Sparteïn	$C_{16}H_{13}N$
Nicotin	$C_{20}H_{14}N_2$

Coniin.

$C_{16}H_{15}N$

Eigenschaften.

Farbloses öliges Liquidum von 0,8 specif. Gew. Riecht durchdringend betäubend, schmeckt brennend, und ist ein sehr heftiges Gift. Bei

212° C. siedet es. Das Coniin reagirt bei Gegenwart von Wasser stark alkalisch, ist aber in Wasser wenig löslich, und zwar noch leichter in kaltem als in warmem. In Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse löslich. An der Luft färbt es sich bald braun, und setzt eine harzige Masse ab. Das Coniin ist eine starke Salzbasis, und neutralisirt die Säuren vollständig. Die Coniinsalze sind zum Theil krystallisirbar, aber im Allgemeinen sehr zerfliesslich.

Das Coniin-Platinchlorid: $C_{16}H_{15}N, HCl.PtCl_2$, krystallisirt in gelben Prismen, die in kochendem Alkohol löslich sind. Coniin-Platinchlorid.

Das Coniin ist eine sogenannte Imidbase, d. h. Ammoniak, in welchem 2 Aeq. H entweder durch 2 Aeq. eines einatomigen, oder durch 1 Aeq. eines zweiatomigen Radicals ersetzt sind. Man schliesst auf diese Constitution aus der Thatsache, dass man darin 1 Aeq. H durch Alkoholradicale vertreten kann, so z. B. durch Aethyl. Man erhält das

Aethylconiin: $C_{16}H_{15}N$, durch Behandlung von Coniin mit Aethylconiin.

Jodäthyl im zugeschmolzenen Glasrohr. Dass das Aethylconiin aber eine Nitrilbase ist, d. h. eine solche, in welcher kein vertretbarer Wasserstoff des Ammoniaks mehr übrig ist, erhellt daraus, dass, wenn man das Aethylconiin nochmals mit Jodäthyl behandelt, es in die Jodverbindung einer Ammoniumbase übergeht, welche mit Silberoxyd behandelt, ein

Diäthylconiumoxydhydrat: $C_{16}H_{15}N$ liefert. Die substituirte Diäthylconiumoxydhydrat

Base Methylconiin findet sich häufig im rohen Coniin des Handels, und es kann daraus die Ammoniumbase Methyläthylconiumoxydhydrat dargestellt werden. Aus dem Mitgetheilten ergibt sich, auf welche Weise man zuweilen auf die Constitution gewisser Verbindungen berechnete Schlüsse ziehen kann, ohne selbst ihre Radicale zu kennen. Methylconiin und Methyläthylconiumoxydhydrat.

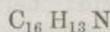
Vorkommen. Das Coniin findet sich in allen Theilen von *Conium maculatum*, am reichlichsten wie es scheint im Samen, und bedingt die hohe Giftigkeit dieser Pflanze. Vorkommen.

Darstellung. Man erhält das Coniin am leichtesten durch Destillation der Schierlingssamen mit verdünnter Kalilauge. Man neutralisirt das Destillat mit Schwefelsäure, dampft ein, behandelt den Rückstand mit Alkohol, der das schwefelsaure Coniin löst, und zerlegt das durch Verdunsten des Alkohols gewonnene Salz durch Destillation mit Kalilauge. Darstellung.

Conhydrin: $C_{16}H_{17}NO_2$, ist eine in *Conium maculatum* neben Coniin vorkommende organische Base genannt, die farblose, irisirende Krystallblättchen darstellt, welche schon unter 100° C. vollständig sub- Conhydrin.

limiren. Das Conhydrin ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, reagirt stark alkalisch, und kann das Ammoniak aus seinen Salzen austreiben. Durch wasserfreie Phosphorsäure wird es unter Verlust von 2 HO in Coniin übergeführt. Das Conhydrin ist nicht so giftig wie das Coniin.

S p a r t e i n.

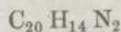


Frisch destillirt ist das Spartein ein farbloses, dickflüssiges Oel, schwerer als Wasser, von einem Geruch, der an den des Anilins erinnert, und von sehr bitterem Geschmack. Es scheint ein narkotisches Gift zu sein, reagirt alkalisch, und neutralisirt die Säuren vollständig. Bei 287° C. siedet es. In Wasser ist das Spartein wenig löslich, und wird in Berührung mit Wasser bald opalisirend. An der Luft bräunt es sich.

Die Sparteinsalze sind noch wenig studirt.

Vorkommen und Darstellung. Das Spartein wurde in *Spartium scoparium* (Pfriemenkraut) nachgewiesen, und daraus dargestellt, indem man das wässrige Decoct der Pflanze, welches beim Erkalten gellertartig erstarrt, mit etwas salzsäurehaltigem Wasser behandelt, die salzsaure Lösung concentrirt, und hierauf mit Natronlauge destillirt. Aus dem Destillat wird die Basis durch Kochsalz abgetrennt, und durch Rectification gereinigt.

N i c o t i n.



Farbloses, an der Luft bald nachdunkelndes, öliges Liquidum von 1,048 specif. Gewicht. Es schmeckt brennend, hat einen schwachen, beim Erhitzen jedoch betäubenden Tabacksgeruch, und ist höchst giftig. Es siedet bei 250° C. unter partieller Zersetzung, lässt sich aber im Wasserstoffgasstrom unzersetzt destilliren. Das Nicotin löst sich ziemlich in Wasser, ist aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Es reagirt alkalisch, und bildet mit Säuren leicht lösliche, schwierig krystallisirbare Salze.

Nicotin-
Platin-
chlorid.

Nicotin-Platinchlorid: $C_{20}H_{14}N_2, 2HCl, 2PtCl$, ist ein gelber, in Weingeist wenig löslicher Niederschlag.

Aethyl-
nicotin-
oxydhydrat.

Vorkommen.

Das Nicotin muss als eine Nitrilbase des Typus Ammoniak: secundäre Form. betrachtet werden, denn mit Jodäthyl behandelt, geht es in eine stark alkalische, nichtflüchtige Ammoniumbase: Aethylnicotinoxydhydrat, über.

Vorkommen. Das Nicotin findet sich in den Blättern und Samen der verschiedenen Tabacksarten (*Nicotiana Tabacum*). Die Menge des Ni-

cotins
Taback
enthält
hält eb
Taback

D
haltigen
mit ka
das Nic
stillirt

W
so geh
künstlic
fenden
Destilla
ter unte
entspre

Es
Sie sin
bitterer
kochen

In
Papaver
einem
Pflanze

A
Zusamm
wenigs
und P
E
des Op
wickel

cotins im Taback scheint zwischen 2—7Proc. zu schwanken. Schlechtere Tabacksorten sind reicher an Nicotin als edlere. Feiner Havannataback enthält nur etwa 2 Proc. Der Tabacksrauch und der Tabackssaft enthält ebenfalls Nicotin, und es rühren die narcotischen Wirkungen des Tabacks jedenfalls von seinem Nicotingehalte her.

Darstellung. Tabacksblätter werden wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung wird eingedampft, hierauf mit kaustischem Kali destillirt, und das Destillat mit Aether, welcher das Nicotin aufnimmt, geschüttelt. Man dunstet den Aether ab, und destillirt das rückständige Nicotin im Wasserstoffgasstrome.

Darstellung.

Wenn wir den Begriff von Alkaloiden im weiteren Sinne auffassen, so gehören zu den flüchtigen sauerstofffreien Alkaloiden noch sämtliche künstliche Ammoniakbasen, von denen wir die wichtigeren bei den betreffenden Radicalen abgehandelt haben; ferner einige bei der trockenen Destillation gewisser organischer Stoffe gebildete Basen, von denen weiter unten die Rede sein wird, und endlich die dem Typus Ammoniak entsprechenden Phosphorbasen.

II. Nichtflüchtige Alkaloide.

Es gehören hieher die meisten arzneilich wichtigen Pflanzenbasen. Sie sind wahrscheinlich alle fest, meist krystallisirbar, geruchlos, von bitterem Geschmack, in Wasser gewöhnlich wenig löslich, leichter in kochendem Alkohol.

Nichtflüchtige Alkaloide.

Alkaloide des Opiums.

Im Opium, dem durch Einritzen der halbreifen Samenkapseln von *Papaver somniferum* ausfliessenden und nachher eingedickten Milchsafte, — einem sehr wichtigen Arzneimittel, sind neben Mekonsäure und anderen Pflanzensäuren bisher folgende Alkaloide nachgewiesen:

Alkaloide des Opiums.

Morphin	$C_{34} H_{19} N O_6$
Codein	$C_{36} H_{21} N O_6$
Thebain	$C_{38} H_{21} N O_6$
Papaverin	$C_{40} H_{21} N O_6$
Narcotin	$C_{46} H_{25} N O_{14}$
Narcein	$C_{46} H_{29} N O_{18}$

Andere weniger genau untersuchte Alkaloide des Opiums, deren Zusammensetzung man zum Theil nicht kennt, oder deren Formeln wenigstens zweifelhaft erscheinen, sind: Opianin, Pseudomorphin und Porphyroxin.

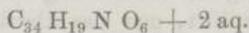
Es ist sehr fraglich, ob alle diese Basen als constante Bestandtheile des Opiums anzusehen sind, oder ob sie nicht vielmehr gewissen Entwicklungsphasen und Bodenverhältnissen der Pflanze, oder vielleicht

auch bestimmten Zersetzungen und Uebergängen der constant vorkommenden Alkaloide entsprechen.

Wir werden nur die wichtigeren Opiumalkaloide näher besprechen.

Morphin.

Syn. Morpium, Morphina.



Eigen-
schaften.

Das Morphin ist das wichtigste aller Opiumalkaloide, da von ihm die Wirkung des Opiums abhängig ist, und es eines der wirksamsten und am häufigsten angewandten Arzneimittel darstellt.

Das Morphin krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen, schmeckt schwach bitter, und besitzt deutlich alkalische Reaction. Beim Erwärmen schmilzt es zuerst unter Verlust seines Krystallwassers, und wird in höherer Temperatur zersetzt. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich (1 Thl. bedarf 1000 Thle. Wasser zur Lösung), in Alkohol dagegen ist es viel leichter löslich. In Aether wenig. In Säuren löst es sich zu Salzen auf, und wird aus diesen Lösungen durch Ammoniak als weisses Pulver gefällt, ebenso durch andere Alkalien oder alkalische Erden. Im Ueberschuss der Letzteren aber ist der Niederschlag wieder löslich. Das Morphin wirkt rein narcotisch, und ist daher in grösseren Dosen ein heftiges tödtliches Gift. Weil seine Wirkung mit der des Opiums im Allgemeinen übereinstimmt, so wird es jetzt in der Medicin in vielen Fällen statt diesem angewendet.

Concentrirte Salpetersäure gibt mit Morphin eine anfangs rothe (Erkennungsmittel für Morphin), dann gelbe Färbung, Eisenoxydsalze geben damit eine ebenfalls charakteristische blaue Färbung.

Wird Morphin mit Natronkalk erhitzt, so entwickelt sich Methyloamin.

Morphin-
salze.

Das Morphin bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Dieses Umstandes wegen, und da die Wirkungen der Morphinsalze denen des Morphins vollkommen gleichen werden in der Medicin gewisse Morphinsalze vorzugsweise angewendet, und zwar namentlich das essigsaure und das salzsaure Morphin.

Salzsaures
Morphin.

Salzsaures Morphin: $C_{34}H_{19}NO_6, HCl + 6 aq.$ Krystallisirt in feinen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Platinchlorid erzeugt in seinen Lösungen einen gelben Niederschlag von Morphin-Platinchlorid: $C_{34}H_{19}NO_6, HCl, PtCl_2.$

Morphium
hydrochloricum.

Das salzsaure Morphin wird officinell als *Morphium hydrochloricum* oder *Morphina hydrochlorica* bezeichnet.

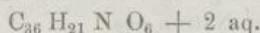
Essigsaures Morphin, das unter dem Namen *Morphium aceticum* wohl am häufigsten angewandte Präparat, bildet zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche kleine Nadeln oder ein weisses, sehr bitter schmeckendes Pulver.

Schwefelsaures Morphin krystallisirt mit 5 Aeq. Krystallwasser in seidenglänzenden Prismen.

Darstellung. Es gibt viele Methoden der Gewinnung des Morphins. Eine der zweckmässigsten ist folgende: Man erschöpft das Opium mit Wasser, setzt Kalkmilch im Ueberschuss zu, wodurch das anfänglich mit der Meconsäure und anderen Basen gefällte Morphin wieder gelöst wird, und setzt zu der concentrirten Lösung Salmiak, wodurch das Morphin gefällt wird, indem der Salmiak sich mit dem Kalk in Chlorcalcium und freies Ammoniak umsetzt, in welchem das Morphin unlöslich ist. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt.

Das Morphin ist eine Nitrilbase, denn mit Jodäthyl gibt es das Jodür einer Ammoniumbase, aus dem durch Silberoxyd die Letztere: Aethylmorphiumoxydhydrat, abgetrennt wird.

Codein.



Das Codein, welches im Opium in nur geringer Menge enthalten ist, ist wie obige Formel zeigt, dem Morphin homolog. Doch fehlt die grosse Uebereinstimmung der Eigenschaften, die wirklich homologen Verbindungen zukommt.

Das Codein krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen des rhombischen Systems mit 2 Aeq. Krystallwasser. Es zeichnet sich vor den übrigen Opiumalkaloiden durch seine viel leichtere Löslichkeit in Wasser aus; es schmilzt bei 150° C., zersetzt sich in höherer Temperatur, reagirt alkalisch, und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Es scheint ebenfalls narcotisch zu wirken.

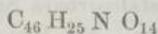
Die Codeinsalze sind neutral, krystallisirbar und in Wasser löslich.

Aehnlich dem Anilin, liefert das Codein mit Chlor, Brom, Cyan und Salpetersäure mehrfache Substitutionsproducte. Beim Erhitzen mit Natronkalk gibt es Methylamin und Trimethylamin.

Darstellung. Das Codein wird durch Ammoniak nicht gefällt, es bleibt daher bei der Darstellung des Morphins in der Lösung, aus der man Morphin und Narcotin durch Ammoniak abgetrennt hat. Die Lösung wird eingedampft, aus der concentrirten Lösung das Codein durch Kali gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, der das Codein aufnimmt und beim Verdunsten in Krystallen absetzt.

Auch das Codein scheint nach seinem, dem Morphin analogen Verhalten zu Jodäthyl eine Nitrilbase zu sein.

Narcotin.



Das Narcotin krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, ist ohne

Hemipinsäure: $C_{20}H_{10}O_{12}$, über. Diese Säure krystallisirt in grossen geschoben vierseitigen Prismen, schmeckt schwach sauer, und ist sublimirbar. Sie ist schwer löslich, und verbindet sich mit Basen zu zwei Reihen von Salzen: neutralen mit 2 Aeq. und sauren mit 1 Aeq. Metall. Sie ist sonach zweibasisch. Von der Opiansäure sind mehrere Derivate gekannt, darunter das sogenannte Opiummon, ein amidartiger Körper, und die Sulfopiansäure. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cotarnin erhält man die

Hemipin-
säure.

Apophyllinsäure: $C_{16}H_7NO_8$, eine ebenfalls krystallisirbare Säure.

Apophyl-
linsäure.
Narcogen-
nin.

Narcogenin: $C_{36}H_{19}NO_{10}$, hat man eine organische Basis genannt, die man bei der Einwirkung von einer zur Umwandlung in Cotarnin unzureichenden Menge von Platinchlorid auf Narcotin in Gestalt eines Platindoppelsalzes erhält. Durch Ammoniak zerlegt sich diese Base in Narcotin und Cotarnin.

Von den übrigen Alkaloïden des Opiums ist zu bemerken, dass sie weniger genau studirt sind als die obigen, und auch kein praktisches Interesse bisher darbieten. Wir werden nur ganz kurz ihre allgemeinen Charaktere angeben:

Thebaïn: $C_{38}H_{31}NO_6$. Farblose Krystalle, alkalisch reagirend, von scharfem Geschmack, und wenig löslich in Wasser.

Narceïn: $C_{46}H_{29}NO_{18}$. Farblose, kleine Prismen, von schwach bitterem Geschmack, leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Aether. Schon in kochendem Wasser schmelzbar.

Papaverin: $C_{40}H_{21}NO_8$. In Wasser unlösliche, farblose Prismen, gibt schön krystallisirte Salze, wird mit concentrirter Schwefelsäure blau und ist nicht giftig.

Opianin. Lange Prismen, unlöslich in Wasser. Schmeckt bitter und wirkt narkotisch. Starke Salzbase.

Porphyroxin. Feine Nadeln. Seine Lösung in Salzsäure wird beim Erhitzen roth.

Alkaloïde der Cinchoneen.

In den Rinden verschiedener Cinchonaarten, die unter der generellen Bezeichnung Chinarinden in den Handel gebracht werden, und sehr wirksame Arzneimittel darstellen, kommen neben Chinasäure, Chinagerbsäure, Chinaroht, anorganischen Salzen u. dgl. sehr wichtige Alkaloïde vor, nämlich:

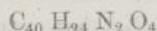
Alkaloïde
der Cin-
choneen.

Chinin	$C_{40}H_{24}N_2O_4$
Cinchonin	$C_{40}H_{24}N_2O_2$
Chinidin	$C_{36}H_{22}N_2O_2$
Aricin	$C_{46}H_{26}N_2O_8$

Man nimmt an, dass in den gelben Rinden, besonders *China regia* das Chinin vorherrsche, in den grauen das Cinchonin, während in den rothen beide Basen etwa in gleicher Menge vorhanden wären. Die anderen Alkaloïde scheinen auf einzelne Rinden beschränkt zu sein. Das wichtigste von allen diesen Alkaloïden ist das

C h i n i n .

Syn. Chininum, Chinina.

Eigen-
schaften.

Aus einer ätherischen Lösung krystallisirt das Chinin mit 6 Aeq. Krystallwasser in seideglänzenden Nadeln, aus seinen Lösungen in Säuren wird es aber als weisser käsiger Niederschlag gefällt, der zu einer weissen erdigen Masse eintrocknet.

In kaltem Wasser ist das Chinin sehr wenig löslich, auch in kochendem ist es ziemlich schwierig löslich, 1 Thl. Chinin bedarf nämlich 200 Thle. kochendes Wasser zur Auflösung, leichter löslich ist es übrigens in Kalkwasser und solchem, welches etwas Ammoniak oder Chlorkalium enthält. In Alkohol und Aether löst es sich leicht auf.

Das Chinin schmeckt intensiv und nachhaltig bitter, reagirt alkalisch und schmilzt erhitzt zu einer harzartigen Masse bei etwa 120° C., in höherer Temperatur zersetzt es sich.

Ist ein
sehr wich-
tiges,
durch kein
anderes zu
ersetzen-
des Fieber-
mittel.

Das Chinin und namentlich seine Salze, gehören zu den wirksamsten und segensreichsten Arzneimitteln. Das Chinin wirkt nämlich mit grosser Sicherheit fiebervertreibend, und dem Gehalte an diesem Alkaloïde verdanken auch die Chinarinden ihren Ruf als Fiebermittel. Aus diesem Grunde werden letztere gegenwärtig, wo es sich um ein Fiebermittel handelt, selten mehr angewendet, da bei dem schwankenden Gehalte der Chinarinden der Arzt die Dosis an wirklichem Heilmittel, die er gibt, gar nicht kennt. Man wendet daher das Chinin lieber gleich selbst an, und zwar gewöhnlich in Form eines löslicheren Chininsalzes.

Chinin-
salze.

Das Chinin verbindet sich mit Säuren zu zwei Reihen von Salzen: neutralen und sauren. Die Meisten sind krystallisirbar, sie schmecken intensiv bitter, und werden ausser durch Alkalien, Platinchlorid und Gerbsäure, auch durch Oxalsäure gefällt. Die neutralen Salze sind in Wasser ziemlich schwierig löslich, die sauren reagiren sauer und sind leicht löslich.

Reaction
auf Chinin.

Setzt man zur Lösung eines Chininsalzes Chlorwasser, und hierauf sogleich kaustisches Ammoniak, so färbt sie sich schön grasgrün. Man benutzt dieses Verhalten zur Erkennung des Chinins, da es sehr charakteristisch und in hohem Grade empfindlich ist.

Schwefel-
saurer
Chinin.

Schwefelsaurer Chinin, neutrales: $C_{40} H_{24} N_2 O_4 \cdot HO, SO_2$
+ 7 aq. Dieses Salz ist das in der Medicin als *febrifugum* am häufigsten gebrauchte Chininpräparat. Es krystallisirt in langen glänzenden

Nadeln, die an der Luft bald 5 Aeq. Krystallwasser verlieren, und zu einem weissen Pulver zerfallen. In reinem Wasser ist es schwierig, in angesäuertem leicht löslich, ebenso in Alkohol. Es schmeckt intensiv bitter.

Schwefelsaures Chinin, saures: $C_{40}H_{24}N_2O_4, 2SO_3, HO$, ist ebenfalls krystallisirbar. Längere Zeit bei $100^\circ C$. getrocknet, leuchtet es im Dunkeln. Es ist leicht löslich, und seine Lösung zeigt die Erscheinung der Fluorescenz (schillert blau).

Salzsaures Chinin, neutrales: $C_{40}H_{24}N_2O_4, HCl$, krystallisirt in seidglänzenden, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln. Auch dieses Salz wird in der Medicin viel verordnet. Von Salzen mit organischen Säuren ist das baldriansaure Chinin ärztlich angewendet.

Versetzt man die Lösung von schwefelsaurem Chinin mit Essigsäure und alkoholischer Jodinctur, so scheiden sich alsbald Krystalle einer ebensowohl durch ihre Zusammensetzung wie durch ihr optisches Verhalten merkwürdigen Verbindung: des

Schwefelsauren Jodchinins: $C_{40}H_{24}N_2O_4, J_2, 2SO_3, HO$ + 10 aq. aus. Dasselbe krystallisirt in grossen dünnen Platten, welche das Licht wie Turmalin polarisiren. Im reflectirten Lichte erscheinen sie grün metallglänzend, wie die Flügeldecken der Canthariden, im durchfallenden fast farblos. Legt man zwei Platten so aufeinander, dass sich ihre Längsrichtungen im rechten Winkel schneiden, so lassen sie kein Licht mehr durch.

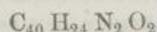
Darstellung des Chinins. Das Chinin ist am reichlichsten in der Königschinarinde: *China regia* von *China Calisaya*, enthalten, und wird daraus gewonnen, indem man die Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser erschöpft, aus der Lösung durch kohlen-saures Natron oder Magnesia die Basen ausfällt, und aus dem Niederschlage das Chinin durch Aether auszieht. Das schwefelsaure Chinin erhält man im Grossen, indem man die Chinarinden mit salzsäurehaltigem Wasser erschöpft, die Lösung durch kohlen-saures Natron fällt, und den Niederschlag mit kochendem Alkohol behandelt. Man neutralisirt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, und erhält beim Verdunsten schwefelsaures Chinin krystallisirt, während schwefelsaures Cinchonin in der Mutterlauge bleibt.

Das Chinin ist ebenfalls eine Nitrilbase, denn es gibt mit Jodmethyl und Jodäthyl nichtflüchtige stark alkalische Ammoniumbasen.

Chinoïdin. Unter dieser Bezeichnung wird ein Fiebermittel angewendet, welches man in den Chininfabriken durch Fällung der Mutterlauge des Chinins mit Alkalien als harzartigen, braunen, intensiv bitteren Niederschlag erhält. Das Chinoïdin ist im Wesentlichen Chinin, verunreinigt durch gewisse harzartige Stoffe, und es kann daraus wieder krystallisirbares Chinin gewonnen werden. Dasselbe unterscheidet sich aber von dem gewöhnlichen dadurch, dass seine Lösungen den polarisirten

Lichtstrahl nach rechts ablenken, während das gewöhnliche Chinin lävo-
gyr ist, ferner durch den Krystallwassergehalt seiner Salze.

C i n c h o n i n .

Eigen-
schaften.

Das Cinchonin krystallisirt in kleinen vierseitigen Prismen, die intensiv bitter schmecken, in kochendem Wasser schwer, in Alkohol leichter, aber gar nicht in Aether löslich sind. Die Lösungen reagieren alkalisch. Bei 165°C. schmilzt das Cinchonin, und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es wirkt weniger fiebertreibend als das Chinin, gleich ihm aber in seinem übrigen Verhalten sehr. Mit Kalihydrat erhitzt liefert es wie auch das Chinin Chinolin und homologe Basen, es bildet mit Säuren zwei Reihen von Salzen, die denen des Chinins gleichen, aber leichter löslich sind als diese. Das neutrale schwefelsaure Cinchonin bildet grosse perlmutterglänzende Krystalle.

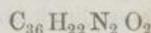
Darstel-
lung.

Darstellung. Am reichsten an Cinchonin sind die grauen Chinari-
rinden (*China Lova*, *China Huauuco*). Die Darstellung des Cinchonins resp. die Trennung desselben von Chinin ist beim Chinin angegeben. Sie beruht auf der leichteren Krystallisirbarkeit des schwefelsauren Chinins oder auf der Löslichkeit des Chinins in Aether.

Auch das Cinchonin ist eine Nitrilbase.

Mit Chlor und Brom gibt es mehrere Substitutionsderivate.

C h i n i d i n .

Eigen-
schaften.

Diese Basis findet sich vorzüglich in einigen im Handel vorkommen-
den Chinarienden, die unter dem Namen *China Bogota* und *China Maro-
caibo* bekannt und der *China Huamalies* ähnlich sind.

Das Chinidin krystallisirt in grossen glasglänzenden Prismen, die in Aether sehr schwer, in Alkohol aber leicht löslich sind, beim Erhitzen schmelzen, und sich in höherer Temperatur zersetzen.

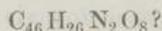
Die Chinidinsalze unterscheiden sich von den Chininsalzen haupt-
sächlich dadurch, dass sie in Wasser leichter löslich sind.

Das Chinidin wird im Grossen in den Chininfabriken dargestellt und dem Chinin nicht selten beigemischt. Ueber seine arzneilichen Wirkungen scheinen keine Erfahrungen vorzuliegen.

Wenn man Chinidin oder auch wohl Cinchonin längere Zeit mit Schwefelsäure erwärmt, so verwandeln sich diese Basen in eine dem Cinchonin isomere harzartige amorphe Base, die man Cinchoniein ge-
nannt hat.

Cinchoni-
cin.

A r i c i n.



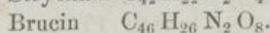
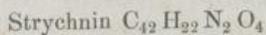
Diese Base kommt in der Cusco- und Jaën-China vor und krystallisirt ^{Eigen-} in langen Prismen, die in Alkohol leicht, in Aether schwierig und in ^{schaften.} Wasser beinahe gar nicht löslich sind. Das Aricin schmeckt schwach bitter, reagirt alkalisch und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Concentrirte Salpetersäure löst das Aricin mit charakteristisch grüner Farbe. Die Salze des Aricins sind leicht löslich und meist krystallisirbar. Durch Alkalien werden sie gefällt.

Die Darstellung des Aricins ist der der übrigen Basen analog.

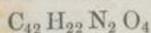
Alkaloïde der Strychneen.

In den Früchten und auch anderen Theilen der Strychnosarten ^{Alkaloïde} (Familie Apocynae), namentlich in den Samen und der Rinde von ^{der} *Strychnos nux vomica*, in *Strychnos Tieuté* und *Strychnos Ignatii*, ferner in ^{Strych-} dem Holze von *Strychnos colubrina* sind zwei sehr giftige Alkaloïde ent- ^{neen.} halten, nämlich:



S t r y c h n i n.

Strychninum, Strychnina.



Das Strychnin ist vorzugsweise in den sogenannten Brechnüssen: ^{Vorkom-} *Nux vomica*, oder Krähenaugen enthalten: den in den Früchten des ^{men.} Krähenaugenbaums (*Strychnos nux vomica*) liegenden platten Samen, die bekanntlich sehr giftig sind und auch als Arzneimittel gebraucht werden. Der in den Wäldern Java's vorkommende Strauch: *Upas Tieuté*, aus welchem die Eingeborenen ein furchtbares Pfeilgift zur Vergiftung ihrer Waffen bereiten, das unter dem Namen *Upas Tieuté* bekannt ist, enthält ebenfalls Strychnin, ebenso ist in den Samen von *Strychnos Ignatii*, eines Schlingstrauches der Philippinen, die unter dem Namen Ignatiusbohnen (*Jabae St. Ignatii*) bekannt sind, Strychnin enthalten, und zwar reichlicher als in den übrigen Strychneen.

Das Strychnin krystallisirt in farblosen vierseitigen Säulen, die einen ausserordentlich bitteren Geschmack besitzen und in Wasser und wasserfreiem Alkohol kaum löslich sind, in kochendem wasserhaltigen Alkohol sich dagegen auflösen, beim Erkalten der Lösungen aber wieder herausfallen. Die Lösungen reagiren alkalisch und lenken den polarisirten Licht-

strahl nach links ab. Beim Erhitzen zersetzt sich das Strychnin ohne zu schmelzen. Das Strychnin ist eines der furchtbarsten Gifte, mit einer besonderen Beziehung zum motorischen Theil des Nervensystems. Schon sehr kleine Mengen genügen, um bei Thieren heftige tetanische Krämpfe hervorzurufen, und wenige Grane tödten Menschen unter den Erscheinungen des Starrkrampfs. In Minimaldosen findet es aber als Arzneimittel bei Nervenlähmungen u. s. w. Anwendung.

Mit Säuren verbindet sich das Strychnin zu krystallisirbaren Salzen, die leichter löslich sind als das reine Strychnin, so wie dieses höchst bitter schmecken und selbst an giftigen Wirkungen nicht nachstehen. Schwefeleyanwasserstoff scheidet aus ihren Lösungen schwefeleyanwasserstoffsaures Strychnin in sternförmig gruppirten Krystallen ab.

Von den Strychninsalzen werden folgende ärztlich angewendet:

Salpetersaures Strychnin: $C_{42}H_{22}N_2O_4, NO_5, HO$. Krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Nadeln, verpufft beim Erhitzen schwach, und ist in Wasser und Weingeist löslich. Es ist das am häufigsten ärztlich angewendete Strychninsalz.

Schwefelsaures Strychnin: $2 C_{42}H_{22}N_2O_4, 2 SO_3, HO + 14 aq$. stellt kleine, in kaltem Wasser lösliche Prismen dar.

Salzsaures Strychnin: $C_{42}H_{22}N_2O_4, HCl + 3 aq$. In Wasser leicht lösliche Krystallwarzen. Platinchlorid fällt aus der Lösung Strychnin-Platinchlorid: $C_{42}H_{22}N_2O_4, HCl, PtCl_2$.

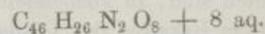
Essigsaures Strychnin ist ein sehr leicht lösliches Salz.

Das Strychnin lässt sich durch zwei sehr charakteristische Reactionen erkennen, auch wenn nur sehr geringe Mengen desselben vorhanden sind. Fügt man nämlich zu reinem Strychnin etwas chromsaures Kali und dann etwas concentrirte Schwefelsäure, so tritt eine schön violettblaue Färbung ein, die allmählich in Roth übergeht. Durch Bleisuperoxyd und concentrirte Schwefelsäure, die eine Spur von Salpetersäure enthält, tritt eine intensive dunkelblaue Färbung ein, die alsbald in violettroth übergeht. Auch mit Strychninsalzen treten beide Reactionen ein.

Das Strychnin ist nach seinem Verhalten zu den Jodverbindungen der Alkoholradicale eine Nitrilbase.

Darstellung. Man stellt das Strychnin gewöhnlich aus den Krähenaugen dar. Dieselben werden gepulvert mit kochendem Wasser erschöpft, die Lösung zur Syrupsdicke abgedampft und mit Kalkhydrat vermischt. Der Niederschlag, welcher Strychnin und Brucin enthält, wird mit Alkohol ausgekocht und die Lösung verdampft, wobei das Strychnin zuerst auskrystallisirt.

Brucin.



Das Brucin ist steter Begleiter des Strychnins, findet sich aber beson-

ders reichlich, und nach Einigen ohne Strychnin in der falschen Angusturariide.

Das Brucin krystallisirt mit 8 Aeq. Krystallwasser in farblosen vierseitigen Prismen, die in Wasser wenig, nicht in Aether, aber leicht in Alkohol löslich sind. Das Brucin zersetzt sich beim Erhitzen, nachdem es sein Krystallwasser verloren hat, es schmeckt intensiv bitter und wirkt auf den thierischen Organismus ähnlich wie Strychnin, nur minder heftig. Seine Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Durch Salpetersäure wird es charakteristisch roth gefärbt, eine Eigenschaft, die dem Strychnin abgeht. Um zu sehen, ob Strychnin Brucin beigemischt enthält, hat man daher nur mit Salpetersäure zu behandeln. Bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure entwickelt sich dabei Salpetersäure-Methyläther, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine schwache Nitrobase: $C_{40}H_{22}(NO_4)_2O_{10}$: Caecotelin, in gelben Krystallen aus, während die Lösung Oxalsäure enthält. Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert das Brucin Methylalkohol.

Eigenschaf-
ten.Erken-
nung von
Brucin im
Strychnin.

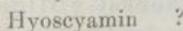
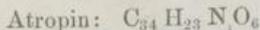
Die Salze des Brucins sind krystallisirbar und denen des Strychnins sehr ähnlich, nur löslicher.

Darstellung. In der Mutterlauge, aus der bei der Darstellung des Strychnins dieses auskrystallisirt ist, bleibt noch Brucin und ein Theil des Strychnins. Man neutralisirt mit sehr verdünnter Salpetersäure, und lässt die Salze auskrystallisiren, wobei ebenfalls wieder zuerst das salpetersaure Strychnin krystallisirt, während das salpetersaure Brucin in der Mutterlauge bleibt. Man löst das salpetersaure Brucin in Wasser und fällt das Brucin durch Ammoniak aus.

Darstel-
lung.

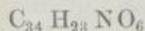
Alkaloide der Solaneen.

Es gehören hieher im Allgemeinen: Nicotin, Atropin, Hyoscyamin und, wie man früher glaubte, auch Solanin. Seitdem aber Solanin als ein Glucosid erkannt ist, fällt es hier weg. Da nun das Nicotin zu den flüchtigen und sauerstofffreien Alkaloiden gehört, die bereits abgehandelt sind, so handeln wir hier nur zwei ab, nämlich:

Alkaloide
der Sola-
neen.

A t r o p i n.

Atropinum, Atropina.



Das Atropin ist in allen Theilen von *Atropa Belladonna* und *Datura Stramonium* enthalten, welche beide Pflanzen, namentlich aber der Saft, sehr giftig sind und als Arzneimittel mehrfach angewandt werden.

Eigen-
schaften.

Das Atropin krystallisirt in feinen weissen Prismen, schmeckt unangenehm bitter und scharf, und ist in Wasser und Alkohol löslich. Beim Erwärmen schmilzt es und zersetzt sich in höherer Temperatur. In Auflösung, auch seiner Salze, ist das Atropin leicht zersetzbar, unter Bildung von Ammoniak.

Das Atropin ist ein heftiges Gift, und bewirkt in kleinster Menge schon Erweiterung der Pupille, wenn es in die Augen gebracht wird.

Die Salze des Atropins sind leicht löslich und nur schwierig krystallisirbar. Sie wirken so wie das reine Atropin.

Das Atropin ist ein mehrfach angewandtes Arzneimittel.

Darstel-
lung.

Darstellung. Sie ist eine ähnliche wie die der übrigen nichtflüchtigen Alkaloide. Die zu Anfang der Blüthezeit gesammelte Tollkirsche wird ausgepresst, das Albumin des Saftes durch Aufkochen coagulirt und das Filtrat, bis auf ein geringes Volumen eingedampft, mit Kalilauge und Chloroform geschüttelt. Hierbei nimmt das Chloroform das Atropin auf, und lässt es nach dem Abdestilliren des Ersteren zurück. Durch Binden an Schwefelsäure, Fällen aus der Lösung durch kohlen-saures Kali, und Umkrystallisiren aus Weingeist wird es rein erhalten.

Das früher unter dem Namen Daturin bekannte, aus Stechapfel dargestellte Alkaloïd ist mit Atropin identisch.

Hyoscyamin.

Formel unbekannt.

Vorkom-
men und
Eigen-
schaften.

Es kommt im Bilsenkraut: *Hyoscyamus niger*, und anderen Hyoscyamusarten vor, und zwar in Kraut und Samen, die als giftig bekannt sind.

Das Hyoscyamin krystallisirt in feinen seideglänzenden Prismen, die im reinen Zustande geruchlos sind, aber noch unrein, den widrigen betäubenden Geruch der Pflanze besitzen. Das Hyoscyamin schmeckt widrig scharf, ist in Wasser ziemlich löslich, leicht in Alkohol und Aether reagirt alkalisch, und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Auch beim Kochen mit Wasser verflüchtigt sich ein Theil. In Berührung mit Alkalien wird es sehr rasch zersetzt. Seine Salze sind krystallisirbar.

Sehr gif-
tig und
Erweite-
rung der
Pupille be-
wirkend.

Auch das Hyoscyamin ist höchst giftig, und bewirkt äusserlich applicirt, anhaltende Erweiterung der Pupille. Man stellt es in ähnlicher Weise wie das Atropin dar.

Alkaloïde der Ranunculaceen und Colchiceen.

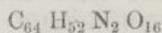
Alkaloïde
der Ra-
nuncul-
aceen und
Colchi-
ceen.

Diese sind gewöhnlich sehr scharf und bewirken heftige Entzündungen der Schleimhäute. Sie finden sich in verschiedenen Theilen der hieher gehörigen Pflanzen, namentlich aber in den Wurzeln und Samen. Sie gehören hieher:

Veratrin:	$C_{64}H_{52}N_2O_{16}$
Jervin:	$C_{60}H_{46}N_2O_6$
Delphinin:	$C_{54}H_{32}N_2O_4$
Colchicin	?
Aconitin	?

Der Name dieser Alkaloïde deutet vielfach schon ihr Vorkommen an.

V e r a t r i n.

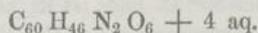


Dieses Alkaloïd kommt im Sabadillsamen (*Veratrum Sabadilla*) und in der weissen Niesswurzel (*Veratrum album*) vor. Eigen-
schaften.

Das Veratrin krystallisirt in farblosen kleinen, an der Luft verwitternden Prismen, die unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether sind. Es schmeckt scharf, ist sehr giftig, und erregt in sehr geringer Menge als Staub und in Auflösung heftiges Niesen. In der Wärme schmilzt es leicht zu einer harzartigen Masse, und wird in höherer Temperatur zersetzt. Mit Schwefelsäure wird es gelb, roth, und zuletzt violett. Seine Salze sind noch wenig gekannt.

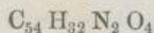
Die Darstellung dieser Base ist ähnlich der der vorhergehenden.

J e r v i n.



Ist zugleich mit Veratrin in der weissen Niesswurzel enthalten, und krystallisirt in farblosen, in Wasser kaum löslichen, in Alkohol löslichen, beim Erhitzen schmelzenden, in höherer Temperatur sich zersetzenden Prismen. Seine Salze sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol.

D e l p h i n i n.



Kommt in den Samen von *Delphinium Staphisagria* (scharfer Rittersporn), die unter dem Namen Stephanskörner oder Lausekörner bekannt sind, und zur Vertreibung des Kopfungeziefers angewendet werden, vor. Eigen-
schaften.

Das Delphinin ist ein amorpher, gelblicher, harziger Körper, der sich zu einem weissen Pulver zerreiben lässt, in Wasser kaum, aber in Alkohol und Aether löslich ist und unerträglich scharf schmeckt.

Das Delphinin reagirt alkalisch, und bildet mit Säuren Salze, die schwierig oder nicht krystallisiren. Seine Darstellung ist die der nichtflüchtigen Alkaloïde überhaupt.

C o l c h i c i n.

Vorkom-
men und
Eigen-
schaften.

Dieses Alkaloïd, dessen Zusammensetzung noch nicht festgestellt ist, kommt in allen Theilen der Herbstzeitlose, *Colchicum autumnale*, vor.

Farblose Prismen, ohne Geruch und von sehr bitterem kratzend scharfem Geschmack. In Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich. Concentrirte Salpetersäure färbt es blau, hernach grüngelb. Das Colchicin reagirt alkalisch und bildet mit Säuren krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze. In kleiner Dosis schon bewirkt es Erbrechen und Diarrhöe und ist sehr giftig. Es ist wahrscheinlich der wirksame Stoff in den officinellen Präparaten: *Vinum Colchici radicis* und *Vinum Colchici seminis* (hauptsächlich bei Gicht und Rheumatismus angewandt).

A c o n i t i n.

Vorkom-
men und
Eigen-
schaften.

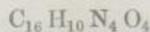
Auch die Zusammensetzung dieses Alkaloïds ist noch nicht festgestellt. Es findet sich in mehreren Aconitumarten, insbesondere im Kraut und Samen von *Aconitum Napellus*, einer in unseren Alpen gedeihenden Giftpflanze (blauer Sturmhut).

Es stellt eine körnig krystallinische oder amorphe Masse dar, die ein harzartiges Ansehen besitzt, reagirt stark alkalisch, schmeckt bitter scharf, schmilzt schon bei 80° C. und ist in kochendem Wasser und in Alkohol löslich. Es soll Erweiterung der Pupille veranlassen, und wirkt innerlich giftig. Mit Säuren bildet es wie es scheint, unkrystallisirbare Salze. In neuerer Zeit ist es als Heilmittel empfohlen und angewendet.

In ihrem Vorkommen bis jetzt noch vereinzelt stehende Alkaloïde

C a f f e i n.

Syn. Thein, Guaranin.



Vereinzelt
stehende
Alkaloïde.
Vorkom-
men und
Eigen-
schaften.

Dieses Alkaloïd findet sich zunächst in den Kaffeebohnen, man hat es aber ausserdem im Thee (in den Blättern des Theestrauchs), in den Blättern von *Ilex paraguayensis* (Paraguay-Thee) und in den Früchten von *Paullinia sorbilis*, (Guarana) nachgewiesen. Der Thee enthält bis zu 6 Proc., der Kaffee nur 1/2 Proc. davon.

Das Caffeïn krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln, die bei 177° C. schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Es schmeckt schwach bitter, ist in kaltem Wasser schwer löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Seine basischen Eigenschaften sind nur schwach

ausgesprochen, und es bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, die aber schon durch Wasser zersetzt werden.

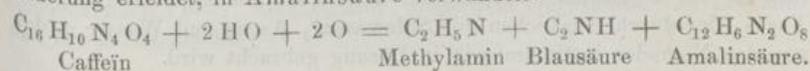
Wird das Caffein mit Kalihydrat erhitzt, so liefert es Methylamin.

Das Caffein bewirkt in grösserer Dose erhöhte Herzthätigkeit, Congestionen, Schlaflosigkeit, Zittern und Erscheinungen allgemeiner Nerven-Physiologische Wirkungen des Caffeins. aufregung. Es hat daher an den bekannten Wirkungen des Thee's und Kaffee's wesentlichen Antheil. Zugleich verlangsamt es aber den Stoffwechsel, und daher kommt es, dass Kaffee und Thee ihren Wirkungen nach als indirecte Nahrungsmittel angesehen werden können.

Das in Brasilien aus der *Paulinia sorbilis* bereitete Arzneimittel Guarana verdankt, wie es scheint, auch dem Caffein seine Wirksamkeit.

Darstellung. Man erhält das Caffein aus dem Thee, indem man Darstellung. den wässerigen Auszug desselben mit basisch-essigsauerm Bleioxyd fällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, und das Caffein krystallisiren lässt. Auch durch Sublimation eines Theeextractes in einem Sublimationsapparate lässt es sich gewinnen.

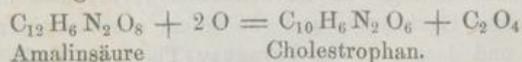
Wichtigere Zersetzungsproducte des Caffeins. Behandelt man das Caffein mit Chlor oder mit Salpetersäure, sohin mit Oxydationsmitteln, so wird es unter Bildung von Methylamin und Cyanwasserstoffsäure, welche Letztere durch das Chlor sogleich eine weitere Veränderung erleidet, in Amalinsäure verwandelt:



Amalinsäure: $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_8$. Farblose, in Wasser schwer, in Alkohol unlösliche Krystalle, die durch Alkalien veilchenblau, durch Ammoniak bei Gegenwart von Luft violett gefärbt werden. Amalinsäure.

Die Verbindung mit Ammoniak löst sich in Wasser mit der Farbe des Murexids auf, und gibt beim Verdunsten zinnoberrothe Prismen. Auf der Haut erzeugt die Amalinsäure wie das Alloxantin rothe Flecke. Durch längere Einwirkung von Chlor geht die Amalinsäure in

Cholestrophan: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6$, über, einen dem Cholestearin ähnlichen, in breiten silberglänzenden Blättern krystallisirenden sublimirbaren Körper. Die Bildung des Cholestrophans aus Amalinsäure erfolgt nach der Formelgleichung: Cholestrophan.



Es ist nicht uninteressant, dass die Zersetzungsproducte des Caffeins mit denen der Harnsäure eine nicht zu verkennende Aehnlichkeit zeigen.

Praktische Bemerkungen über Thee und Kaffee.

Thee.

Mit diesem Namen bezeichnet man im Allgemeinen einen heissen Thee.

Aufguss verschiedener, zum Theil heilkräftiger Pflanzen (Fliederthee, Chamillenthee u. s. w.), im engeren Sinne aber versteht man darunter jenes den Culturvölkern unentbehrlich gewordene Genussmittel, welches einen heissen Aufguss der Blätter von *Thea viridis* und *Thea Chinensis* darstellt. Zwei Arten desselben staudenartigen Gewächses, des namentlich in China cultivirten Theestrauchs. Im Handel unterscheidet man zwei Arten des Thees, grünen und schwarzen.

Die Bestandtheile der Theeblätter sind: ein eigenthümliches ätherisches Oel (das Arom bedingend), Caffein, ein käsestoffähnliches Albuminat, Gerbsäure (in bedeutender Menge) und die allgemeinen Pflanzenbestandtheile. Von diesen Bestandtheilen gehen in den heissen Aufguss den Thee, vorzugsweise ätherisches Oel, Gerbsäure und Caffein über, und von ihnen sind auch die Wirkungen dieses Getränkes abhängig. Ein ähnliches Getränk wie der chinesische Thee ist der Paraguay-Thee, aus den Blättern einer Setchpalme, *Ilex paraguayensis*, gewonnen, und in einem Theile Südamerika's, Chile, Peru, la Plata etc. sehr allgemein gebraucht. Man geniesst ihn wie den chinesischen Thee. Unter dem Namen Ziegelthee benutzen endlich gewisse nomadische Völkerschaften des mittleren Asiens den Thee in Substanz, mit Blutwasser des Ochsen oder Schafes zu Kuchen geformt als Nahrungsmittel. In diesem Ziegelthee ist das eigentlich Nährende der käsestoffähnliche Bestandtheil des Thees, der durch Auskochen mit Salzwasser, Asche und Wasser u. dgl. von den Nomaden instinctmässig in Lösung gebracht wird.

Paraguay-Thee.

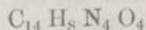
K a f f e e .

Kaffee.

Die Samen von *Coffea arabica*, die Kaffeebohnen, liefern das Material für die Bereitung des Kaffees. Die Bestandtheile der Kaffeebohnen sind ausser den allgemeinen Pflanzenstoffen, Caffein, Kaffeegerbsäure, Fett, Legumin und Zucker. Durch die Operation des Röstens werden aromatische brenzliche Producte erzeugt, die noch nicht näher studirt sind, aber zu den Eigenschaften und Wirkungen des Kaffees wesentlich beitragen.

Die Wirkungen des Kaffees auf den thierischen Organismus sind denen des Thees analog. Es ist bemerkenswerth, dass in beiden das Caffein von einer Gerbsäure, und von einem eiweissartigen Körper begleitet wird, und dass auch im Paraguay-Thee das Caffein die Hauptrolle spielt, so dass also der Volksinstinct in allen Theilen der Welt nach Genussmitteln griff, die bei aller sonstigen Verschiedenheit dieselben wirksamen Bestandtheile enthalten. Was für eine Bedeutung das Caffein für den Organismus hat, ausser diejenige, den Stoffwechsel zu verlangsamen, und dadurch indirect zum Nahrungsmittel zu werden, ist vorläufig noch unaufgeklärt.

T h e o b r o m i n.



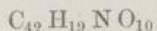
Dieses Alkaloïd ist in den Cacaobohnen, den Samen des Cacao- oder Chocolatebaums: *Theobroma Cacao*, enthalten. Wie obige Formel zeigt, ist es dem Caffein homolog, und zeigt auch grosse Uebereinstimmung der Eigenschaften. Vorkommen und Eigenschaften

Das Theobromin ist ein weisses krystallinisches Pulver von schwach bitterem Geschmack, wenig löslich in Wasser, kaum in Alkohol und Aether, und zum Theil unzersetzt sublimirbar. Es ist eine schwache Salzbase, und liefert krystallisirbare aber leicht zersetzbare Salze. Seine Zersetzungsproducte sind denen des Caffeins ähnlich.

Die Darstellung des Theobromins ist der des Caffeins entsprechend.

Die Cacaobohnen werden, wie bekannt, zur Bereitung der Chocolate angewendet, die durch Rösten, Entschälen und Zerreiben der entschälten Bohnen in einem erwärmten Reibapparat (Chocolademaschine), und Versetzen mit Zucker und Gewürzen dargestellt wird. Dabei bildet das Mehl der Samen mit dem flüssig gewordenen, bei 40° C. schmelzendem Fett einen Brei, der in Formen zu Tafeln erstarrt. Die Cacaobohnen enthalten nämlich ausser Theobromin an 40 — 50 Proc. eines milde schmeckenden Fettes: Cacaobutter, ausserdem Gerbsäure, viel Legumin und etwas Stärkmehl. Chocolate.

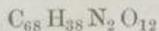
B e r b e r i n.



Dieses schwache Alkaloïd ist in der Wurzel von *Berberis vulgaris*, in der Columbowurzel (*Cocculus palmatus*), und in *Menispermum fenestratum* enthalten.

Es krystallisirt mit 12 Aeq. Krystallwasser in lebhaft gelben Nadeln, schmilzt bei 120° C., und wird bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Es löst sich in Wasser, und bildet mit Säuren gelbgefärbte Salze, die leicht krystallisiren.

P i p e r i n.



Das Piperin ist in den verschiedenen Pfefferarten, namentlich *Piper nigrum et longum*, enthalten. Eigenschaften und Vorkommen.

Das Piperin krystallisirt in farblosen, wohl ausgebildeten Prismen, ist geruch- und geschmacklos (die bekannten Eigenschaften des Pfeffers sind also davon nicht abhängig), löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Es reagirt neutral, und verbindet sich überhaupt nur schwierig mit Säuren.

Wird Piperin mit Natronkalk erhitzt, so entweicht eine flüchtige organische Base: das Piperidin $C_{10}H_{11}N$, und im Rückstand bleibt eine harzartige stickstoffhaltige Säure.

Man erhält das Piperin durch Auskochen der Piperarten mit Alkohol, Eindampfen unter Zusatz von Kalk und abermaliges Auflösen in Weingeist.

Wir erwähnen ferner noch folgende Pflanzenbasen, von denen einige genau studirt sind, während dies bei anderen nicht der Fall und es möglich ist, dass sie bei genauerer Untersuchung ähnlich dem Solanin sich als Glucoside herausstellen werden:

Chelidonin, im Milchsafte von *Chelidonium majus* und in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis*.

Glaucin und Pikroglaucin, in *Glaucium luteum*.

Corydalin, in mehreren Corydalisarten.

Pelosin, in der Wurzel von *Cissampelos Pareira*.

Bebeerin, in der Rinde von *Nectandra Rodiaei*.

Harmalin und Harmin, im Samen von *Peganum Harmala*.

Jamaicin, in der Rinde von *Geoffroya jamaicensis*.

Surinamin, in der Rinde von *Geoffroya surinamensis*.

Pereirin, in der Rinde einer Cerberaart.

Sanguinarin, in der Wurzel von *Chelidonium majus*.

Emetin, in der Wurzel von *Cephaelis Ipecacuanha*.

Agrostemmin, in den Samen von *Agrostemma Githago*.

Menispermin, in den Kokkelskörnern (*Menispermum cocculus*).

b. Durch chemische Umsetzungen entstehende organische Basen unbekannter Constitution.

Wir handeln hier ab:

Pyridinbasen,
Chinolinbasen,
Piperidin,
Furfurin.

Die Pyridin-, Chinolinbasen und das Piperidin sind sauerstofffreie flüchtige Basen, das Furfurin ist sauerstoffhaltig und nicht flüchtig.

P y r i d i n b a s e n .

Pyridin-
basen.

Diese Basen finden sich im Steinkohlentheer und in dem durch trockene Destillation thierischer stickstoffhaltiger Stoffe erhaltenen sogenannten Thieröle: *Oleum Dippelii animale*.

Sie sind mit den Basen der Anilinreihe in der Zusammensetzung

vollkommen übereinstimmend, ihnen sonach isomer, wie aus nachstehender Parallele sich ergibt:

		Anilinreihe.
Pyridin	$C_{10}H_5N$	unbekannt
Picolin	$C_{12}H_7N$	Anilin
Lutidin	$C_{14}H_9N$	Toluidin
Collidin	$C_{16}H_{11}N$	Xylidin
Parvolin	$C_{18}H_{13}N$	Cumidin

Alle diese Basen sind Nitrilbasen, wie ihr Verhalten gegen Jodäthyl, mit dem sie die Jodüre von Ammoniumbasen geben, zeigt. Ihre Radicale sind aber noch unbekannt.

Man erhält diese Basen aus dem rectificirten Steinkohlentheer und dem Thieröl, indem man selbe mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, die saure Lösung bis zur Austreibung nicht basischer flüchtiger Stoffe kocht, und hierauf mit Kalihydrat destillirt, wobei die gemengten Basen übergehen; man befreit sie durch Schütteln mit Kalihydrat von Wasser, und trennt sie hierauf durch fractionirte Destillation. Zuerst destillirt Methylamin, Trimethylamin, Butylamin und Amylamin, hierauf folgen sich in nachstehender Ordnung die Basen:

Pyridin: $C_{10}H_5N$.

Farblose, in jedem Verhältniss in Wasser lösliche, und bei $115^{\circ}C$. Pyridin. siedende Flüssigkeit, von stechendem Geruch. Bildet mit Säuren in Wasser leicht lösliche Salze.

Picolin: $C_{12}H_7N$.

Diese mit Anilin isomere Base kommt zugleich mit diesem und Leu-Picolin. colin im Steinkohlentheer und Knochenöl vor.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch und brennend bitterem Geschmack, die bei $133^{\circ}C$. siedet, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich verdunstet. Es löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Weingeist und Aether, reagirt alkalisch, und bildet mit Säuren schwierig krystallisirbare, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze. Chlorkalk färbt es nicht violett wie Anilin.

Lutidin: $C_{14}H_9N$.

Bei $154^{\circ}C$. siedendes, leichtes, in Wasser wenig lösliches Oel, Lutidin. aromatisch riechend, und mit Säuren leicht lösliche Salze bildend.

Collidin: $C_{16}H_{11}N$.

Farbloses, bei $179^{\circ}C$. siedendes, in Wasser unlösliches Oel, von Collidin. alkalischer Reaction, leicht löslich in Alkohol und Aether, und mit Säuren zerfließliche Salze bildend.

Parvolin: $C_{18}H_{13}N$.

Parvolin.

Ist, noch nicht genau studirt, in den bei höherer Temperatur übergehenden Antheilen der obengenannten Oele enthalten.

C h i n o l i n b a s e n .

Chinolin-
basen.

Bei der Destillation von Chinin, Cinchonin, Strychnin und verschiedener anderer nichtflüchtiger Basen mit Kalihydrat erhält man als Destillat eine ölige Flüssigkeit von basischen Eigenschaften. Man hat sie früher für eine bestimmte Base gehalten, und Chinolin genannt, es hat sich aber später gezeigt, dass es ein Gemenge mehrerer Basen ist, worunter Picolin, Lutidin und Collidin, die bei der fractionirten Destillation zuerst übergehen; über $200^{\circ}C$. aber destilliren andere flüchtige Basen über, nämlich:

Leucolin: $C_{18}H_7N$.

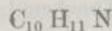
Leucolin.

Bei $216^{\circ} - 221^{\circ}C$. siedende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, von 1,085 specif. Gewicht, mit Säuren meist leicht krystallisirende Salze bildend. Bei etwa $260^{\circ}C$. destillirt

Lepidin: $C_{20}H_9N$,und bei $268^{\circ}C$.Cryptidin: $C_{22}H_{11}N$.

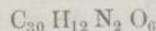
Beides ölige Flüssigkeiten von basischen Eigenschaften.

P i p e r i d i n .



Das Piperidin, welches beim Erhitzen von Piperin mit Natronkalk gebildet wird, ist eine farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die bei $106^{\circ}C$. siedet. Es reagirt stark alkalisch, und gibt mit Basen neutrale, meist leicht krystallisirbare Salze. Das Piperidin ist eine Amidbase, denn mit Jodäthyl behandelt gibt es die flüchtige Base Aethylpiperidin: $C_{14}H_{16}N$, welche erst bei abermaliger Einwirkung von Jodäthyl sich in die nichtflüchtige Ammoniumbase Diäthyl-Piperidin: $C_{18}H_{21}NO_2$, übergeführt wird.

F u r f u r i n .



Diese Base ist wegen ihrer sonderbaren Entstehung besonders interessant. Wenn man nämlich Weizenkleie mit schwefelsäurehaltigem Was-

ser destillirt, so geht mit dem Wasser ein Oel von eigenthümlichem Geruch über, das Furfuroel: $C_{10}H_4O_4$.

Behandelt man dieses Oel mit Ammoniak, so verwandelt es sich in

Furfuramid: $C_{30}H_{12}N_2O_6$, farblose Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und vollkommen neutral. Kocht man sie mit Kalilauge, so gehen sie ohne Aenderung der Zusammensetzung in die starke Base Furfurin über.

Das Furfurin bildet farblose kleine Prismen, ist geschmack- und geruchlos, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei $100^{\circ}C$., reagirt alkalisch und bildet mit Säuren leicht krystallisirbare Salze. Es scheint eine Nitrilbase zu sein.

Siebente Gruppe.

Albuminate. Eiweissartige Körper. Proteinstoffe.

Unter dem Namen Albuminate begreift man eine Gruppe stickstoffhaltiger Verbindungen, die im Thier- und Pflanzenreiche sehr allgemein verbreitet sind, und daselbst theils gelöst (in Wasser, theilweise unter Beihülfe von Salzen), theils ungelöst, und dann entweder histologisch organisirt, oder vollkommen amorph und aufgeschwemmt vorkommen.

Allgemeiner Charakter.

In Lösung gehören sie zu den wichtigsten Bestandtheilen der thierischen Nahrungssäfte (Blut, Chylus, Lymphe), im organisirten Zustande nehmen sie an der Bildung der meisten thierischen Gewebe unter der Form von Körnchen, Kernen, Zellen und Fasern Theil.

Alle bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, und zwar ist die procentische Zusammensetzung der einzelnen Albuminate eine ziemlich übereinstimmende. Bei ihrer Verbrennung bleibt stets etwas Asche zurück, welche hauptsächlich aus phosphorsaurem Kalk besteht.

Die Albuminate sind indifferente Verbindungen, d. h. sie besitzen weder einen sauren noch basischen Charakter, sie sind nichtflüchtig, und es ist zweifelhaft, ob sie krystallisirbar sind.

Die Albuminate erscheinen meist in zwei Modificationen: in einer löslichen und einer unlöslichen.

Albuminate sind meist in zwei Modificationen bekannt, einer löslichen und einer unlöslichen.

In der löslichen Modification finden sie sich in den Säften des Thier- und Pflanzenleibes, in der unlöslichen entweder organisirt oder amorph.

Die lösliche Modification geht zuweilen von selbst unter Mitwirkung der atmosphärischen Luft in die unlösliche über, oder sie kann in dieselbe künstlich durch Kochen, und Behandlung mit Säuren oder gewissen Fermenten übergeführt werden.

Die lösliche Modification, bei niederer Temperatur verdunstet, stellt gelbliche, durchscheinende, dem arabischen Gummi äusserlich ähnliche Massen dar, die ohne Geruch und Geschmack, in Wasser löslich, aber in Alkohol und Aether unlöslich sind.

Die unlösliche Modification ist im frisch gefällten Zustande weiss, flockig, klumpig, geruch- und geschmacklos, und erscheint unter dem Mikroskop als ein amorphes körniges Gerinnsel. Im getrockneten und gereinigten Zustande stellt die unlösliche Modification gelblich hornartig durchscheinende, zu einem gelblichen Pulver zerreibliche, geruch- und geschmacklose, in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren unlösliche Massen dar.

Die wässrige Lösung der Albuminate wird durch die meisten Metalloxyde gefällt. Die Niederschläge sind Verbindungen der Albuminate mit den Oxyden, die gewöhnlich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder zum Theil löslich, und auch in überschüssigen Albuminaten nicht unlöslich sind. Wegen ihrer Eigenschaft, Metalloxyde aus ihren Auflösungen zu fällen, hat man Albumin und Albuminate überhaupt als Gegengifte bei Metallvergiftungen vorgeschlagen und angewendet, allein durch den soeben erörterten Umstand, dass diese Niederschläge nichts weniger als unlöslich sind, wird ihre Anwendbarkeit zu diesem Zwecke sehr beschränkt.

Die wässrige Lösung der Albuminate wird ferner durch Alkohol, Mineralsäuren, zuweilen auch durch Essigsäure, durch Gerbsäure gefällt und dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links.

Von kaustischen Alkalien werden dieselben sämmtlich zu gesättigten gelben Flüssigkeiten gelöst, wobei jedoch eine partielle Zersetzung stattfindet. Durch Säuren entstehen in den kalischen Lösungen Niederschläge. Concentrirte Salzsäure löst sie mit violettrother Farbe, concentrirte Essigsäure löst sie ebenfalls, in der essigsauren Lösung bewirken Ferrocyanium und Ferridecyanium Niederschläge. Concentrirte Salpetersäure färbt sie beim Erhitzen gelb (Xanthoproteinsäure), Jod bewirkt ebenfalls eine intensivgelbe Färbung (gutes Reagens unter dem Mikroskop), salpetersaures Quecksilberoxyd, welches salpetrige Säure enthält, bewirkt damit beim Erwärmen bis auf 100° C. eine charakteristisch rothe Färbung.

Mit Zucker und Schwefelsäure behandelt, färben sie sich schön purpurviolett.

Beim Erhitzen schmelzen sie, bräunen sich, blähen sich auf unter Ausstossung eines Geruchs nach verbranntem Horn, und hinterlassen eine grauweisse, Kalk und Phosphorsäure enthaltende Asche.

Bei der trockenen Destillation geben sie empyreumatische Oel (Dippels-Oel) und reichliche Mengen von kohlensaurem Ammoniak.

Mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt, geben die Albuminate zahlreiche Zersetzungsproducte, von denen folgende mit Sicherheit nachgewiesen sind:

Zersetzungsproducte der Albuminate.

Am
Capron
die
zöensäure
Nel
sen gebi
Du
in ganz
Mit
desselbe
Ameisen
scheinlic
Du
und reich
Du
Fettsä
rosin,
Faeces
Sal
eines ge
Xantho
mehrere
Chlor
Die
ihre Wi
im Zusa
Kochen
Schwefe
können,
Essigsä
tein (v
für das
dungen
betracht
minate
Ein
die The
Ue
trotz za
thung v
alsbald
nicht, a
nate zu
die Anf
valent
v. Gorr

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Benzoëssäure, die Aldehyde der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Benzoëssäure (Bittermandelöl).

Neben Ammoniak werden dabei ausserdem organische flüchtige Basen gebildet.

Durch Säuren, Alkalien und durch Fäulniss werden die Albuminate in ganz analoger Weise zersetzt.

Mit Schwefelsäure gekocht liefern sie Leucin und Homologen desselben, Tyrosin, Ammoniak, flüchtige Fettsäuren, worunter Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Baldriansäure, und wahrscheinlich auch Benzoëssäure oder Bernsteinsäure.

Durch Kalihydrat entstehen unter Entwicklung von Wasserstoffgas und reichlicher Mengen von Ammoniak dieselben Producte.

Durch die Fäulniss werden ebenfalls bedeutende Mengen flüchtiger Fettsäuren, Ammoniak und flüchtige organische Basen, Leucin, Tyrosin, und ein flüchtiger krystallisirbarer Körper von dem Geruch der Faeces erzeugt.

Salpetersäure bewirkt neben Zucker- und Kleesäure die Bildung eines gelben in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Stoffes, den man Xanthoproteinsäure genannt hat, durch Königswasser werden daraus mehrere Producte erzeugt, worunter zwei chlorhaltige: ein flüchtiger, Chlorazol, und ein nichtflüchtiger syrupartiger.

Die Albuminate sind eminent fäulnissfähige Körper; hiemit steht ihre Wirkung als Fermente, zu deren wirksamsten sie gehören, jedenfalls im Zusammenhange. Man glaubte früher aus den Albuminaten durch Kochen derselben mit Kalilauge den Schwefel, welchen sie enthalten, als Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali vollständig eliminiren zu können, und nannte den aus diesen gekochten kalischen Lösungen durch Essigsäure sich abscheidenden für schwefelfrei gehaltenen Körper Protein (von *πρωτεῖνω*, ich nehme den ersten Platz ein), indem man ihn für das Radical sämmtlicher Albuminate ansah, und letztere als Verbindungen dieses Radicals mit Sauerstoff, Schwefel, Phosphor(?), Amid u. s. w. betrachtete. Daher der Name Proteinverbindungen für die Albuminate.

Die Albuminate sind sehr wirksame Fermente, und gehen leicht in Fäulniss über.

Proteintheorie.

Ein schwefelfreies Protein gibt es aber nicht, und es ist gegenwärtig die Theorie und so ziemlich auch die Bezeichnung verlassen.

Ueber die chemische Constitution der Albuminate lässt sich trotz zahlreicher Untersuchungen gegenwärtig kaum noch eine Vermuthung wagen. Da die Albuminate so sehr leicht zersetzbar sind, und alsbald in sehr tief eingreifender Weise zersetzt werden, so gelingt es nicht, aus den Zersetzungsproducten eine rationelle Formel der Albuminate zu construiren, denn es fehlen bei allen diesen Zersetzungen immer die Anfangsglieder, und die Producte sind secundäre. Auch das Aequivalent der Körper ist so hoch, dass selbst die Aufstellung einer empiri-

schen Formel Schwierigkeiten findet. Alles was aus den verschiedenen Zersetzungsproducten der Albuminate hervorgeht, ist die Thatsache, dass diese Zersetzungsproducte zum Theil auf ein Kohlehydrat, und zum Theil auf einen stickstoffhaltigen Paarling bezogen werden könnten, und es wäre daher möglich, dass sie als gepaarte Verbindungen eines Kohlehydrats mit einem stickstoffhaltigen und schwefelhaltigen Körper zu betrachten wären.

Physiologische Bedeutung.

Die Albuminate besitzen eine sehr hervorragende physiologische Bedeutung: einerseits als die Hauptbestandtheile aller Säfte und Gewebe des Thierkörpers und ein auch nie fehlender Bestandtheil des Pflanzenorganismus, und andererseits als wesentlicher Bestandtheil aller wirklichen Nahrungsmittel. Nahrungsstoffe, welche keine Albuminate enthalten können einfach darum schon als vollkommene Nahrungsmittel nicht gelten, weil aus ihnen weder Blut noch Fleisch sich bilden kann, da der thierische Organismus die Albuminate nicht zu construiren vermag, sondern sie bereits fertig gebildet von aussen aufnehmen muss. Die pflanzenfressenden Thiere erhalten die für die Erneuerung ihres Fleisches und Blutes nöthigen Albuminate ebenfalls schon in ihrer Nahrung, da auch in den Pflanzen die Albuminate sehr verbreitet sind. Für die Theorie der Ernährung war der Nachweis, dass die Albuminate der Thier- und Pflanzenfresser nicht allein identisch sind, sondern dass auch in den Pflanzen Stoffe vorkommen, die in ihrer Zusammensetzung und den meisten ihrer Eigenschaften den thierischen Albuminaten genau parallel gehen, von grosser Wichtigkeit.

Eintheilung der Albuminate.

Die Albuminate lassen sich je nach den Momenten, durch die sie in die unlösliche Modification übergehen, in drei Hauptgruppen bringen:

1. Albuminate, die sich aus ihren Lösungen ohne Einwirkung von aussen, ausser der der Luft von selbst niederschlagen, sobald sie dem lebenden Organismus entzogen sind:

Die verschiedenen Arten des Faserstoffs oder Fibrins.

2. Albuminate, welche beim Erhitzen ihrer Lösungen auf 60° — 70°C unlöslich werden, gerinnen:

Die verschiedenen Arten des Albumins.

3. Albuminate, welche nicht oder unvollständig durch Kochen, aber durch gewisse Fermente (Labmagen der Kälber) und durch organische Säuren aus ihren Auflösungen gefällt, und in die unlösliche Modification übergeführt werden: Casein und ähnliche Stoffe.

Da von einer Formel der Albuminate nicht die Rede sein kann, geben wir in Nachstehendem eine schematische Zusammenstellung der aus den besten Analysen abgeleiteten mittleren procentischen Zusammensetzung der genauer studirten Albuminate: des Albumins aus Thieren und Pflanzen, des Fibrins, Syntonins und Klebers, des Thier- und Pflanzencaseins und des Globulins.

Kohlen-
Wasserst-
Stickstoff
Sauerstoff
Schwefel

Kohlenst-
Wasserst-
Stickstoff
Sauerstoff
Schwefel

Ur-
bumins.
bestimm-
phor al

In-
sichtige
haupt z
sich da
von fre
Alkali
lisirt m
fällt de
Wasser
trübt si
von unl
so erfol
Setzt r
Alkali
Kochen
säure a
dene A
löslich
ren in
von Le
ferner
Schwef
säure,

	Thieralbumin	Pflanzenalbumin	Thierfibrin	Syntonin	Procentische Zusammensetzung der Albuminate.
Kohlenstoff	53,5	53,4	52,6	54,1	
Wasserstoff	7,0	7,1	7,0	7,3	
Stickstoff	15,5	15,6	17,4	16,0	
Sauerstoff	22,4	23,0	21,8	21,5	
Schwefel	1,6	0,9	1,2	1,1	
	100,0	100,0	100,0	100,0	
	Kleber	Thiercasein	Pflanzencasein	Globulin	
Kohlenstoff	53,4	53,6	50,5	54,5	
Wasserstoff	7,1	7,1	6,8	6,9	
Stickstoff	15,6	15,7	18,0	16,5	
Sauerstoff	22,8	22,6	24,2	20,9	
Schwefel	1,1	1,0	0,5	1,2	
	100,0	100,0	100,0	100,0	

Unter den Bestandtheilen einiger Albuminate, des Fibrins und Albumins, wurde früher auch Phosphor angegeben und sogar quantitativ bestimmt; es ist aber sehr zweifelhaft geworden, ob die Albuminate Phosphor als solchen enthalten.

A l b u m i n .

Syn. Eiweissstoff, Eiweiss.

In der löslichen Modification stellt das Albumin eine gelbliche durchsichtige Masse dar von allen den Eigenschaften, die den Albuminaten überhaupt zukommen. Auf Zusatz von Wasser quillt es zuerst auf und löst sich dann. Die Lösung reagirt alkalisch, und enthält eine gewisse Menge von freiem Alkali und anorganischen Salzen. Durch diesen Gehalt an Alkali scheint die Löslichkeit des Albumins bedingt zu sein, denn neutralisirt man die Lösung mit Essigsäure, und verdünnt stark mit Wasser, so fällt der grösste Theil des Albumins nieder, und löst sich nun in reinem Wasser nicht mehr auf. Wird eine Albuminlösung auf 75° C. erhitzt, so trübt sie sich zuerst, und bald darauf scheidet sich ein flockiges Coagulum von unlöslichem Albumin ab. Reagirte die Albuminlösung stark alkalisch, so erfolgt beim Erhitzen nicht selten nur eine unbedeutende Trübung. Setzt man aber vor dem Erhitzen so viel Essigsäure zu, dass das freie Alkali neutralisirt wird, so erfolgt die Ausscheidung des Albumins beim Kochen vollständiger und grobflockig. Wendet man dagegen mehr Essigsäure an, so tritt gar keine Gerinnung ein. Das durch Kochen entstandene Albumincoagulum, die unlösliche Modification des Albumins, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, und unlöslich in verdünnten Säuren in der Kälte. In der Wärme wird es von Essigsäure und Salzsäure, von Letzterer mit rothblauer Farbe gelöst. Albuminlösungen werden ferner durch verdünnte Salpetersäure, von Pyro- und Metaphosphorsäure, Schwefel- und Salzsäure gefällt. Organische Säuren, namentlich Essigsäure, bewirken in Albuminlösungen keine Fällung, setzt man jedoch zu

Eigenschaften des löslichen Albumins.

Albuminlösungen gerinnen beim Erwärmen auf 75° C.

diesen Lösungen Alkalisalze wie schwefelsaures Natron, Kochsalz oder Salmiak, so scheidet sich das Albumin in Flocken aus. Eine mit Chlor-natrium oder mit einem anderen neutralen Alkalisalze versetzte Lösung von Albumin wird durch Phosphorsäure, Essigsäure und andere Säuren gefällt. Die Albuminlösungen werden ferner durch Gerbsäure, einen Strom von Kohlensäure (zum Theil), durch Alkohol und die meisten Metalloxyde gefällt und zwar so, dass im Niederschlag entweder eine Verbindung eines basischen Salzes mit Albumin, oder ein Gemenge zweier Verbindungen enthalten ist, von denen die eine die Säure mit Albumin, die andere die Basis mit Albumin verbunden enthält. Doch sind diese Niederschläge im überschüssigen Fällungsmittel und im überschüssigen Albumin keineswegs unlöslich, und die Wirksamkeit des Eiweisses als Gengift bei Vergiftungen mit Metallsalzen ist daher eine nur beschränkte.

Activer Sauerstoff oder Ozon führt das Albumin zuerst in eine dem Faserstoff ähnliche Modification über, bei längerer Einwirkung entsteht ein den Peptonen (s. d.) ähnlicher Körper, der beim Kochen seiner Lösung nicht mehr gerinnt und weder durch Säuren noch durch Metallsalze mehr gefällt wird.

Das Albumin des Blutes unterscheidet sich vom gewöhnlichen Albumin durch die Eigenschaft, durch verdünnte Schwefelsäure nicht gefällt zu werden.

Unlösliche
Modifica-
tion des
Albumins.

In der unlöslichen Modification zeigt das Albumin alle diejenigen Eigenschaften, die der unlöslichen Modification der Albuminate überhaupt zukommen.

Vorkom-
men.

Vorkommen. Das Albumin ist einer der allgemeinsten Bestandtheile des Thier- und Pflanzenorganismus. Es findet sich im Blute, im Chyle und der Lymphe, in allen serösen Flüssigkeiten, in den Flüssigkeiten des Fleisches und Zellgewebes, im Weissen des Eies der Vögel und auch im Dotter desselben, und in der Amniosflüssigkeit. Pathologisch in Transsudaten, im Eiter, nicht selten im Harn u. s. w. Das Weisse des Eies ist eine concentrirte Auflösung von Albumin in Wasser, eingeschlossen in Zellen oder fächerige Räume, deren Wandungen ein äusserst zartes Gewebe darstellen. Wird das Weisse des Eies mit Wasser verdünnt, und innig damit gemengt, so fällt eine häutig-flockige, weisse undurchsichtige Masse zu Boden, welche nichts Anderes ist, als jenes die genannten Zellwandungen bildende Häutchen. Auch in den meisten Pflanzensäften kommt Albumin gelöst vor, und kann daraus in der löslichen oder in der unlöslichen Modification gewonnen werden.

Darstel-
lung.

Darstellung. Das lösliche Albumin erhält man, indem man Hühnereiweiss mit Wasser verdünnt, die Lösung filtrirt, und das Filtrat bei einer unter 50° C. liegenden Temperatur verdunstet. Der Rückstand wird zur Entfernung der Fette mit Alkohol und Aether ausgezogen.

Die unlösliche Modification stellt man dar, indem man das aus Albuminlösungen durch Kochen erhaltene Coagulum mit Wasser, Alkohol

Aether
trockn

P
entstanc
in der
von Es
es sche
das Fil
wirkt i
unlöslic
Inhalt

M
vom ge
Der du
Wasser
Fällung
unter Z

In
rosen K
im Ber
welche
unter d
bisher
selbst
darstel
die Ge
Leiche
ist mit
Eigens
suchun

D
gelblic
von se
und in
sie alle
lässt s
dureha
D
lien le

Aether und salzsäurehaltigem Wasser erschöpft, und den Rückstand trocknet. Als Modificationen des Albumins sind zu betrachten:

Paralbumin. Der in den Lösungen dieses Körpers durch Alkohol entstandene Niederschlag löst sich in Wasser wieder auf, Kochen ruft in der Lösung des Paralbumins nur eine Trübung hervor, auf Zusatz von Essigsäure aber zur kochenden Lösung erfolgt starke Trübung, und es scheidet sich ein Niederschlag ab, wird dieser abfiltrirt, so erscheint das Filtrat noch trübe, und lässt sich nicht klären. Salpetersäure bewirkt in Paralbuminlösungen einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Diese Modification des Albumins wurde im Inhalt hydropischer Ovarien gefunden. Paralbumin.

Metalbumin. Diese Modification des Albumins unterscheidet sich vom gewöhnlichen Albumin und vom Paralbumin durch folgende Charaktere. Der durch Alkohol in seinen Lösungen erzeugte Niederschlag ist in Wasser wieder löslich, Essigsäure und Ferrocyankalium bewirken keine Fällung. Beim Kochen der Lösung erfolgt ebenfalls nur Trübung, auch unter Zusatz von Essigsäure. Metalbumin.

F i b r i n.

Blutfaserstoff.

Im Blute, im Chylus, der Lymphe und pathologisch in einigen serösen Exsudaten findet sich, so lange sich die genannten Flüssigkeiten im Bereiche des lebenden Organismus befinden, ein Albuminat aufgelöst, welches, wenn diese Flüssigkeiten dem Lebenseinflusse entzogen werden, unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft, und vielleicht noch anderer bisher ungekannter Momente nach längerer oder kürzerer Zeit von selbst in die unlösliche Modification übergeht, und dann jenen Körper darstellt, den wir Faserstoff nennen, und auf dessen Unlöslichwerden die Gerinnung des aus der Ader gelassenen oder des in den Adern von Leichen befindlichen Blutes beruht. Ob jener aufgelöste Stoff identisch ist mit dem freiwillig geronnenen, ist nicht ermittelt, da er durch seine Eigenschaft, an der Luft alsbald zu gerinnen, sich jeder genaueren Untersuchung im löslichen Zustande entzieht. Vorkommen.

Der geronnene Faserstoff stellt im feuchten frischen Zustande eine gelblich-, auch wohl graulich-weiße, fest-weiche, elastisch-zähe Masse von scheinbar faseriger Structur dar, welche geruch- und geschmacklos, und in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Getrocknet besitzt sie alle den unlöslichen Albuminaten zukommenden Eigenschaften, und lässt sich in diesem Zustande auch von anderen Gliedern der Gruppe durchaus nicht unterscheiden. Eigenschaften des geronnenen Faserstoffs.

Der feuchte geronnene Faserstoff löst sich in Essigsäure und Alkalien leichter auf, als andere Albuminate, in salzsäurehaltigem Wasser

quillt er zu einer gallertartigen Masse auf, ohne sich zu lösen, dagegen löst er sich in gewissen Salzen mit alkalischer Basis, namentlich in Salpeterlösung, wenn er mehrere Stunden lang bei 30° — 40° C. damit digerirt wird. Die Lösung des Fibrins in Salpeterwasser verhält sich wie eine Albuminlösung, sie ist etwas schleimig, und gerinnt beim Kochen, auch durch Essigsäure wird sie übrigens gefällt. Nicht jedes Fibrin besitzt die Eigenschaft, sich in Salpeterwasser zu lösen.

Wird Faserstoff im feuchten Zustande in einem verschliessbaren Gefässe mit Wasser übergossen, und mehrere Wochen sich selbst überlassen, so verwandelt er sich zum Theil in lösliches Albumin, oder doch jedenfalls in einen Körper, der gleiche Eigenschaften und gleiche Zusammensetzung mit dem Albumin zeigt.

In Berührung mit Wasserstoffsperoxyd bewirkt er eine sehr lebhafte Zersetzung desselben, wobei unter Aufbrausen Sauerstoff entweicht.

Das Unlöslichwerden des Faserstoffs, und demnach die Gerinnung des Blutes kann durch verdünnte Lösungen von schwefelsauren, salpetersauren, salzsauren und kohlensauren Alkalien verlangsamt, ja wohl ganz gänzlich gehindert werden.

Darstellung.

Man erhält den Faserstoff am besten, indem man menschliches oder Ochsenblut gleich nach dem Ausfliessen aus der Ader mit einem Quirl oder Glasstabe so lange peitscht, bis die Ausscheidung des Farbstoffs erfolgt ist, welcher sich in Fasern und Flocken gewöhnlich an den Quirl oder Glasstab anhängt. Der so ausgeschiedene Faserstoff, welcher noch viel Blutzellen einschliesst, wird in ein Leinwandsäckchen gebunden, und unter Wasser so lange ausgeknetet, bis er ganz farblos geworden ist. Dann wird er bei 110° C. getrocknet, gepulvert, und mit salzsäurehaltigem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen.

S y n t o n i n .

Syn. Muskelfibrin.

Vorkommen und Eigenschaften.

Das Syntonin ist der wesentlichste Bestandtheil der Muskelfasern der quergestreiften Muskeln, findet sich aber auch in den sogenannten glatten Muskeln des Magens, Darmcanals und der Harnblase, und in allen contractilen Geweben.

Im feuchten Zustande stellt das Syntonin eine cohärente, elastische, schneeweisse Masse dar, die in Kalkwasser und verdünnten Alkalien leicht löslich ist; die Auflösung in Kalkwasser gerinnt beim Kochen wie Albumin. Aus dieser Auflösung, sowie auch aus der in Alkalien, wird es durch concentrirte Lösungen neutraler Alkalisalze präcipitirt.

Auch in Essigsäure und salzsäurehaltigem Wasser von $\frac{1}{10}$ Procent Säuregehalt löst sich das Syntonin auf, dagegen ist es in Salpeterwasser unlöslich. Die alkalischen Auflösungen des Syntonins werden durch

Salpeter
Chloro

Da
salzsäure
Flüssigkeit
einer o
aber in
Wasser.

Pa
centese
gefunde
den Gal
ches an
schwanc
des Syn
löslichk

In
unseren
in Alko
lösliche

Ma
dem ma
ein Lein
bis das
Säckche
elastisch
der Pfla

Da
Wasser
Alkalien
säure g
und win

De
knetbar
Albumin
einstimm

Da

Salpetersäure und Chromsäure gefällt, ebenso beim Kochen damit durch Chlorcalcium und schwefelsaure Magnesia.

Darstellung. Mit Wasser erschöpftes fettarmes Fleisch wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug filtrirt, und die saure Flüssigkeit durch ein Alkali neutralisirt, wobei die ganze Flüssigkeit zu einer opalisirenden Gallerte erstarrt, allmählich setzt sich das Syntonin aber in weissen Flocken zu Boden, abfiltrirt wird es durch Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt. Darstellung.

Parasyntonin. Dieses Albuminat wurde in einer durch Thoracentese aus der Brusthöhle eines Tuberculösen entleerten Flüssigkeit aufgefunden. Dieselbe erstarrte alsbald nach der Entleerung zu einer zitternden Gallerte, allmählich setzte sich aber ein Gerinnsel zu Boden, welches auf dem Filter zu einer papierähnlichen weissen Masse zusammenschwand. Das Parasyntonin stimmt in seinen Eigenschaften mit denen des Syntonins überein, unterscheidet sich aber davon durch seine Unlöslichkeit in Kalkwasser und verdünnten Alkalien. Parasyntonin.

Pflanzenfibrin.

In den Cerealien ist eine Substanz enthalten: der Kleber, der nach unseren bisherigen Kenntnissen aus zwei Albuminaten besteht: aus einem in Alkohol unlöslichen, dem Pflanzenfibrin, und einem in Alkohol löslichen, das man Pflanzenleim genannt hat.

Man erhält den Kleber in grösster Menge aus dem Weizenmehl, indem man selbes mit Wasser zu einem Teige anmacht, diesen hierauf in ein Leinwandsäckchen einbindet, und dann mit Wasser so lange knetet, bis das Stärkemehl und andere Stoffe vollkommen entfernt sind. Im Säckchen bleibt dann zurück der Kleber, eine gelblich-graue, zähe, elastische Masse. Behandelt man den Kleber mit Alkohol, so löst sich der Pflanzenleim auf, und das Pflanzenfibrin bleibt zurück. Kleber.

Das Pflanzenfibrin stellt eine grauweisse, elastisch-zähe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse dar, die in verdünnten Alkalien leicht löslich ist, und daraus durch Neutralisation mit Essigsäure gefällt wird. Auch in sehr verdünnter Salzsäure ist es löslich, und wird aus diesen Lösungen durch Neutralsalze gefällt. Pflanzenfibrin.

Der Pflanzenleim (Gliadin) ist eine in Alkohol lösliche, zähe, knetbare Masse von einer Zusammensetzung, die mit der der übrigen Albuminate, und namentlich der des Pflanzenfibrins vollkommen übereinstimmt.

C a s e ï n.

Syn. Käsestoff.

Das Casein ist ein wesentlicher Bestandtheil der Milch aller

Säugethiere, und ist darin wahrscheinlich, ähnlich wie dies beim Albumin der Fall ist, unter Beihülfe von freiem Alkali aufgelöst.

Lösliche
Modifica-
tion.

Die lösliche Modification des Caseins stellt im unter 50°C getrockneten Zustande eine bernsteingelbe, geruchlose Masse dar, von fadem, schleimigem Geschmack, die sich in Wasser zu einer gelben schleimigen Flüssigkeit löst, welche sehr rasch in Fäulniss übergeht.

Caseinlösungen gerinnen beim Kochen nicht, in offenen Gefässen, aber abgedampft, überziehen sie sich mit weissen Häuten, die weggenommen, sich immer wieder erneuern und aus unlöslich gewordenem Casein bestehen (Milchhaut).

Caseinlösungen werden ferner durch Mineralsäuren, durch Alkohol, Gerbsäure und Metallsalze, ähnlich dem Albumin gefällt, allein sie werden auch, was beim Albumin nicht der Fall ist, durch organische Säuren, namentlich Essigsäure, niedergeschlagen.

Wird Chlorcalcium zu einer Caseinlösung gesetzt und die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so scheidet sich eine Verbindung von Casein mit Kalk aus. Aehnlich verhält sich schwefelsaure Bittererde.

Verhalten
der Casein-
lösungen
gegen
Lab.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigen endlich Caseinlösungen gegen jenen Kälbermagen, den die Zoologen Lab nennen. Bringt man nämlich Caseinlösungen mit Lab in Berührung, so schlägt sich alsbald das Casein nieder, indem es durch ein im Lab, und zwar in der Schleimhaut desselben, enthaltenes Ferment in die unlösliche Modification verwandelt wird. Die Ausscheidung erfolgt am raschesten bei etwa 50°C. Dieses Verhalten charakterisirt das Casein vor allen übrigen Albuminaten, und wird auch praktisch bei der Bereitung der Molken- und Käsefabrikation verwerthet.

Unlösliche
Modifi-
cation.

Die unlösliche Modification oder das geronnene Casein ist frisch gefällt eine weisse flockige Masse, die getrocknet hart, hornartig, gelblich und pulverisirbar wird. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, quillt aber in Wasser etwas auf.

Behandelt man den löslichen Käsestoff mit Alkohol, so wird er undurchsichtig, und bekommt das Ansehen von geronnenem Albumin. Ein Theil löst sich dabei in Alkohol, in noch grösserer Menge beim Kochen. Das gelöste Casein scheidet sich aber beim Erkalten grossentheils wieder aus. Das mit Alkohol behandelte Casein löst sich beim Erwärmen ziemlich leicht in Wasser.

Vor-
kommen.

Vorkommen. Das Casein wurde ausser in der Milch auch in einigen pathologischen Secreten nachgewiesen. Mit dem Casein viele Eigenschaften theilende Albuminate fand man ferner im Eidotter (*Vitellin*) im Blute, im Interstitialsaft der mittleren Arterienhaut, in dem Zellgewebe und Nackenbandes, in allen contractilen Geweben und in der Allantoisflüssigkeit.

Darstel-
lung.

Darstellung. Den löslichen Käsestoff erhält man durch Abdampfen von Milch bei niederer Temperatur, und Behandlung des Rückstands

des mit
Casein
gulum
unlöslich
aus abg
mit Wa
Caseins

Pr
Milch a
genosse
Käse.
änderte
Casein,
aus ebe
Letzter
als wes
worunt
der eig
hängig
Handkä
nisspro

D
nicht a
bei ung
lichst v
geschöp
kann, v
(die Kä
Formen
Letzter
Periode
Eine s
währen
reitung

In
vielen
welche
hat.
durch
Sieden

des mit Aether, bis alles Fett entfernt ist. Man löst das so behandelte Casein in Wasser auf, und schlägt es durch Alkohol nieder. Das Coagulum wird mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gepulvert. In der unlöslichen Modification erhält man das Casein durch Fällen des Caseins aus abgerahmter Milch durch Essigsäure, Auswaschen des Niederschlags mit Wasser, Auspressen desselben, und Behandlung des so gewonnenen Caseins, welches noch viel Fett enthält, mit Alkohol und Aether.

Praktische Bemerkungen. Das Casein wird nicht nur in der Milch als eigentlich nährender, d. h. blutbildender Bestandtheil derselben genossen, sondern auch in einer mehr compacten Form, in der Form von Käse. Der Käse besteht im Wesentlichen aus zum grossen Theil veränderten und in kaltem Wasser wieder löslich gewordenen, geronnenen Casein, welches diese Veränderungen während des Reifens erleidet, und aus ebenfalls grossentheils verändertem Fett; in Folge der Zersetzung des Letzteren ebensowohl, wie vielleicht auch des Ersteren sind in dem Käse als wesentliche nie fehlende Bestandtheile flüchtige Fettsäuren enthalten, worunter Buttersäure, Baldriansäure, Caprin- und Capronsäure, wovon der eigenthümliche Geruch und Geschmack des Käses zum Theil abhängig erscheinen. In den schlechteren Käsesorten, wie im sogenannten Handkäse, rührt der Geruch von schwefel- und ammoniakhaltigen Fäulnisproducten her.

Praktische
Bemerkungen.

Käse.

Die Käse werden aus abgerahmter Milch (magere Käse) oder aus nicht abgerahmter (fette Käse) bereitet. Die Milch wird durch Lab bei ungefähr 40° C. coagulirt. Das abgeschiedene Casein wird zur möglichst vollständigen Entfernung der Molken (vgl. S. 530) in Formen geschöpft, die so eingerichtet sind, dass der Rest der Molken abtropfen kann, was man durch Pressen befördert. Hierbei gewinnt der Käsestoff (die Käsematte) allmählich so viel Zusammenhang, dass er aus den Formen herausgenommen und zum Reifen hingestellt werden kann. Letzteres geschieht in kühlen Räumen, Kellern, und es wird während der Periode des Reifens der Käse täglich mit Salz oder Salzlake eingerieben. Eine sorgfältige Entfernung der Molken und eine niedrige Temperatur während der Zeit des sogenannten Reifens sind Hauptbedingung zur Bereitung edler Käsesorten.

Pflanzencasein.

Syn. Legumin.

In den Hülsenfrüchten, den Bohnen, Erbsen und Linsen, ferner in vielen ölreichen Samen, wie den Mandeln, kommt ein Albuminat vor, welches mit dem Casein der Milch alle wesentlichen Eigenschaften gemein hat. Es wird aus seinen Auflösungen durch Lab, durch Essigsäure, durch Alkohol u. s. w. niedergeschlagen, und seine Lösung gerinnt beim Sieden nicht, sondern bildet wie die Milch beim Abdampfen eine sich

Vor-
kommen
und
Eigen-
schaften.

immer wieder erneuernde Haut. Durch längeres Stehen wird sie unter Bildung von Milchsäure sauer.

Darstellung.

Man stellt das Legumin dar, indem man Bohnen, Erbsen oder Linsen in warmem Wasser aufquellen lässt, hierauf zu einem Brei zerreiben mit Wasser verdünnt, das Stärkemehl, die Membranen u. s. w. sich absetzen lässt, und aus der decantirten Flüssigkeit das Pflanzencasein durch Essigsäure fällt.

Globulin.

Syn. Blutcasein, Krystallin.

Vorkommen und Eigenschaften.

Dieses Albuminat ist ein wesentlicher Bestandtheil des Blutes und bildet mit dem Farbstoffe desselben, dem Hämatin, die Blutzellen. Auch in der Krystalllinse des Auges ist das Globulin nachgewiesen.

Das Globulin verhält sich im Allgemeinen ähnlich dem Albumin; die differentiellen Charaktere sind folgende:

Unterscheidet sich vom Albumin durch die Fällbarkeit der angesäuerten oder alkalischen Lösungen durch Neutralisation, und durch die vollständige Fällung durch Kohlen säuregas. Hämatokrystallin.

Werden Globulinlösungen erhitzt, so scheiden sich erst bei 93° C. klumpige Coagula aus, während die Flüssigkeit trübe bleibt. Setzt man zu Globulinlösungen einige Tropfen verdünnte Essigsäure, so erfolgt Trübung. Wird die mit Essigsäure versetzte Flüssigkeit mit Ammoniak genau neutralisirt, so erfolgt Gerinnung; ebenso, wenn die mit Essigsäure versetzte Lösung bis auf 50° C. erhitzt wird. Ammoniak bewirkt in Globulinlösungen nichts, wird aber die mit Ammoniak versetzte Lösung mit einer Säure genau neutralisirt, so trübt sich dieselbe stark. Globulinlösungen werden endlich durch Kohlen säuregas vollständig gefällt.

Hämatokrystallin. Man bezeichnet mit diesem Namen einen in den Blutkörperchen der Wirbelthiere vorkommenden eiweissartigen Körper, der unter gewissen Umständen in schönen rothgefärbten Krystallen erhalten werden kann. Die aus dem Blute verschiedener Thiere erhaltenen Krystalle gehören aber verschiedenen Systemen an, und besitzen verschiedene Grade der Löslichkeit; sie sind ferner nicht aschenfrei dargestellt, und ihre rothe Färbung nicht als ihnen eigenthümlich zu betrachten. Löst man sie endlich in Wasser auf, so kann man die Krystalle nicht wieder erhalten. Nach allen diesen Verhältnissen muss es als zweifelhaft erscheinen, ob die unter dem Namen Hämatokrystallin zusammengefassten Stoffe wirklich identisch sind, und da sie überhaupt noch nicht rein dargestellt und einer eingehenderen Untersuchung unterworfen werden konnten, so muss es der Zukunft überlassen bleiben, ihre eigentliche Natur und die aus den übrigen Thatsachen unwahrscheinliche Möglichkeit der Krystallisationsfähigkeit der Albuminate als solcher festzustellen.

Die von dem Hämatokrystallin angegebenen Eigenschaften sind folgende: Seine Lösung gerinnt beim Erhitzen, wird durch Alkohol und Salpetersäure gefällt. Salzsäure und Schwefelsäure bewirken keine Fällung. Essigsäure und Ammoniak lösen die Krystalle leicht, dagegen werden sie von concentrirter Kalilauge nicht gelöst.

Achte Gruppe.

Histogene und andere Derivate der Albuminate.

Unter dieser Ueberschrift handeln wir eine Reihe dem Thierorganismus eigenthümlicher stickstoffhaltiger unkrystallisirbarer Stoffe ab, die nach ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten ebensowohl, wie auch nach ihrer physiologischen Stellung zu den Albuminaten in sehr naher Beziehung stehen, aber im Allgemeinen dadurch charakterisirt sind, dass sie nicht wie die eigentlichen Albuminate vorzugsweise in Lösung und als Cytoblastem vorkommen, sondern meist selbst organisirt sind, und Bestandtheile der verschiedenen thierischen Gewebe bilden.

Allgemeiner Charakter.

Ihre Zusammensetzung nähert sich einigermaassen jener der Albuminate, doch enthalten sie weniger Kohlenstoff. In ihrem Verhalten unterscheiden sie sich von den eigentlichen Albuminaten vorzüglich durch ihre Nichtfällbarkeit durch Salpetersäure und Ferrocyankalium. Ihre Zersetzungsproducte stimmen im Allgemeinen mit jenen der Albuminate überein.

Ihre Constitution ist unbekannt.

Knochenleim.

Syn. Glutin.

Zusammensetzung in 100 Thln.:	Kohlenstoff	50,76
	Wasserstoff	7,15
	Stickstoff	18,32
	Schwefel	0,56
	Sauerstoff	23,21

Unter dem Namen Leim begreift man Substanzen, die als solche im thierischen Organismus keineswegs fertig gebildet vorkommen, sondern sich erst durch die Einwirkung kochenden Wassers auf gewisse thierische Gewebe, die man deshalb leimgebende nennt, bilden. Zu den leimgebenden Geweben gehört das Knorpelgewebe, der Knochenknorpel, das Bindegewebe, das Gewebe der Hornhaut und zum Theil das elastische Gewebe. Durch längeres Kochen gehen alle diese Gewebe unter Zerstörung ihrer histologischen Structur in Leim über.

Bildung und Vorkommen.

Mit dem Namen Glutin oder Knochenleim bezeichnen wir den Leim, der durch Kochen der Knochenknorpel, der Sehnen, des Bindegewebes, des Hirschhorns, der Kalbsfüsse und der Fischschuppen erhalten wird. Ein mit dem Glutin in allen Eigenschaften übereinstimmender Stoff wurde im leukämischen Blute aufgefunden.

Eigen-
schaften.

Der vollkommen reine getrocknete Knochenleim ist spröde, glasartig durchsichtig, nahezu farblos, ohne Geruch und Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich in höherer Temperatur. In kaltem Wasser quillt er auf, wobei er seine Durchsichtigkeit verliert, in kochendem löst er sich zu einer dicklichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Gallerte geseht. Wasser, welches nur 1 Proc. Leim enthält, wird beim Erkalten noch gallertartig. Durch länger fortgesetztes Kochen verliert der Leim die Eigenschaft, bei Erkalten zu gelatiniren, dasselbe bewirkt concentrirte Essigsäure.

In Alkohol und Aether ist der Leim unlöslich.

Von Alaunlösung, sowie von Silber-, Kupfer-, Blei-, Quecksilberoxydul- und Eisensalzen werden Glutininlösungen nicht gefällt, ebenso wenig durch Ferro- und Ferrideyankalium. Versetzt man aber eine Glutininlösung mit Alaun und hierauf mit mehr Kali, als zur Fällung der reinen Alaunlösung nöthig wäre, so entsteht ein Niederschlag, der eine Verbindung von Leim mit basisch-schwefelsaurer Thonerde ist.

Gerbsäure erzeugt auch in sehr verdünnten Leimlösungen einen starken gelblichen Niederschlag von gerbsaurem Leim. Auch die leimgebenden Gewebe selbst vereinigen sich mit Gerbstoff, den sie aus einer wässrigen Lösung vollständig aufnehmen, zu Verbindungen, die nicht mehr fäulnissfähig sind: Leder (vergl. Gerbstoffe S. 550).

Bei der trockenen Destillation liefert der Leim zahlreiche ammoniakalische Zersetzungsproducte, worunter die Alkoholbasen Methylamin, Butylamin etc., die Picolin- und die diesen ähnlichen Pyrrholbasen.

An der Luft geht der Knochenleim leichter und rascher in Fäulnis über, als irgend eine andere Thiersubstanz. Mit Oxydationsmitteln behandelt, liefert er dieselben Producte wie die Albuminate, mit Schwefelsäure und Alkalien Glycin (Amidoessigsäure vergl. d. S. 229), woher der Name Leimzucker oder Glycocoll für diesen Körper, — und Leucin, nebst anderen nicht näher studirten Producten.

Gewinnung.

Gewinnung. Der Knochenleim wird als sogenannter Tischlerleim vielfach und in bekannter Weise angewendet. Zu den besseren Sorten verwendet man Pergament oder Thierhäute, zu den schlechteren Sehnen oder Knochen. Letztere werden vor dem Kochen zur Entfernung der Knochenerde wohl auch mit roher Salzsäure ausgezogen. Die klare Leimlösung lässt man in hölzernen Formen erkalten. Am reinsten erhält man das Glutin, wenn man Bindegewebe, Hirschhorn, Kalbsfüsse oder Hausenblase bis zur völligen Lösung mit Wasser kocht, heiss filtrirt und durch längeres Behandeln der Gallerte mit kaltem Wasser von den im kaltem Wasser löslichen Beimengungen befreit.

Der sogenannte Mundleim ist feiner Knochenleim mit Gummi und Zucker. Ausser seinen übrigen Anwendungen als Klebmittel dient der Knochenleim auch als Klärungsmittel für gerbstoffhaltige Flüssigkeiten.

K n o r p e l l e i m.

Syn. Chondrin.

Zusammensetzung in 100 Thln.:	Kohlenstoff	49,93
	Wasserstoff	6,61
	Stickstoff	14,47
	Sauerstoff	28,58
	Schwefel	0,41.

Diese Leimart bildet sich beim Kochen der permanenten Knorpel, der Knochenknorpel vor der Ossification, der Hornhaut des Auges und vieler pathologischer Geschwulste, insbesondere des sogenannten Enchondroms mit Wasser.

Vorkommen und differentielle Charaktere.

Die Eigenschaften des Chondrins stimmen mit denen des Glutins vielfach überein, namentlich gilt dies für das physikalische Verhalten, die Löslichkeitsverhältnisse und die Fähigkeit der Lösungen, beim Erkalten zu gelatiniren. Das Verhalten der Lösungen aber gegen Reagentien ist ein verschiedenes. Während nämlich Chondrin durch Essigsäure, Alann und Metallsalze gefällt wird, ist dies bei Glutinlösungen nicht der Fall. Umgekehrt bringt Quecksilberchlorid in Glutinlösungen einen starken Niederschlag hervor, während in Chondrinlösungen nur eine Trübung entsteht.

Chondrin soll durch Schwefelsäure zersetzt nur Leucin, und kein Glycin geben.

H o r n s t o f f. K e r a t i n.

Zusammensetzung in 100 Thln.:

	Epithelium	Epidermis	Nagel	Horn	Haare	Federn
Kohlenstoff . .	51,53 . .	50,28 . .	51,00 . .	51,03 . .	50,65 . .	52,46
Wasserstoff . .	7,03 . .	6,76 . .	6,94 . .	6,8 . .	6,36 . .	6,96
Stickstoff . .	16,64 . .	17,21 . .	17,51 . .	16,24 . .	17,14 . .	17,72
Sauerstoff . .	22,32 . .	25,01 . .	21,75 . .	22,51 . .	20,85 } . .	22,86
Schwefel . .	2,48 . .	0,74 . .	2,80 . .	3,42 . .	5,00 } . .	

Chemisch rein ist der Hornstoff noch nicht dargestellt, und es ist überhaupt die chemische Natur des Horngewebes noch nicht genügend erforscht. Zum Horngewebe rechnet man verschiedene Theile des thierischen Organismus, die in ihrer histologischen Structur mit jener der Hörner der wiederkäuenden Säugethiere Uebereinstimmung zeigen. Im jugendlichen Zustande bestehen sie alle aus kernhaltigen Zellen, welche aber bei späterer Entwicklung in kernlose Schüppchen oder Blättchen übergehen. Zellenmembran, Inhalt und Kern scheinen anfangs chemisch different zu sein. Es gehören hierher Epithelium, Epidermis, Nägel, Klauen, Horn, Haare, Wolle, Federn, Fischbein und Schildpatt.

Vorkommen und Eigenschaften.

Alle diese Gewebe sind ihrem grössten Theil nach unlöslich in

Wasser, Alkohol und Aether, durch Kochen mit Wasser werden sie zum Theil weich, geben aber keinen Leim. Werden einige davon unter einem Drucke von mehreren Atmosphären mit Wasser gekocht, so gehen sie grösstentheils in Lösung (Haare). In sehr concentrirter Essigsäure quellen sie gallertartig auf und lösen sich, mit Ausnahme der Haare. In Alkalien lösen sie sich leicht auf; die alkalische Auflösung gibt mit Essigsäure versetzt, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, einen Niederschlag. Horn entwickelt schon mit Wasser gekocht Schwefelwasserstoff. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt diese Gewebe unter Bildung von Tyrosin und Leucin. Salpetersäure färbt sie gelb (Xanthoproteinsäure).

Die Vogelfedern und Haare geben eine Asche, die nicht unbedeutende Mengen von Kieselerde enthält.

Fibroïn.

Zusammensetzung in 100 Thln.:	Kohlenstoff	48,61
	Wasserstoff	6,50
	Stickstoff	17,34
	Sauerstoff	27,55

Das Fibroïn ist ein Bestandtheil der Seide und der sogenannten Herbsfäden.

Vorkommen und Eigenschaften.

Getrocknet stellt es eine weisse, glänzende, zerreibliche, geruchlos und geschmacklose, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in Essigsäure nur wenig lösliche Masse dar, die sich in basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak löst, und ebenso beim Kochen mit caustischen Alkalien. Wird die alkalische Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich das Fibroïn wieder unverändert in Flocken aus. Concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen das Fibroïn ebenfalls auf, und aus der mit Wasser verdünnten Auflösung wird es durch Gallustinctur wieder niedergeschlagen.

Eine Eigenthümlichkeit des Fibroïns ist es, dass es aus seinen Lösungen gefällt, stets wieder in Fadenform abgeschieden wird.

Durch längeres Kochen mit Schwefelsäure wird es unter Bildung von Tyrosin und Leucin zersetzt.

Am bequemsten erhält man das Fibroïn aus Rohseide, indem man dieselbe mit kalter Natronlauge beandelt, die farblos gewordene nach etwa 18 Stunden abpresst, vollständig auswäscht, und sie hierauf mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der Rückstand ist Fibroïn.

Spongin.

Spongin ist eine ähnliche im Badeschwamm enthaltene Substanz, die aber bei der Zersetzung mit Schwefelsäure Glycin und Leucin liefert.

Schleimstoff.

Zusammensetzung in 100 Thln.:	Kohlenstoff	52,17
	Wasserstoff	7,01
	Stickstoff	12,64
	Sauerstoff	28,18

Der flüssige Schleimstoff findet sich im thierischen Schleim, dem Secrete der Schleimhäute, ausserdem würde er in mit Schleimhäuten ausgekleideten Cysten und in der Ranulaflüssigkeit gefunden.

Vorkommen und Eigenschaften.

Der Schleimstoff besitzt im hohen Grade die Eigenschaft, den Flüssigkeiten, in welchen er sich, wenn auch in geringer Menge aufgelöst befindet, eine zähe klebrige, stark fadenziehende Consistenz zu verleihen.

Seine Lösung gerinnt beim Kochen nicht, wohl aber durch Zusatz von Alkohol. Essigsäure erzeugt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag, Mineralsäuren fällen den Schleim ebenfalls aus seinen Lösungen, im Ueberschuss der Säure löst sich aber der Niederschlag wieder auf. Die salzsaure Lösung wird durch Ferrocyankalium nicht gefällt, auch Gerbsäure und Quecksilberchlorid gibt keine Fällung. Die Lösungen des Schleims drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach links.

P y i n.

Zusammensetzung in 100 Thln.:	Kohlenstoff	51,69
	Wasserstoff	6,64
	Stickstoff	15,09
	Sauerstoff	26,58

Das Pyin, eine noch sehr wenig studirte Verbindung, findet sich im Eiter, und in dem in Wasser löslichen Theile vieler Geschwülste. Essigsäure erzeugt in den Lösungen des Pyins einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag, ebenso wird die Lösung durch Alaun und Metallsalze, nicht aber durch Mineralsäuren und Ferrocyankalium gefällt. Durch Kochen wird die Lösung des Pyins nicht verändert.

Vorkommen und Verhalten der Lösung.

P e p t o n e.

Zusammensetzung unbekannt.

Unter der Bezeichnung Peptone versteht man die Umwandlungsproducte der Albuminate bei der Magenverdauung. Die Peptone sind weise amorphe Körper ohne allen Geruch, fast in jedem Verhältniss in Wasser löslich, unlöslich dagegen in Alkohol. Ihre wässrigen Lösungen röthen Lackmus, und werden weder durch Kochen, noch durch Säuren noch durch Ferrocyankalium gefällt, auch die meisten Metallsalze bewirken keine Veränderung. Nur Quecksilberchlorid, basisch-essigsäures Bleioxyd und Gerbsäure erzeugen Niederschläge.

Vorkommen und Eigenschaften.

Die Peptone haben den Charakter schwacher Säuren, sie verbinden

sich nämlich mit Basen, und zwar mit Alkalien ebensowohl wie mit Erden zu in Wasser sehr leicht löslichen Verbindungen.

Darstellung.

Man erhält die Peptone, indem man reines Albumin so lange bei geeigneter Temperatur mit künstlicher Verdauungsflüssigkeit behandelt (einem mit etwas Salzsäure angesäuerten Auszuge der Magenschleimhaut des Schweines), bis der grösste Theil gelöst ist. Man kocht, filtrirt und concentrirt die saure Flüssigkeit. Durch Zusatz von Alkohol wird daraus die Kalkpeptonverbindung gefällt, und Letztere durch kohlensaures Kali in die Kaliverbindung übergeführt. Aus der Barytverbindung kann man die Peptone durch verdünnte Schwefelsäure abscheiden.

Dass die Albuminate unserer Nahrung während der Verdauung in eine leicht resorbirbare Lösung übergeführt werden, die durch die meisten Fällungsmittel, namentlich aber durch Säuren nicht mehr fällbar ist, ist von physiologischer Bedeutung.

Emulsin. Synaptase.

Zusammensetzung in 100 Thln.:	Kohlenstoff	42,9
	Wasserstoff	7,1
	Stickstoff	11,5
	Sauerstoff	37,3
	Schwefel	1,2

Vorkommen und Eigenschaften.

Ist das Ferment des Salicins, Amygdalins und anderer Glucoside.

Seine Wirksamkeit wird durch Kochen aufgehoben.

Vorkommen und Eigenschaften.

Das Emulsin ist ein in den süssen und bitteren Mandeln enthaltenes sehr wirksames Ferment, durch welches wie wir bereits wissen, die Gährung des Salicins, Amygdalins und mehrerer anderer Glucoside eingeleitet wird. Es ist in jedem Mandelauszuge, daher auch in der Mandelmilch enthalten. Rein erhält man es, indem man durch Pressen von fettem Oel befreite süsse Mandeln längere Zeit mit Wasser digerirt, das Unlösliche von der klaren Lösung trennt, und Letztere zur Abscheidung des Legumins mit Essigsäure versetzt, aus dem Filtrate fällt man das Emulsin durch Alkohol. Man erhält es so in Gestalt einer weissen bröcklichen Masse, die an 20 bis 30 Proc. phosphorsauren Kalk enthält. Nach dem Trocknen ist es in Wasser nicht mehr vollkommen löslich. Seine wässerigen Lösungen werden durch Kochen nicht gefällt, ebensowenig durch organische oder anorganische Säuren, wohl aber durch essigsäures Bleioxyd. Ueberlässt man die wässerige Lösung sich selbst, so zersetzt sich das Emulsin bald unter Bildung einer reichlichen Menge von Milchsäure. Durch Kochen wird übrigens die Wirksamkeit des Emulsins, wie überhaupt die aller Fermente aufgehoben.

D i a s t a s e .

Unter dieser Bezeichnung versteht man ein, während des Keimens der Gerstenkörner sich entwickelndes Ferment, welches daher im Malz enthalten ist, und die Fähigkeit besitzt, Stärke in Zucker zu verwandeln. Es beruht hierauf das Maischverfahren bei der Bier- und Branntwein-

fabrikation. Jeder Malzauszug wirkt zuckerbildend auf Stärke; es ist aber noch nicht gelungen, die Diastase vollkommen rein darzustellen. So wie man sie durch Fällen eines von Albumin durch Coaguliren befreiten Malzauszuges mit Alkohol, Wiederauflösen in Wasser, und abermaliges Fällen mit Alkohol erhält, stellt sie eine weisse amorphe, in Wasser und verdünntem Weingeist lösliche Masse dar, die aus ihren Lösungen durch absoluten Alkohol gefällt wird. Sowohl in der Siedhitze als auch beim längeren Stehen ihrer Lösungen zersetzt sich die Diastase und wirkt dann nicht mehr auf Stärke ein.

Ist das Ferment für Stärke Dextrin und Glycoogen

Ein Theil Diastase reicht hin, um 2000 Thle. Stärke in Dextrin und Zucker zu verwandeln.

H e f e .

Die Bierhefe, *Torula cerevisiae*, besteht aus mikroskopischen Zellen, deren Hülle oder Zellwand aus Cellulose besteht, während ihr Inhalt ein sehr leicht zersetzbares Albuminat darzustellen scheint.

Man unterscheidet Oberhefe und Unterhefe. Erstere scheidet sich an der Oberfläche der gährenden Flüssigkeiten ab, Letztere sammelt sich am Grunde derselben an. Die Oberhefe pflanzt sich durch Knospenbildung fort, Letztere durch Sporen. Die durch Oberhefe veranlasste Gährung verläuft rasch und stürmisch, die durch Unterhefe eingeleitete ruhig und langsam. Beide Arten von Hefe können aber ineinander übergeführt werden. Unterhefe geht nämlich in gährenden Flüssigkeiten bei einer Temperatur von 18° — 20° C. in Oberhefe über, und Letztere verwandelt sich bei einer Temperatur von 0° bis 7° C. in Unterhefe.

Beide Arten von Hefe sind aber in chemischer Beziehung nicht verschieden. Behandelt man Hefe mit Kalilauge, so bleibt ein celluloseähnlicher Körper zurück, während ein Albuminat sich auflöst. Bei der Gährung des Zuckers verändert sich die Hefe selbst in ihrer Zusammensetzung, sie wird dabei immer ärmer an Stickstoff, indem Ammoniak austritt.

Die Hefe ist bekanntlich das Ferment für Zucker, veranlasst aber noch zahlreiche andere Gährungsvorgänge. Beim Aufbewahren verliert sie ziemlich rasch ihre Wirksamkeit, wenn die Temperatur keine sehr niedere ist, ebenso durch Kochen. Mit Wasser geht sie bald in Fäulniss über, und liefert ähnliche Zersetzungsproducte wie die Albuminate. Ihre Anwendungen sind bekannt. In der Bäckerei dient sie zum Gehenmachen des Brotteiges.

Das Brot ist ein aus Mehl und Wasser angeknetetetes und mittelst Hefe in leichte Gährung versetztes, endlich bei einer bestimmten Wärme im Backofen ausgebackenes Nahrungsmittel.

Das Mehl besteht hauptsächlich aus Stärke und Kleber. Durch Anmachen des Mehls mit Wasser zu einem Teige wird eine gewisse Menge Stärke in Dextrin und Zucker verwandelt. Bei dem Gehen-

lassen erfolgt nun durch den Zusatz von Hefe oder Sauerteig eine Zerlegung dieses Zuckers in Alkohol und Kohlensäure, wobei letztere durch den zähen Teig nicht entweichen kann, sondern seinen, namentlich durch die eigenthümlichen Beschaffenheit des Klebers halber nur auftreibt, oder lockert und porös macht. Der Zweck dieses Verfahrens ist nicht die Erzeugung von Alkohol und Kohlensäure, sondern die Ueberführung des Teiges in eine leichter verdauliche, den Magen weniger beschwerende Form. Der in die bekannten Gestalten gebrachte Teig wird hierauf in den Backöfen bei 200° — 220° C. gebacken, wobei Alkohol und Kohlensäure gänzlich entweichen, und an der Oberfläche des Brotes eine Röstung stattfindet, in Folge deren ein Theil der Stärke, die Kruste bildend, in Dextrin und Assamar verwandelt wird. Auch im Innern scheint ein Theil der Stärke durch das Backen eine Veränderung zu erleiden. Man hat Versuche gemacht, in grossen Bäckereien den Alkohol, der beim Brotbacken entweicht, nicht verloren gehen zu lassen. In der That beträgt der beim Brotbacken in die Luft gejagte Alkohol für den jährlichen Brotbedarf des deutschen Bundes nicht weniger wie 250000 Ohm. Doch sind alle dieserartige Versuche am Kostenpunkte der Verdichtungsapparate gescheitert. Auch das Gehen durch Gährung durch eine Kohlensäureentwicklung auf einem kohleusauren Salze zu ersetzen, hat man namentlich viel in England versucht. Das sogenannte Schwarzbrot enthält nicht unbedeutende Mengen freier Milchsäure aus dem Sauerteige stammend.

Ptyalin und Pepsin

sind zwei noch keineswegs genügend gekannte Stoffe, die ebenfalls hierher gehören. Es sind nämlich den Albuminaten nahe stehende, durch Alkohol fallbare, höchst wirksame Fermente. Das Ptyalin ist das Ferment des Speichels, und wirkt zuckerbildend auf Amylum, das Pepsin ist das Ferment, der die Verdauung hervorrufende Stoff des Magensaftes. Das Pepsin wird durch Alkohol und Bleisalze aus dem wässrigen Auszug der Magenschleimhaut gefällt. Die Isolirung chemisch-reiner Verbindungen aus diesen merkwürdigen Substanzen ist noch nicht gelungen.

Neunte Gruppe.

Chromogene und Farbstoffe.

Allgemeiner Charakter.

Unter dieser Ueberschrift handeln wir eine Reihe organischer Verbindungen ab, welche nur durch ein sehr äusserliches und loses Band zusammengehalten werden. Sie sind nämlich entweder durch eine be-

stimmt
zukom
gewiss
Zusam
sehr g
und be
gen sin
Natur
Charak
oxyden
oxyd
ausgez
farbe
halten
ser, si
subst
können
mit de
jectiv
zen
man
Zinns

I
zeugte
licher
ihre F
aus, d
ihre F
in vie
durch
Mater
pflanz
per v
dere
aber
den k
Pflanz
Chron
es, da
könn

sucht
Verb
wenig

stimmte Farbe ausgezeichnet, die auch gewöhnlich ihren Verbindungen zukommt, (Pigmente), oder es sind ungefärbte Stoffe, die aber unter gewissen Einflüssen in gefärbte übergehen (Chromogene). In ihrer Zusammensetzung, und in ihrem chemischen Charakter zeigen sie nur sehr geringe Uebereinstimmung. Einige sind ternär zusammengesetzt, und bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, andere dagegen sind stickstoffhaltig. Einige sind indifferent, andere von basischer Natur (z. B. Berberin), im Allgemeinen aber zeigen die meisten den Charakter schwacher Säuren, und verbinden sich mit den meisten Metalloxyden. Besonders gross ist ihre Verwandtschaft zu Bleioxyd, Zinnoxid und Thonerde, womit sie unlösliche Verbindungen bilden, die von ausgezeichneter Farbe sind, und unter dem Namen Lacke oder Lackfarben in der Malerei angewendet werden. Ein eigenthümliches Verhalten zeigen ferner die Farbstoffe zur pflanzlichen und thierischen Faser, sie fixiren sich nämlich darauf, d. h. färben sie, direct und dauernd, substantive Farben, oder sie bedürfen, um sich darauf fixiren zu können, ein Bindemittel, welches selbst ebensowohl mit der Faser, wie mit dem Pigmente sich verbinden kann. Derartige Pigmente heissen adjective Farben, und die sie auf Geweben fixirenden Bindemittel Beizen oder Mordants. Die gewöhnlichsten Beizen sind Alaun, dem man Bleizucker oder Weinstein zusetzt, ausserdem essigsäure Thonerde, Zinnsalz, Eisensalze u. dgl. m.

Lack-
farben.

Substan-
tive
Farben.

Adjective
Farben.

Die Chromogene und Pigmente sind durch den Lebensprocess erzeugte Materien, und die Ursache der charakteristischen Färbung pflanzlicher und thierischer Organe und Gewebe. Dass in den meisten Fällen ihre Färbung von ihrer Zusammensetzung abhängig ist, ergibt sich daraus, dass die geringste chemische Veränderung, die sie erleiden, auch ihre Farbe verändert, oder aufhebt, und dass umgekehrt die Chromogene in vielen Fällen nachweisbar durch chemische Vorgänge, durch Gährung, durch Sauerstoffaufnahme, durch Ammoniak, in Farbstoff, d. h. gefärbte Materien übergehen. Die meisten Pigmente und Chromogene sind pflanzlichen Ursprungs, verhältnissmässig wenige kommen im Thierkörper vor. Die charakteristischen Färbungen der Blumen, Blätter und anderer Pflanzenorgane rühren von ihnen her. Viele Pflanzen enthalten aber nur Chromogene, die erst künstlich in Farbstoffe übergeführt werden können, oder die sich in bestimmten Phasen der Entwicklung der Pflanze in Pigmente verwandeln. Ob wirklich jedem Pigmente ein Chromogen entspricht, ist nicht mit Sicherheit ermittelt, aber gewiss ist es, dass gewisse Pigmente in ihre Chromogene zurückverwandelt werden können.

Obgleich einige Farbstoffe sehr eingehenden chemischen Untersuchungen unterworfen und daraus zahlreiche interessante chemische Verbindungen isolirt sind, so ist doch ihre chemische Constitution noch wenig aufgeklärt, und schon aus diesem Grunde erscheint es geboten, sie

unter einem mehr praktischen Gesichtspunkte zusammenzufassen. Ihre Bedeutung ist in der That eine vorwiegend technische und physiologische.

So wie die Farbstoffe, die technische Anwendung als Färbematerialien finden, in den Handel kommen und angewendet werden, sind sie keine chemische Individuen, sondern Gemenge mehrerer Verbindungen, die daraus isolirt werden können. Die rohen Farbstoffe sind gewöhnlich Gemenge mehrerer gefärbter Verbindungen; sie enthalten daher häufig verschiedene und nicht selten verschieden gefärbte Pigmente, und für ihre Färbung unwesentliche Stoffe. Meist sind sie fest, geruch- und geschmacklos, zum Theile sublimirbar, selten krystallisirt, viele lösen sich in Wasser, einige aber auch in Alkohol, in Aether und fetten oder ätherischen Oelen.

Die Farbstoffe werden gebleicht:

durch Licht, Wärme, Sauerstoff, Chlor und schweflige Säure.

Veränderungen der Farbstoffe. Die Farbstoffe werden gebleicht, d. h. in ihrer chemischen Zusammensetzung geändert und dadurch zu farblosen Materien:

a. Durch Licht, unter Mitwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft. Es beruht hierauf die Rasenbleiche, und das sogenannte Verschiessen der Farben.

b. Durch Wärme. Viele Farbstoffe erleiden meist bei Gegenwart von Luft durch eine geringe aber andauernde Erwärmung, namentlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit Veränderungen in der Farbenstärke bisweilen bis zur völligen Entfärbung sich steigend.

c. Durch Sauerstoff. Durch die Einwirkung des Sauerstoffs gehen viele Chromogene in Pigmente über, andererseits aber trägt der Sauerstoff am meisten zu ihrer Vernichtung bei. Namentlich durch Sauerstoff im *status nascens*, und durch activen Sauerstoff: Ozon, werden alle Pigmente sehr rasch zerstört, indem sich ungefärbte Oxydationsproducte bilden.

d. Dass freies Chlor auf gefärbte organische Materien bleichend wirkt, wurde bereits im I. Bande dieses Werkes erörtert. Die bleichende Wirkung des Chlors ist eine Folge seiner energischen Verwandtschaft zum Wasserstoff. Indem es den Farbstoffen Wasserstoff entzieht, bewirkt es eine chemische Veränderung derselben. Bei Gegenwart von Wasser wirkt es aber zugleich oxydirend, und es scheinen bei der Chlorbleiche in der That beide Momente zur Wirkung zu concurriren. Durch Chlor gebleichte Farbstoffe können nicht mehr restituirt werden.

e. Auch schweflige Säure wirkt bleichend auf viele organische Farbstoffe. In einigen Fällen scheint die bleichende Wirkung darauf zu beruhen, dass sich die schweflige Säure mit den Farbstoffen zu farblosen Verbindungen vereinigt. In diesen Verbindungen ist der Farbstoff noch unzerstört enthalten, denn behandelt man die so gebleichten Materien mit verdünnter Schwefelsäure, so kommt die Farbe wieder zum Vorschein. In dieser Weise verhalten sich namentlich die rothen und blauen Farbstoffe der Blumen. Andere Farbstoffe dagegen werden

durch
Farbe
Säure
stoff e
nament
mit Far
auch de
deren d
F
a.
(z. B. I
hängt a
b.
rungen
werden
blau.
Roth, e
c.
lösunge
fig nich
schieber
No
sche K
kes, S.
kohlen
bungsv
Kohle t
aus, so
mögen
Auch in
wenn e
Krystal
W
Anwen
De
tinctoru
der La
Farben

durch schweflige Säure in der Art gebleicht, dass die ursprüngliche Farbe nicht mehr restituirt werden kann. Die Wirkung der schwefligen Säure beruht in solchen Fällen darin, dass selbe dem Farbstoffe Sauerstoff entzieht, und sich in Schwefelsäure verwandelt. Dies geschieht namentlich unter Mitwirkung des Lichts. Schüttelt man schweflige Säure mit Farbstoffen und Luft, so wird zugleich mit der schwefligen Säure auch der Farbstoff oxydirt. Zu derartigen Farbstoffen gehört unter anderen der Indigo.

Farbenveränderungen erleiden die Pigmente:

a. durch Säuren. Durch Säuren werden manche blaue Farbstoffe (z. B. Lackmus) roth, rothe gelb gefärbt. Ihre Wirkung im Allgemeinen hängt aber von ihrem Concentrationsgrade und anderen Verhältnissen ab.

b. Durch Alkalien. Die durch Säuren hervorgerufenen Veränderungen der Farbstoffe werden durch Alkalien wieder aufgehoben. So werden durch Säuren geröthete blaue Pigmente durch Alkalien wieder blau. Sie verwandeln ferner mehrere gelbe Farbstoffe in Braun oder Roth, einige blaue und rothe in Grün u. s. w.

c. Durch andere Metalloxyde. Die durch Metalloxyde in den Auflösungen der Pigmente erzeugten Niederschläge: die Lacke, zeigen häufig nicht die Farbe des ursprünglichen Pigments, sondern davon verschiedene. Die Färberei macht von dieser Thatsache vielfachen Gebrauch.

Noch muss endlich des Verhaltens der Farbstoffe gegen thierische Kohle Erwähnung geschehen. Wie bereits im I. Bande dieses Werkes, S. 277, erörtert wurde, besitzt die Thierkohle, d. h. die durch Verkohlen thierischer Substanzen erhaltene Kohle, ein eminentes Entfärbungsvermögen für organische Farbstoffe, wobei der Farbstoff in der Kohle unverändert fixirt bleibt, denn zieht man die Kohle mit Kalilauge aus, so löst diese den Farbstoff wieder auf. Von dem Entfärbungsvermögen der Thierkohle macht man vielfache technische Anwendungen. Auch im Kleinen wird die Thierkohle in den Laboratorien angewendet, wenn es sich darum handelt, gefärbte Lösungen zu entfärben, gefärbte Krystalle farblos zu erhalten u. s. w.

Wir wollen nun die wichtigeren Farbstoffe, so wie sie praktische Anwendung finden, und ihre näheren wichtigeren Bestandtheile abhandeln.

a. Pflanzliche Farbstoffe.

Farbstoffe des Krapps.

Der sogenannte Krapp ist die Wurzel der Färberröthe, *Rubia tinctorum*, deren Cultur in manchen Gegenden einen sehr wichtigen Zweig der Landwirthschaft ausmacht, da der Krapp unter allen ächten rothen Farben die wohlfeilste ist. Vorzugsweise wird er in der Levante, in

Farben-
Änderun-
gen der
Farbstoffe.

Verhalten
der Farb-
stoffe ge-
gen thieri-
sche
Kohle.

Frankreich und in Holland cultivirt. Das Färben mit Krapp ist einer der wichtigeren Zweige der Färbekunst.

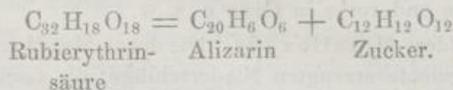
Die frische Krappwurzel enthält keine Farbstoffe, wohl aber ein Chromogen, welches unter gewissen Einwirkungen in Pigmente übergeht. Bei dem Aufbewahren des Krapps findet bereits ein derartiger Uebergang des Chromogens in Farbstoff statt, und man wendet daher in der Färberei niemals frische Krappwurzel an, sondern lässt sie erst zwei bis drei Jahre lang liegen, wobei unter Mitwirkung eines nicht näher gekannten Fermentes der Uebergang des Chromogens in Farbstoff erfolgt.

Das im Krapp enthaltene Chromogen ist die Rubierythrin-säure.

Das in den frischen Krappwurzeln enthaltene Chromogen ist die bereits unter den Glucosiden beschriebene und zu diesen zählende

Rubierythrin-säure. S. S. 548.

Diese Säure spaltet sich nämlich durch ein im Krapp enthaltene Ferment, ebenso aber auch beim Kochen mit verdünnter Salzsäure und Alkalien in Alizarin und Zucker:



Das Alizarin aber und das Purpurin, ein im alten Krapp ebenfalls vorkommender Körper, sind die Pigmente des Krapps.

Alizarin: $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_6 + 4 \text{ aq.}$

Alizarin.

Das Alizarin stellt, aus Alkohol krystallisirt, morgenrothe Prismen dar, die beim Erwärmen auf 100°C. ihr Krystallwasser verlieren, dabei rein roth werden, bei höherer Temperatur aber in langen orangerother Prismen sublimiren. Das Alizarin ist in kaltem Wasser kaum löslich, wohl aber in kochendem, in Alkohol und Aether. In Alkalien ist es mit Purpurfarbe löslich, und Alaumlösung erzeugt in den alkalischen Auflösungen einen schön rothen Niederschlag, den Krapplack. Kalk und Baryt geben blaue Lacke. Die alkalischen Auflösungen erscheinen in durchfallendem Lichte purpurroth, in reflectirtem violett. Concentrirte Schwefelsäure löst das Alizarin mit blutrother Farbe ohne Veränderung auf. Mit Thonerde gebeizte Zeuge werden durch Alizarin tiefroth, mit Eisenoxyd gebeizte violett gefärbt.

Purpurin: $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{O}_6 + \text{ aq.}$

Purpurin.

In alter Krappwurzel ist neben Alizarin auch Purpurin enthalten, man erhält diesen Körper auch durch eine Gährung des Krapps, die durch Hefe eingeleitet, alles Alizarin in Purpurin verwandelt. Das Purpurin bildet rothgelbe Prismen, verliert bei 100°C. sein Krystallwasser, und wird ähnlich wie das Alizarin roth, ist leicht schmelz- und sublimirbar, und in Wasser, Alkohol und Aether löslich. In Alkalien löst es sich mit johannisbeerrother Farbe auf, mit Kalk und Baryt gibt es purpur

rothe Lacke, und färbt gebeizte Zeuge ähnlich wie Alizarin. Mit Salpetersäure behandelt liefert es, wie auch das Alizarin Oxalsäure und Phtalsäure.

Anwendung des Krapps. Der Krapp findet eine ausgedehnte Anwendung in der Färberei. Das Wirksame beim Färben mit Krapp ist stets das Alizarin, doch hat an der Wirkung auch das Purpurin einen Antheil. Es ist daher die Aufgabe gegeben, die Rubierythrinsäure möglichst vollständig in Alizarin zu verwandeln. Dies ist bei dem Ablagern der Krappwurzel der Fall, und geschieht auch wohl durch Behandlung des Krapps mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch alles Chromogen in Alizarin verwandelt wird. Mit Schwefelsäure behandelter Krapp führt im Handel den Namen Garancine.

Anwendung des Krapps.

Garancine.

Bei dem gewöhnlichen Krappfärben wird das gebeizte Zeug mit Wasser, in welchem Krappwurzel (getrocknet und gemahlen) fein vertheilt ist, allmählich bis zum Sieden erhitzt, wobei das Alizarin, zum Theil erst während des Erhitzens aus der Rubierythrinsäure gebildet, sich im kochenden Wasser löst, und von der Faser aufgenommen wird. Bei der Türkischroth-Färberei wird ebenfalls der Krapp als Färbemittel angewendet, und das Alizarin auf der mit Oel und Alaun (auch wohl Pottasche, Schafmist) gebeizten Baumwolle fixirt.

Türkischroth-Färberei.

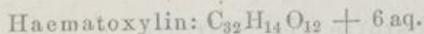
Die Waschwässer von der Krappfärberei enthalten, da die Rubierythrinsäure sich in Alizarin und Zucker spaltet, und nur Ersteres von der Faser aufgenommen wird, viel Zucker. Man hat neuerer Zeit angefangen, sie durch Hefe in geistige Gährung zu versetzen, und daraus Alkohol zu gewinnen. Eine eigenthümliche Beziehung zeigt die Färberröthe zu den Knochen. Bei der Fütterung von Thieren mit Färberröthe nehmen die Knochen derselben eine röthliche Färbung an.

Verarbeitung der Waschwässer vom Krapp auf Alkohol. Beziehung der Färberröthe zu den Knochen.

Farbstoffe des Campechenholzes.

Im Campechenholze: *Haematoxylon campechianum* (Blauholz), von einem Baume Mexico's stammend, und als Färbematerial von ausgedehnter Anwendung ist das

Das Blauholz.



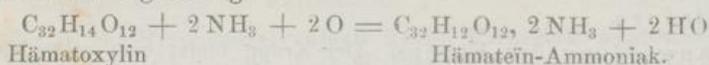
enthalten, ein Chromogen, welches durchsichtige, glänzende, strohgelbe Säulen bildet. Es schmeckt süß, ist in Wasser in der Kälte wenig löslich, löst sich aber leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether.

enthält das Chromogen Hämatoxylin.

Die wässrige Lösung wird durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert, aber bei der Gegenwart der geringsten Menge Ammoniak wird es roth, indem es dabei in die Ammoniakverbindung des Hämateins übergeht. Das Hämatein-Ammoniak stellt violettgefärbte mikroskopische Krystalle dar, die sich in Wasser mit purpurrother Farbe lösen. Die Lösung gibt mit Metalloxyden blaue und violette Lacke.

Dieses geht an ammoniakhaltiger Luft in den Farbstoff Hämatein über.

Den Uebergang des Hämatoxylin in Hämatein-Ammoniak erläutert nachstehende Formelgleichung:



Hämatein. $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{O}_{12}$.

Hämatein.

Aus dem Hämatein-Ammoniak, der Verbindung, die sich bei Einwirkung ammoniakhaltiger Luft auf Hämatoxylin bildet, erhält man das Hämatein durch Kochen der Lösung mit Essigsäure, wobei sich das Hämatein als braunrother voluminöser Niederschlag ausscheidet, der beim Trocknen eine grüne Farbe mit metallischem Reflex annimmt, aber zerrieben ein rothes Pulver gibt. Das Hämatein ist in Wasser, Alkohol und in Aether löslich.

Aehnlich verhalten sich die Farbstoffe des Fernambukholzes, von *Caesalpinia brasiliensis*, welches als rother Färbematerial vielfach angewendet wird, unter anderem zur Bereitung der rothen Dinte. Der in dem Fernambuk- und Brasilienholz enthaltene und dem Hämatein vielfach ähnliche Farbstoff wurde Brasilin genannt.

Aehnlich wie die Farbstoffe des Blauholzes verhalten sich jene des Fernambukholzes, von *Caesalpinia brasiliensis*, welches als rother Färbematerial vielfach angewendet wird, unter anderem zur Bereitung der rothen Dinte. Der in dem Fernambuk- und Brasilienholz enthaltene und dem Hämatein vielfach ähnliche Farbstoff wurde Brasilin genannt.

Farbstoffe des Sandelholzes.

Das Sandelholz enthält Santalin.

In dem Sandelholze (*Pterocarpus santalinus*), welches zum Färben und als Zahnpulver häufig gebraucht wird, ist ein rother Farbstoff enthalten, das

Santalin: $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$.

Man erhält dasselbe durch Extraction des Holzes mit Weingeist. Füllen des Auszuges mit Bleizucker, und Zersetzung des Niederschlags mit Schwefelsäure und Alkohol.

Das Santalin stellt schön rothe mikroskopische Krystalle dar, die in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol, Aether und concentrirter Schwefelsäure sind. Die alkalischen Lösungen haben eine violette Farbe und geben mit Chlorcalcium einen violetten Lack. Auch mit Bleioxyd ist das Santalin verbindbar.

Farbstoffe des Safflors.

Der Safflor

Die Blüten des Safflors (*Carthamus tinctorius*) enthalten einen rothen und einen gelben Farbstoff. Letzterer lässt sich aus den Blüten durch Wasser ausziehen und führt den Namen

Safflorgelb.

enthält Safflorgelb

Das Safflorgelb gehört zu den schönsten gelben organischen Farbstoffen, seine Lösung färbt stark, reagirt sauer, zersetzt sich aber an der Luft sehr bald unter Bräunung. Durch Bleizucker und Ammoniak erhält man in seinen Lösungen einen gelben Niederschlag.

Behandelt man den mit Wasser erschöpften Safflor mit kohlensaurem Natron, so zieht dieses das

Carthamin: $C_{28}H_{16}O_4$

oder Safflorroth aus, welches, wenn man in die Lösung etwas Baumwolle und Citronensäure bringt, sich auf die Baumwolle niederschlägt. Man löst es abermals in Sodalösung auf, und fällt es aus der Lösung durch Essigsäure oder Citronensäure. und Carthamin.

Nach dem Trocknen stellt das Carthamin ein metallisch glänzendes, in dünnen Schichten purpurrothes krystallinisches Pulver dar, welches unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, aber leicht in Alkalien löslich ist. Seine Lösungen sind schön roth gefärbt, gehen aber bald in Gelb über.

Man bedient sich des Carthamins zum Rosenrothfärben von Seide und Baumwolle. Die flüssige Schminke (*rouge vert*), und die rothen Schminkeblätter (*rouge en feuille*) enthalten hauptsächlich Carthamin. Ist in der flüssigen Schminke und in den rothen Schminkeblättern enthalten.

Als weitere rothe pflanzliche Farbstoffe erwähnen wir:

Drachenblut. Dunkelrothes Harz aus *Calamus Draco*, *Dracaena Draco*, und *Pterocarpus Draconis*. Der Farbstoff wurde *Draconin* genannt. Drachenblut.

Alkanna. Die Wurzelrinde der *Anchusa tinctoria* oder Orcanette. Aether zieht daraus einen schönen rothen Farbstoff aus, das Anchusin, welcher sehr wenig beständig ist. Man benutzt die Alkanna in der Pharmacie zum Färben von Tincturen, Oelen, Zahnpulver u. dgl. Alkanna.

Rottlerafarbstoff. Aus *Rottlera tinctoria*, einem Baume Ostindiens, wird ein Farbmateriale gewonnen, welches in Gestalt eines ziegelrothen sandigen Pulvers in den Handel kommt. Alkalien lösen dasselbe mit rother Farbe. Aether zieht daraus das Chromogen Rottlerin: $C_{22}H_{11}O_6$ aus, welches in gelben Nadeln krystallisirt, die in Alkalien mit tieferer Farbe löslich sind. Der Rottlerafarbstoff wird zum Färben von Seide verwendet. Rottlerafarbstoff.

P u r r é e.

Unter diesem Namen kommt aus Indien und China ein gelber Farbstoff in den Handel, dessen Abstammung noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist. Der färbende Bestandtheil ist eine Verbindung von schwach saurem Charakter, das Euxanthin (Euxanthinsäure), seideglänzende gelbliche in Wasser, Alkohol und Aether in der Wärme leichtlösliche Nadeln. Mit Alkalien vereinigt es sich zu leichtlöslichen gelben Verbindungen, die mit den übrigen Metalloxydsalzen gelbe Lacke geben. Bei der trockenen Destillation liefert es ein krystallinisches Sublimat: Euxanthon. Mit Salpetersäure liefert es mehrere Nitrokörper, worunter die Das Purree enthält Euxanthin.

Styphninsäure.

Styphninsäure oder Oxypikrinsäure: $C_{12}H_3(NO_4)_3O_4$

Diese Säure entsteht ausserdem bei der Behandlung zahlreicher anderer Stoffe, namentlich Harze und Farbstoffe, mit Salpetersäure. Sie ist als die Nitroverbindung einer noch unbekanntten Säure zu betrachten: $C_{12}H_6O_4$, welche sich von der Phenylsäure durch $+2O$ unterscheidet. In ihren Eigenschaften zeigt sie grosse Aehnlichkeit mit der Trinitrophenylsäure (vergl. S. 290). Sie krystallisirt in blaugelben sechsseitigen Säulen, die beim Erhitzen wie Schiesspulver abbrennen. In Wasser ist sie schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Von der Trinitrophenylsäure oder Pikrinsäure unterscheidet sie sich namentlich dadurch, dass sie mit Eisenvitriol und Baryt grün wird, während die Trinitrophenylsäure dadurch eine blutrothe Farbe annimmt.

Die Styphninsäure ist zweibasisch, und bildet meist gelbgefärbte beim Erhitzen verpuffende Salze.

Farbstoffe des Gelbholzes.

Gelbholz, der färbende Bestandtheil ist Moringerbsäure.

Das Gelbholz, das Holz von *Morus tinctoria*, einem in Westindien wachsenden Baume, enthält als gelbes Pigment die bereits weiter oben S. 554 beschriebene gelbe Moringersäure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Moringersäure mit brauner Farbe auf, aus dieser Lösung setzen sich nach einiger Zeit ziegelrothe krümelige Massen ab, welche, mit der kleinsten Menge Ammoniak oder Kali zusammengebracht, prächtig carminrothe Lösungen bilden.

Das Gelbholz färbt mit Alaun gebeizte Zeuge schön gelb.

Farbstoffe der Curcuma.

Curcuma

Die Wurzel von *Curcuma longa* und *Curcuma rotunda* gibt an Aether einen harzigen gelbrothen Farbstoff: das Curcumin. Durch caustische Alkalien, durch kohlen- und phosphorsaure Alkalien, durch einige Alkaloide und durch Borsäure geht die Farbe des Curcumins in Braunroth über. Auf diese Eigenschaft gründet sich die Anwendung der Curcuma zu Reagenspapieren (Curcumapapier), die man durch Eintau- chen ungeleimten Papiers in einen weingeistigen Auszug der Curcuma und Trocknen erhält, und zur Constatirung alkalischer Reaction in be- kamter Weise anwendet. Zum Färben von Seide und Wolle wird namentlich die *Curcuma rotunda* angewendet; die Farbe ist aber wenig haltbar.

dient zur Bereitung des Curcumapapiers.

Weitere pflanzliche gelbe Farbstoffe sind:

Quercitron.

Farbstoff des Quercitron, aus der Rinde von *Quercus tinctoria*. Sie enthält das Glucosid Quercitrin, vergl. S. 543 als färbenden Bestandtheil.

Der Wan. Die Blüten von *Reseda luteola* enthalten ein gelbes Wan. schönes Pigment, das Luteolin, gelb, krystallisirbar und ohne Zersetzung sublimirbar. In Wasser wenig, leichter in Alkohol und Aether löslich.

Der gelbe Farbstoff des Mangostabaumes. Die Fruchtschalen Mangostin. enthalten das Mangostin, goldgelbe glänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Blättchen.

Der gelbe Farbstoff des Gummi-Gutts, ein von *Hebradendron Cam-* Gummi- *bogioides* stammendes Harz, als Malerfarbe viel angewendet, und giftig. Gutt. In Ammoniak löst es sich mit tiefrother Farbe.

Der Orlean, ein gelber Farbstoff, den man aus dem Fruchtfleische Orlean. der Samen von *Bixa orellana*, eines südamerikanischen Baumes, erhält. Er kommt in getrockneten Kuchen in den Handel, und enthält ein gelbes und ein rothes Pigment.

Der Orlean wird in der Färberei angewendet.

Gelbe Pigmente enthalten ferner:

Rhamnus tinctoria und *cathartica* (Xanthorhamnin, Chryso- Weitere gelbe Pigmente. rhamnin und Rhamnoxanthin); — *Gentiana lutea* (Gentianin); *Morinda citrifolia* (Morindin); — *Spartium scoparium* (Scoparin); — *Radic Pipitzahoa* (Pipitzahoiensäure); — *Genista tinctoria*, *Serratula tinctoria*, *Datisca cannabina*, und andere Pflanzen mehr.

I n d i g o .

Das unter dem Namen Indigo bekannte wichtige Farbmateriale des Indigo. Handels ist Kunstproduct und ein Gemenge verschiedener Stoffe.

Man erhält es aus verschiedenen Pflanzen, die das Chromogen des blauen Pigmentes des Indigo's enthalten, durch eine eigenthümliche Behandlung dieser Pflanzen, die wir weiter unten näher schildern werden.

Die Pflanzen, aus denen der Indigo gewonnen wird, sind sehr verschiedenartig. Vorzugsweise gehören dazu mehrere Species der Gattung *Indigofera*, der Waid: *Isatis tinctoria*, dann *Polygonum tinctorium*, *Galega tinctoria*, *Nerium tinctorium*, *Wrightia tinctoria*.

Der daraus gewonnene käufliche Indigo enthält ausser seinem wesentlichen Bestandtheile, dem blauen Farbstoff (Indigblau) noch Indigleim, Indigbraun und Indigroth. Bestandtheile des rohen Indigo's.

Wird der rohe Indigo mit verdünnter Essigsäure behandelt, so löst diese den

Indigleim auf. Der Indigleim hat viele Aehnlichkeit mit dem in Indigleim. Alkohol löslichen Theil des Klebers (s. diesen), und ist jedenfalls eine zu den Albuminaten gehörende Verbindung.

Der mit Essigsäure erschöpfte Indigo, mit Kali behandelt, gibt an dieses

Indigbraun.

Indigbraun ab, welches aus der kalischen Lösung durch Säuren als eine braune, amorphe, flockige Masse gefällt wird.

Behandelt man endlich den von Indigleim und Indigbraun befreiten Indigo mit Alkohol, so zieht dieser in der Kochhitze

Indigroth.

Indigroth aus, ein rothes Pigment, nach Einigen in den, Indigo liefernden, Pflanzen bereits fertig gebildet enthalten, welches nach dem Verdunsten des alkoholischen Auszugs als ein rothbraunes in Aether und Alkohol lösliches Pulver zurückbleibt.

Alle diese Bestandtheile des rohen Indigo's sind für seine Anwendung als Färbmittel unwesentlich, und auch nur sehr wenig gekannt.

Indigblau. Indigotin: $C_{16}H_5NO_2$.

Indigblau.

Dieser wesentliche Bestandtheil des Indigo's bleibt nach der Behandlung des Indigo's mit Essigsäure, Alkalien und siedendem Alkohol zurück, und besitzt vollkommen rein dargestellt folgende Eigenschaften: Das Indigblau stellt entweder ein rein dunkelblaues amorphes Pulver, oder purpurfarbige Krystallblätter von Kupferglanz dar; beim Reiben, oder wenn compacte Stücke mit dem Nagel geritzt werden, wird es metallisch kupferglänzend, es ist geruch- und geschmacklos, und unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es unzersetzt.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Indigblau leicht in der Kälte, und ohne alle Gasentwicklung mit schön dunkelblauer Farbe. Die Lösung des Indigo's in Schwefelsäure (Indigo-Schwefelsäure) wird in der Färberei angewendet. Sie enthält verschiedene gepaarte Verbindungen der Schwefelsäure mit Indigblau.

Uebergang des Indigblaus in Indigweiss durch reducirende Agentien.

Sehr wichtig ist das Verhalten des Indigblaus gegen reducirende Agentien: alkalische Eisenvitriol enthaltende Flüssigkeiten — ein Gemisch von Traubenzucker, Weingeist und concentrirter Natronlauge — faulender Harn u. dgl. Unter der Einwirkung dieser Agentien verwandelt sich nämlich das Indigblau in sein Chromogen: das Indigweiss (s. unten), welches sich in den alkalischen Flüssigkeiten mit gelber Farbe auflöst, aber in Berührung mit Luft und Sauerstoff sogleich wieder in Indigblau unter Sauerstoffaufnahme übergeht.

Dieses Verhalten wird in der Färberei und zur Darstellung eines reinen Indigblaus benutzt.

Darstellung.

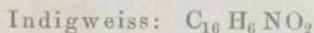
Man erhält das reine Indigblau durch vorsichtiges Erhitzen des rohen in einem passenden Sublimationsapparate, wobei es in kupferrothen Krystallen sublimirt. Leichter aber wird es auf nassem Wege dargestellt, indem man gepulverten Indigo mit einer Mischung von Traubenzucker, Alkohol und Natronlauge in einer verschliessbaren und vollkommen gefüllten Flasche bis zur Entfärbung stehen lässt.

Man giesst die gelbe, nur das Chromogen des Indigo's enthaltende Flüssigkeit klar ab, und lässt sie nun an der Luft stehen, wobei sich das Indigweiss allmählich wieder in Indigblau verwandelt, welches sich niederschlägt.

Im Organismus scheint nach innerlichem Gebrauche des Indigo's ein Theil desselben zu Chromogen reducirt und in den Harn übergeführt zu werden, da man beobachtet hat, dass in solchen Fällen der Harn nach einigem Stehen an der Luft blau wird und Indigblau fallen lässt. Man hat übrigens auch schon die Abscheidung von Indigblau aus dem Harn in Gestalt blauer Sedimente beobachtet, wo kein Indigo genossen worden war. Die Entstehung des Indigo's in solchen Fällen ist unaufgeklärt. Auch in der Kuhmilch hat man Indigblau an der Luft sich abscheiden gesehen. Dies würde sich aus einem Gehalte des Futters an Indigo liefernden Pflanzen erklären lassen.

Indigblau findet sich zuweilen im Harn nach Indiggenuss, aber auch ohne diesen.

und in der Kuhmilch.



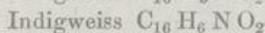
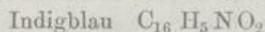
Man hat Grund anzunehmen, dass das Chromogen des Indigblaus, welches man durch die Behandlung des Letzteren mit reducirenden Agentien erhält (s. oben), identisch mit demjenigen ist, welches in den Indigo liefernden Pflanzen vorkommt.

Das Chromogen des Indigo ist

Das rein dargestellte Indigweiss ist weiss, krystallisirbar, geruch- und geschmacklos vollkommen neutral, unlöslich im Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Werden seine Lösungen der Luft ausgesetzt, so schlägt sich alsbald Indigblau nieder.

Indigweiss.

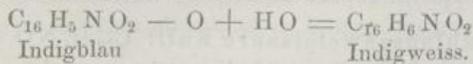
Vergleicht man die Formeln des Indigweisses und Indigblaus:



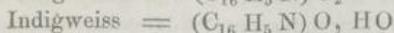
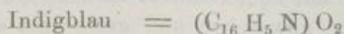
Ansichten über seine Constitution.

so ergibt sich, dass das Indigweiss nur 1 Aeq. H mehr enthält.

Man kann daher das Indigweiss als das Hydrür des Indigblaus betrachten, und sich seine Bildung aus Indigblau so denken, dass unter der Einwirkung reducirender Agentien bei Gegenwart von Wasser eine Zersetzung des Letzteren stattfindet, wobei sich der Wasserstoff desselben mit dem Indigblau zu Indigweiss vereinigt; — oder man kann das Indigblau als das Oxyd des Radicals Inden: $C_{16}H_5N$, — $(C_{16}H_5N)O_2$, auffassen, in welchem Falle dann der Vorgang des Uebergangs von Indigblau in Indigweiss durch Austritt von Sauerstoff unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser gedeutet werden müsste:



Es wäre dann:



d. h. das Hydrat eines niedrigeren Oxydes.

Seine Lösungen färben Gewebe dauernd blau.

Ist ein empfindliches Reagens auf Sauerstoff.
Darstellung.

Wird das Indigweiss in Lösungen mit organischen Geweben zusammengebracht, und das getränkte Gewebe dann der Luft ausgesetzt, färbt es sich in Folge der Bildung von Indigblau dauerhaft und ohne Anwendung eines Beizmittels blau (Blaufärben mittelst Indigoküpen s. unten).

Wegen seiner Eigenschaft, sich an der Luft blau zu färben, ist das Indigweiss ein empfindliches Reagens auf freien Sauerstoff.

Man erhält das Indigweiss nur schwierig rein. Man behandelt Wasser vertheilten Indigo mit Eisenvitriol und Aetzkalk, wobei das Indigblau in Indigweiss übergeht, und in der alkalischen Flüssigkeit sich mit gelber Farbe auflöst. Die Lösung bringt man mittelst eines Hebers in mit Kohlensäure gefüllte Flaschen, und versetzt sie mit kochender verdünnter Salzsäure, wodurch das Indigweiss in weisslichen Flocken gefällt wird, die sich allmählich in deutliche Krystallschuppen verwandeln. Man filtrirt sie bei Luftabschluss ab, und trocknet sie im luftleeren Raume.

Es wurde bereits weiter oben erwähnt, dass man das aus Indigblau durch reducirende Agentien erhaltene Indigweiss für das Chromogen des Indigo's überhaupt hält. Es scheint aber, dass Indigo sich aus verschiedenen Chromogenen bilden könne, denn man hat aus dem Waid (*Isatis tinctoria*) einen Stoff isolirt, der eine an der Luft unveränderliche gummiartige Masse darstellt (Indican), und der mit Säuren oder Fermenten behandelt, sich in Indigblau und einen zuckerähnlichen Stoff spaltet.

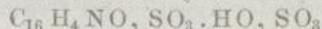
Indican.

Von den Verbindungen des Indigblaus sind die Indigoschwefelsäuren von praktischer Bedeutung.

Indigo-Schwefelsäuren.

Indigo-Schwefelsäuren. Indigblau löst sich, wie bereits oben erwähnt wurde, in concentrirter Schwefelsäure, namentlich aber leicht in Nordhäuser Vitriolöl mit schön blauer Farbe auf; dabei bilden sich, wie es scheint, mehrere sogenannte gepaarte Säuren, von denen aber nur zwei näher gekannt sind, nämlich:

Indigblau-Schwefelsäure (Cörolinschwefelsäure):



Indigblau-Schwefelsäure.

Blaue amorphe, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Masse, ähnlich wie das Indigblau selbst durch Reductionsmittel entfärbt, an der Luft aber wieder blau wird.

Die Säure scheint einbasisch zu sein, und verbindet sich mit Basen zu amorphen, kupferfarbenen, in Lösung blauen Salzen.

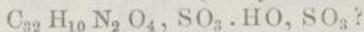
Indigblauschwefelsaures Kali

Das indigblauschwefelsaure Kali: $C_{16}H_4NO, SO_3 \cdot KO, SO_3$ erhält man durch Auflösen von Indigo in concentrirter Schwefelsäure und Sättigen der Lösung mit kohlenurem Kali in Gestalt eines schön blauen Niederschlags, der gewaschen und getrocknet ein schön blaues Pulver beim Zerreiben kupferglänzendes Pulver darstellt, welches löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol ist.

Das indigblauschwefelsaure Kali wird im Grossen bereitet und als Indigcarmin in den Handel gebracht.

Kommt als Indigcarmin in den Handel.

Phönizin-Schwefelsäure (Purpurschwefelsäure):



In Wasser und Alkohol leicht lösliches purpurfarbenes Pulver, welches sich bei sonstiger grosser Uebereinstimmung der Eigenschaften durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure von der Indigblauschwefelsäure unterscheidet.

Phönizin-Schwefelsäure.

Man erhält diese beiden Säuren und trennt sie von einander, indem man gepulvertes Indigblau mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, und die Flüssigkeit nach einigen Stunden mit Wasser verdünnt, wobei sich die Phönizin-Schwefelsäure als blaues Pulver abscheidet. Die gelöste bleibende Indigblau-Schwefelsäure schlägt man auf hineingelegte Wolle oder Flanell nieder, und entzieht sie diesen dadurch blau gefärbten Geweben durch verdünntes Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung versetzt man mit essigsauerm Bleioxyd, wodurch indigblauschwefelsaures Bleioxyd niederfällt, welches man mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und nun eine farblose Lösung der Säure erhält, die an der Luft blau wird, und beim Verdunsten die Indigblau-Schwefelsäure zurücklässt.

Darstellung und Trennung dieser beiden Säuren.

Eine Auflösung von Indigblau in concentrirter Schwefelsäure findet unter der Bezeichnung: Indigsolution in der analytischen Chemie zur Erkennung der Salpetersäure Anwendung.

Eine Auflösung von Indigo in Schwefelsäure dient zur Erkennung der Salpetersäure.

Gewinnung des Indigos. Man gewinnt den Indigo vorzugsweise aus Pflanzen der Gattung *Indigofera* (*Indigofera Anil* u. a.), indem man dieselben in einem Behälter mit Wasser übergiesst, und einige Zeit sich selbst überlässt. Sehr bald tritt bei mittlerer Temperatur eine Gährung ein, bei welcher sich Kohlensäure- und Wasserstoffgas entwickelt. Ist die Gährung beendet, so lässt man die gelbliche Flüssigkeit ab, und bringt sie durch Schlagen, Umrühren etc. mit Luft möglichst vollständig in Berührung, wobei sie sich mehr und mehr blau färbt, und einen blauen Niederschlag, den Indigo absetzt. Die Theorie des Vorganges ist unaufgeklärt; dass aber Gährung nicht unumgänglich nothwendig ist, ergibt sich aus der Gewinnungsweise des Indigo's auf Coromandel, wo man die getrockneten Blätter von *Indigofera Anil* bloss mit Wasser auszieht, Kalkwasser zufügt, und den sich bildenden Niederschlag sammelt, der an der Luft allmählich in Indigo übergeht.

Gewinnung des Indigos.

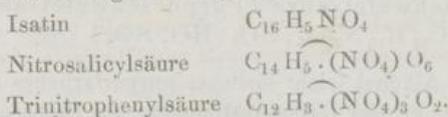
Wichtigere Zersetzungsproducte des Indigos.

Der Indigo liefert bei der Behandlung mit verschiedenen chemischen Agentien zahlreiche Derivate, die auf eine sehr nahe Beziehung

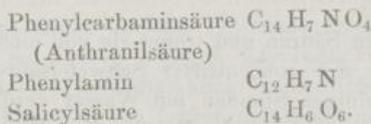
Zersetzungsproducte des Indigos.

desselben zur Salicyl- und Phenylreihe hinweisen, wie nachstehende Zusammenstellung erläutert:

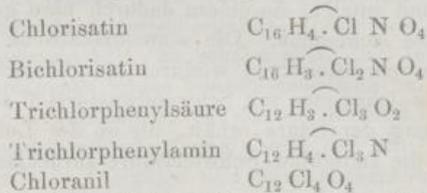
durch Salpetersäure, Durch Einwirkung von Salpetersäure entstehen aus dem Indigo:



durch Alkalien, Durch Einwirkung von Kali:



durch Chlor, Durch Einwirkung von Chlor:



und analoge Producte bei der Einwirkung von Brom.

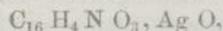
Von diesen Zersetzungsproducten wurden die der Salicyl- und Phenylreihe angehörigen am betreffenden Orte bereits besprochen, wir haben daher hier nur mehr das Isatin und seine Derivate ins Auge zu fassen.

Isatin: $C_{16} H_5 N O_4$.

Isatin. Diese Verbindung entsteht aus dem Indigo durch Behandlung desselben mit Salpetersäure oder Chromsäure. Nach dem Verschwinden der blauen Färbung krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit das Isatin aus.

Dasselbe bildet morgenrothe schön glänzende Prismen, die in kaltem Wasser wenig, leicht aber in kochendem, so wie in Alkohol und Aether löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt es, und sublimirt zum Theil unzersetzt.

Das Isatin vereinigt sich mit Silberoxyd zu der Verbindung:



welche carminrothe Krystalle darstellt. Von dem Isatin sind ebenfalls zahlreiche Derivate dargestellt. Mehrere dieser Verbindungen sind wichtige Stützen der Substitutionstheorie, keine derselben aber bietet ein praktisches Interesse dar.

Zersetzungsproducte des Isatin's Die wichtigeren Verwandlungen des Isatins, welche übrigens zum Theil mit denen des Indigo's selbst zusammenfallen, sind folgende:

Isa
I
seraufna

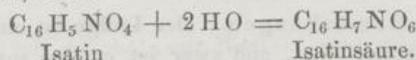
Be
Wasser
Mi
wirkung

Be
namentl
die Chl
Br
W
stoff i
so nimm
Is

Ch
isatyd
Du
unter A
Su
 $C_{32} H_{10}$
Du
wohle
Aminsä
Is
kochen
ter Am
mit An
Is
rothe H
A
durch

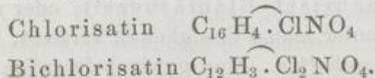
Isatin mit Kali gibt:

Isatinsäure: $C_{16}H_7NO_6$, eine Umwandlung, die einfach auf Wasseraufnahme beruht, denn: durch Kali,



Beim Erwärmen zerfällt die Isatinsäure in der That auch wieder in Wasser und Isatin.

Mit Kali destillirt, gibt das Isatin Phenylamin. Durch die Einwirkung von Chlor bilden sich: durch Chlor, Brom etc.,

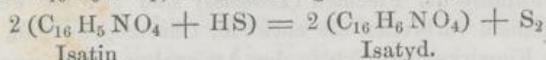


Beide verhalten sich dem Isatin ausserordentlich analog und geben, namentlich mit Kali behandelt, der Isatinsäure analoge Producte, nämlich die Chlor- und Bichlorisatinsäure.

Brom verhält sich ähnlich, und gibt parallelgehende Producte.

Wenn man Isatin mit Schwefelammonium, oder mit Wasserstoff *in statu nascenti* (Zink und verdünnte Schwefelsäure) zusammenbringt, so nimmt es 1 Aeq. H auf, und verwandelt sich in: durch Schwefelammonium,

Isatyd: $C_{16}H_6NO_4$, ein schmutzig weisses krystallinisches Pulver:



Chlorisatin und Bromisatin in gleicher Weise behandelt, liefern Chlorisatyd und Bromisatyd.

Durch Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung bildet sich unter Abscheidung von Schwefel: durch Schwefelwasserstoff,

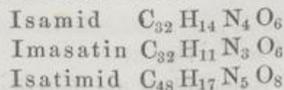
Sulfisatyd: $C_{16}H_6N_2O_2S_2$, welches durch Kali sich in Indin: $C_{22}H_{10}N_2O_4$, verwandelt.

Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Isatin entstehen mehrere wohlcharakterisirte Producte von dem Charakter der Amide oder der Aminsäuren. durch Ammoniak.

Isatinamid: $C_{16}H_6N_2O_2$, dunkelgelbe, in Wasser unlösliche, in kochendem Alkohol leicht lösliche Krystalle, die sich beim Erhitzen unter Ammoniakentwicklung zersetzen. Chlorisatin und Bromisatin geben mit Ammoniak analoge Verbindungen.

Isatinaminsäure: $C_{32}H_{13}N_3O_8$, dem Jodquecksilber ähnliche rothe Blättchen, die in Aether leicht löslich sind. Die Säure ist einbasisch.

Ausserdem entstehen unter gewissen Bedingungen aus dem Isatin durch Behandlung mit Ammoniak noch:



Endlich ist noch zu erwähnen, dass sich das Isatin selbst ebenso wie seine Substitutionsderivate, ähnlich den Aldehyden, mit zweifachschwefligsauren Alkalien zu krystallisirbaren Verbindungen vereinigen.

Praktische Bemerkungen.

Der Indigo ist eines der wichtigsten Färbematerialien, und zwar ist er eine sogenannte substantive Farbe, d. h. eine solche, die sich auf organische Gewebe ohne Anwendung eines Beizmittels dauernd fixirt.

Indigo-Färberei.

Man färbt mit Indigo auf zweierlei Weise: mittelst einer Auflösung des Indigo's in Schwefelsäure, die vorher hinreichend mit Wasser verdünnt sein muss (sächsisch-Blaufärberei), oder mittelst sogenannter Indigküpen, worunter man Flüssigkeiten versteht, die das Chromogen des Indigo's gelöst enthalten. Man gewinnt derartige Flüssigkeiten, wenn man Indigo durch Eisenvitriol und Kalk bei Gegenwart von Wasser auch wohl durch faulenden Harn, Auripigment (zweifach Schwefelarsen) nicht selten unter Zusatz von Waid zu Indigweiss reducirt, und dann die zu färbenden Zeuge mit der Lösung desselben tränkt. Bei Zutritt der Luft werden sie dann dauernd blau gefärbt.

Farbstoffe und Chromogene der Flechten.

Allgemeiner Charakter.

In der Familie der Flechten (*Lichenes*) sind gewisse Verbindungen ziemlich allgemein verbreitet, die entweder Chromogene sind, oder durch verschiedene Einwirkungen sich in der Art spalten, dass eines der Spaltungsproducte ein Chromogen ist. Viele derartige Verbindungen können als gepaarte Verbindungen eines und desselben Chromogens mit verschiedenen anderen Materien (meist Säuren) angesehen werden. Häufig endlich ist das durch Spaltung entstandene Chromogen selbst wieder eine gepaarte spaltungsfähige Verbindung, die in ein einfacheres Chromogen und eine Säure gespalten werden kann.

Die sogenannten Flechtensäuren sind solche gepaarte Chromogene: bei der Behandlung mit Alkalien, ja wohl auch schon durch blosses Kochen mit Alkohol oder Wasser, zerfallen sie in eine einfachere Säure und in einen zweiten Körper, der selbst wieder eine Säure, oder aber ein indifferenten Körper ist. Einer der gewöhnlichsten durch solche Spaltungen entstehenden Stoffe ist die unten zu erwähnende Orsellinsäure, die aber selbst wieder leicht in Orcin und Kohlensäure zerfällt. Orcin aber ist ein Chromogen, welches durch Ammoniak und Sauerstoff bei Gegenwart von Feuchtigkeit in ein rothes Pigment übergeht und wahrscheinlich in allen als Färbematerial dienenden Flechten in mehr oder weniger complicirter Paarung enthalten ist.

Die wichtigeren und allgemeiner verbreiteten dieser Flechtenstoffe sind folgende:

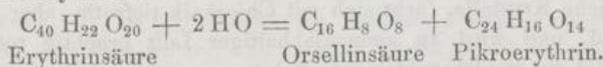
Erythrinsäure

Erythrinsäure: $C_{40}H_{22}O_{20}$.

Diese Säure ist ein Bestandtheil der *Rocella tinctoria*. Sie krystal-

löslich in feinen farblosen Nadeln, die in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, und sich an ammoniakhaltiger feuchter Luft röthen. Durch Chlorkalk wird sie ebenfalls blutroth gefärbt. Sie ist eine nur schwache Säure.

Beim Kochen mit Alkohol, mit Wasser, aber schneller noch beim Kochen mit Baryhydrat zerfällt die Erythrinsäure in Orsellinsäure und Pikroerythrin:



spaltet sich in Orsellinsäure und Pikroerythrin.

Die Orsellinsäure: $C_{16}H_8O_8$, eines der allgemeinsten Spaltungsproducte der Flechtenstoffe, krystallisirt in farblosen, bitter und zugleich sauer schmeckenden Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und sich durch Chlorkalk vorübergehend violett färben. An ammoniakhaltiger feuchter Luft färbt sich die Orsellinsäure tief roth.

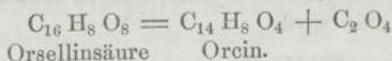
Orsellinsäure

Die Orsellinsäure ist einbasisch, und bildet wohlcharakterisirte Salze. Auch der Aethyläther derselben ist dargestellt, dessen Zusammen-

setzung typisch $\left. \begin{matrix} C_{16}H_7O_6 \\ C_4H_5 \end{matrix} \right\} O_2$ geschrieben werden müsste.

Diese Verbindung wurde früher Lecanoräther genannt.

Der trockenen Destillation unterworfen, oder längere Zeit mit Wasser gekocht, zerfällt die Orsellinsäure in Orcin und Kohlensäure:

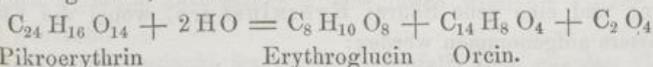


zerfällt in Orcin und Kohlensäure.

Das Pikroerythrin: $C_{24}H_{16}O_{14}$, stellt farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, sehr bitter schmeckende Krystalle dar, die sich ebenso wie die Erythrinsäure an ammoniakhaltiger Luft roth färben und durch Chlorkalk blutroth gefärbt werden. Das Pikroerythrin ist indifferent.

Pikroerythrin

Mit Wasser, oder schneller noch mit Aetzbaryt gekocht, zerfällt es in Erythroglucin, Orcin und Kohlensäure:

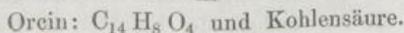
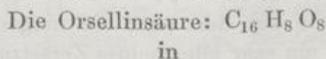
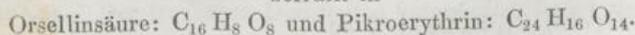
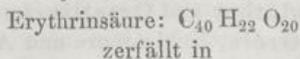


zerfällt in Erythroglucin, Orcin und Kohlensäure.

Erythroglucin: $C_8H_{10}O_8$, ist dem Mannit homolog, und bildet demantglänzende süßschmeckende Krystalle, die in Wasser und Wein-geist leicht löslich sind und beim Erhitzen sich mit einem Geruch nach verbranntem Zucker zersetzen. Gleich dem Mannit liefert das Erythroglucin mit Salpetersäure eine explosive Nitroverbindung.

Erythroglucin.

Die Spaltungen der Erythrinsäure erläutert nachstehendes Schema:



Cetrarsäure: $C_{36}H_{16}O_{16}$.

Cetrarsäure.

Diese Säure findet sich im isländischen Moose (*Cetraria islandica*). Sie stellt nadelförmige, feine glänzende, intensiv bitter schmeckende Krystalle dar, die in Wasser wenig, in heissem Alkohol dagegen leicht löslich sind. Mit Basen bildet sie Salze, von welchen die mit Alkali in Wasser löslich sind. In Ammoniak löst sich die Cetrarsäure in gelber Farbe, die an der Luft in Braun übergeht.

Chrysophansäure: $C_{40}H_{16}O_{12}$.

Chrysophansäure.

Die Chrysophansäure wurde in einer Flechte: *Parmelia parietalis* aber ausserdem auch in der Rhabarberwurzel: *Radix Rhei*, aufgefunden. Sie krystallisirt in glänzenden gelben Nadeln, die geschmacklos, und in Alkohol mit tiefrother Färbung löslich sind. Auch in Aether ist sie löslich. Beim Erhitzen sublimirt sie zum grossen Theil unzersetzt. Mit Alkalien bildet die Säure schön tiefrothe Lösungen. Die Salze werden aber beim Trocknen violett; sie werden schon durch Kohlensäure zersetzt. Concentrirte Salpetersäure führt die Chrysophansäure in einen rothen Körper über, der sich in Ammoniak mit prachtvoll violetter Farbe auflöst.

Die Chrysophansäure, innerlich genommen, wirkt ähnlich wie Rhabarber, und scheint auch in den Sennesblättern enthalten zu sein.

Farbstoff des Lackmus.

Lackmus.

So vielfach der Farbstoff, der unter dem Namen Lackmus (*Tinctoria nesol*, *Litmus*) in den Handel kommenden Farbaare, namentlich zur Bereitung der Lackmus-Reagenspapiere und der zu gleichen Zwecken dienenden Lackmustinctur angewendet wird, so wenig weiss man über die chemische Natur des Farbstoffes und den Vorgang seiner Erzeugung.

Der Lackmus wird aus mehreren Flechten, namentlich aber aus *Lecanora tartarea*, in ganz ähnlicher Weise wie die Orseille bereitet. Die Flechte wird gemahlen und mit ammoniakalischen Flüssigkeiten, wie z. B., der Verwesung überlassen. Man setzt hierauf Alaun, Pottasche und Kalk zu, und überlässt die Mischung sich selbst so lange, bis ein Maximum an Farbstoff erreicht ist. Man formt dann die Masse unter Zusatz von Sand und Kreide zu Würfeln, und bringt sie so in den Handel. Die Theorie des Vorgangs ist unaufgeklärt, doch weiss man, dass der eigentliche Farbstoff des Lackmus in freiem Zustande roth ist, und nur durch den Zusatz von Alkalien oder Kalk blau wird. Durch diese blaue Färbung, welche der Lackmusfarbstoff durch Alkalien annimmt, erweist sich derselbe von dem der Orseille wesentlich verschieden.

Der blaue wässerige Auszug des Lackmus: die Lackmustinctur, findet in der analytischen Chemie die bekannte Anwendung, die sich aus den oben angeführten Eigenschaften desselben erklärt.

Chlorophyll. Blattgrün.

Unter dieser Benennung versteht man den verbreitetsten Farbstoff des Pflanzenreichs, den grünen Farbstoff der Blätter und aller grünen Pflanzentheile überhaupt. Im Allgemeinen beobachtet man eine grüne Färbung nur an solchen Theilen der Pflanze, die dem Einflusse des Lichtes ausgesetzt sind. Es findet sich ferner das Chlorophyll immer innerhalb der Zellen in Gestalt der sogenannten Chlorophyllkörner, welche aber keineswegs aus reinem Farbstoff bestehen, sondern ein Gemenge verschiedener Stoffe darstellen. Ueberhaupt ist die Menge des Farbstoffs auch in den gesättigt grünen Theilen der Pflanzen ausserordentlich gering, so dass es schwer hält, eine nur einigermaassen erhebliche Menge desselben zu gewinnen. Dies ist auch der Grund, warum unsere Kenntnisse über diesen Farbstoff nur sehr unvollständig sind. Aether zieht aus den grünen Pflanzentheilen das Chlorophyll aus, allein gleichzeitig auch noch andere Stoffe. Zur weiteren Reinigung behandelt man den Rückstand der ätherischen Lösung mit Alkohol, worin sich das Chlorophyll mit grüner Farbe löst, während Wachs und andere Stoffe ungelöst bleiben, dampft wieder ab, löst in Salzsäure, fällt aus der salzsauren Lösung den Farbstoff durch Wasser, löst in Kalilauge und fällt durch Essigsäure.

So dargestellt ist das Chlorophyll eine dunkelgrüne, erdige, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien mit schön grüner Färbung lösliche Masse, die sich erst über 200° C. erhitzt, zersetzt.

Durch das Sonnenlicht werden seine Lösungen gelb gefärbt, ebenso wird seine salzsaure Lösung durch metallisches Zink verändert, nimmt man jedoch das metallische Zink heraus, und dampft die Lösung ab, so färbt sie sich wieder grün. Durch Salpetersäure wird das Chlorophyll ebenfalls entfärbt. Das Chlorophyll ist demnach eine sehr unbeständige Farbe. Seine Zusammensetzung ist noch nicht genau bekannt, doch soll es Stickstoff und Eisen enthalten.

b. Thierische Farbstoffe.

Von diesen reihen sich unmittelbar an die pflanzlichen Farbstoffe an, und werden auch technisch angewendet die folgenden:

Farbstoff der Cochenille.

Coccusroth, Carmin.

Dieser Farbstoff findet sich in der Cochenille: den Weibchen des auf verschiedenen Cactusarten nistenden Insects *Coccus Cacti*, aus der Familie der Aphidiä, welches ursprünglich in Mexico auf Cactus gezo-

Chloro-
phyll.

Coche-
nille.

gen wird, und der Malerei und Färberei den ausgezeichneten Scharlach und Carmin liefert.

Carmin-
säure.

Das gewöhnliche Coccusroth ist ein Gemenge mehrerer Körper, unter welchen als das eigentliche Pigment die Carminsäure: $C_{28}H_{14}O_6$ hervorzuheben ist. Dieselbe stellt eine purpurfarbene zerreibliche Masse dar, die ein sehr schön rothes Pulver gibt. Sie löst sich in Wasser und Alkohol, dagegen nur wenig in Aether; auch in Salz- und Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich. Beim Erhitzen wird sie zersetzt. Gewisse Metalloxydlösungen erzeugen in den Auflösungen der Carminsäure schön purpurrothe Niederschläge, namentlich gibt Alaun auf Zusatz von Ammoniak einen prachtvoll carminrothen Lack.

Darstel-
lung.

Salpetersäure erzeugt eine krystallisirbare Nitroverbindung: die Nitrococcussäure: $C_{16}H_{10}(NO_4)_4O_6$, welche gelbe rhombische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Prismen darstellt. Ihre Salze (sind zweibasisch) detoniren beim Erhitzen.

Die Darstellung der reinen Carminsäure ist sehr umständlich; im Wesentlichen besteht sie darin, dass man die wässrige Cochenilleabkochung mit Bleizucker fällt, den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt, von Neuem mit einer angesäuerten Bleizuckerlösung niederschlägt, und die Zerlegung mit Schwefelwasserstoff wiederholt.

Die so erhaltene Carminsäure verdampft man zur Trockene, löst sie in Alkohol, digerirt mit carminsaurem Bleioxyd, und vermischt mit Aether, um eine kleine Menge stickstoffhaltiger Substanzen zu fällen. Das Filtrat liefert die Carminsäure rein.

Die rothe
Dinte ist
eine Auf-
lösung
von Car-
min in
Ammo-
niak.

Die Cochenille dient zum Färben von Seide und Wolle in Scharlach und Ponceauroth, zur Bereitung des Carmins und Carminlackes, feiner Malerfarben, und zur Bereitung von Schminke. In Ammoniak gelöst gibt sie eine schön rothe Dinte.

Auch als Heilmittel, und zwar als harntreibendes, ist sie angewendet. Bei innerlichem Gebrauche scheint die Carminsäure unzersetzt in den Harn überzugehen.

K e r m e s .

Kermes.

Die Weibchen von *Coccus Ilicis* und *Coccus polonicus*, welche in Süd-europa von gewissen Eichen, unter anderen *Quercus coccifera* gesammelt werden, enthalten einen ähnlichen Farbstoff wie die Cochenille, der auch in gleicher Weise angewendet werden kann. In älterer Zeit hielt man diese Thierchen für pflanzliche Samen, und nannte sie *grana Kermes*. Möglicher Weise ist der Farbstoff identisch mit dem der Cochenille.

Lack-Lack- und Lac-dye.

Lack-
Lack,
Lack-dye.

Es sind dies in den Handel kommende Farbstoffe, die den obigen ähnlich sind, und ebenfalls von Coccusarten abstammen. Lack-Lack vor-

Coccus
zu bes
gewiss
wandt.

D
stoffe
physiol
komme
bestän
Blutfar
sehr w
E

D
nächst
Inhalt
das Bl
selben
auch d

D
und es
wir da
S
schwar
Alkohol
kohol

A
hinterl
oxyd.
als Sc

M
Weing
mit Sch
den un
es aus
Hämat
das Eis
Chlor
stört.

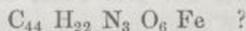
Coccus Lacca, der Lackschildlaus, die auch das Schellack, ein unten näher zu beschreibendes Harz liefert. Die Abstammung des Lack-dye ist ungewiss. Es wird mit Zinnsalz als Beize in der Scharlachfärberei angewandt.

Die nachstehenden den höheren Thierklassen eigenthümlichen Farbstoffe finden keinerlei technische Anwendung, und haben zunächst nur physiologisches Interesse. Sie sind stickstoffhaltig, gewöhnlich amorph, kommen theils in Lösung, theils aufgeschwemmt vor, und sind sehr wenig beständig. Ob alle, wie man vermuthet, durch eine Metamorphose des Blutfarbstoffs und aus diesem entstehen, ist noch nicht entschieden, doch sehr wahrscheinlich.

Es sind diese Farbstoffe nachstehende:

H ä m a t i n.

Blutfarbstoff, Blutroth.



Der rothe Farbstoff des Blutes der höheren Thiere findet sich zunächst nur in den Blutkörperchen, und zwar als wahrscheinlich flüssiger Inhalt derselben. Bei verschiedenen pathologischen Zuständen aber, wo das Blut eine Art Zersetzung erleidet, und gewisse Bestandtheile desselben aus den Gefäßen in die umliegenden Gewebe austreten, scheint auch das Hämatin als solches abgelagert werden zu können.

Die Darstellung eines löslichen Hämatins ist noch nicht gelungen, und es ist zweifelhaft, ob jene unlösliche Modification des Hämatins, die wir darzustellen vermögen, nicht auch sonst verändert ist.

So wie wir es darzustellen vermögen, stellt es ein bräunlich-schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Zuweilen aber nimmt kochender Alkohol einen Theil auf.

Auf dem Platinblech erhitzt, riecht es nach verbranntem Horn, und hinterläßt nach vollständigem Verbrennen der Kohle reines Eisenoxyd. Das im Hämatin enthaltene Eisen kann durch Schwefelalkalien als Schwefeleisen abgeschieden werden.

Mineralsäuren bilden mit dem Hämatin in Wasser unlösliche, in Weingeist aber lösliche Verbindungen, und es löst sich daher selbes in mit Schwefelsäure angesäuertem Weingeist auf. Auch in Alkalien, ätzen und kohlen-sauren, löst sich das Hämatin auf, und Säuren schlagen es aus seinen Lösungen nieder. Beim Kochen mit Alkalien wird das Hämatin zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure entzieht dem Hämatin das Eisen, während ein braunrother eisenfreier Stoff ungelöst bleibt. Auch Chlor entzieht ihm das Eisen, aber gleichzeitig wird der Farbstoff zerstört.

Hämatin.

Eigenschaften und Vorkommen des Blutroths

Wenn man das Hämatin mit schwefelsaurem Natron zusammenreibt, so löst sich das Hämatin grösstentheils im Wasser auf; wird dagegen eine Lösung von schwefelsaurem Natron mit frisch aus der Ader gelassenem Blute vermischt, so werden die Blutkörperchen filtrirbar, d. h. sie erhalten die Eigenschaft, sich unzersetzt auf einem Filter sammeln zu lassen, und es läuft nur wenig gefärbtes röthliches Serum durch. Von dieser Eigenschaft des Hämatins oder der Blutkörperchen zieht man bei der Darstellung desselben, und bei der Analyse des Blutes Nutzen.

Eisenoxydhydrat und Thonerde verbinden sich mit dem Hämatin zu in Wasser unlöslichen Verbindungen. Durch Kali aber kann dem Eisenoxydhydrat oder Eisenrost das Hämatin wieder entzogen werden. Es ist dies in gerichtlich-chemischer Beziehung ein sehr wichtiger Umstand.

Das Hämatin ist endlich ein ausgezeichneter Ozonüberträger (vgl. Thl. I, S. 315).

Darstellung.

Darstellung. Man erhält das Hämatin, so wie man es überhaupt darstellen kann, indem man frisch gelassenes Blut mit Glaubersalzlösung vermischt und filtrirt. Die auf dem Filter bleibenden Blutkörperchen werden ein paar Mal mit Wasser nachgewaschen, hierauf in Wasser gelöst, und die wässerige Lösung durch Kochen coagulirt, wobei sich Hämatin und Globulin als Coagulum ausscheiden. Man trocknet und pulvert das Coagulum, und zieht es mit schwefelsäurehaltigem Weingeist so lange aus, als sich derselbe noch färbt, und übersättigt das Filtrat mit Ammoniak; man filtrirt das abgeschiedene schwefelsaure Ammoniak ab und dampft das Filtrat im Wasserbade zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit Wasser, Alkohol und Aether extrahirt, nochmals in ammoniakhaltigem Weingeist gelöst, filtrirt, abgedampft, und mit Wasser ausgezogen, welches nun reines Hämatin zurücklässt.

H ä m a t o i d i n.

Hämatoidin.

Das Hämatoidin, dessen Natur noch immer nicht vollständig ermittelt ist, welches aber zum Blut- und Gallenfarbstoffe jedenfalls in naher Beziehung steht, wurde bis nun in dem Blutextravasate, welches in Folge geplatzter Graaf'scher Follikel bei der Menstruation oder Conception entsteht, in alten Gehirnextravasaten, Hautsugillationen und in Eiterhöhlen der Extremitäten aufgefunden.

Bis nun ist es nicht gelungen, das Hämatoidin in grösserer Menge und rein zu erhalten; unsere Kenntnisse dieses Körpers sind daher noch ziemlich unvollkommen, und beziehen sich meist auf sein Verhalten unter dem Mikroskop.

Das Hämatoidin erscheint unter dem Mikroskop unter der Gestalt amorpher Körnchen, Kugeln oder zackiger Massen, oder in wohlausgebildeten monoklinometrischen Krystallen. Dieselben sind stark lichtbrechend und durchsichtig, und von gelbrother bis rubinrother Farbe. In Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren und Al-

kalien ist das Hämatoidin unlöslich, löslich aber in Alkalien; in Mineralsäuren aber, wenn dieselben concentrirt sind, löst es sich ebenfalls auf, wobei die Farbe zuerst in Braunroth, dann in Grün, Blau und Rosa übergeht, und dann verschwindet. Eine Analyse des Hämatoidins ergab in 100 Thln.: Kohlenstoff 65,5, Wasserstoff 6,4, Stickstoff 10,5, Sauerstoff 17,6.

Gallenfarbstoff.

Wie der Name schon ergibt, findet sich der Gallenfarbstoff in der Galle des Menschen und der Thiere, ferner wengleich verändert, in den Darmcontentis, den festen Excrementen, und unter pathologischen Verhältnissen im Blute und anderen serösen Flüssigkeiten, in der Milch, dem Harn, Speichel und Schweiß, endlich in Gallensteinen. Bei höheren Graden von Gelbsucht imbibirt er sich sogar in die Gewebe, ja selbst in die Knorpel und Knochen.

Gallenfarbstoff.

Die chemische Natur des Gallenfarbstoffs ist noch sehr wenig aufgeklärt, und derselbe auch noch nicht rein dargestellt. Man hat drei Gallenfarbstoffe: Biliverdin (grün), Cholepyrrhin (braungrün) und Bilifulvin (gelbbraun) unterschieden, die aber nur Modificationen eines und desselben Grundstoffes zu sein scheinen. Dafür spricht, dass die Farbe einer und derselben Galle unter dem Einflusse der Luft sich verändert, und zwar in ähnlicher Weise, wie durch gewisse chemische Agentien, und dass z. B. durch Farbstoff gelbbraun gefärbter frisch gefällter Gallenblasenschleim zuweilen während des Trocknens an der Luft eine schön grüne Färbung annimmt. Auch der in frischer Galle enthaltene Farbstoff wird durch Säuren grün gefärbt. Ueber das allgemeine Verhalten des Gallenfarbstoffs fehlen übereinstimmende Angaben. Nicht nur unter dem Einflusse der Luft und chemischer Agentien scheint sich der Gallenfarbstoff zu verändern, sondern in der Galle selbst tritt er in verschiedenen Modificationen auf, wie die verschiedene Farbe der Galle beweist.

Biliverdin, Cholepyrrhin, Bilifulvin.

Die am häufigsten vorkommende Modification desselben, das Cholepyrrhin, zeigt gegen Salpetersäure ein eigenthümliches Verhalten, welches man zur Erkennung des Gallenfarbstoffs, namentlich im Harn benutzt. Salpetersäure färbt diese Modification zuerst grün, welches durch Blau und Violett in Roth, und dann in ein schmutziges Gelb übergeht.

Verhalten des Gallenfarbstoffes gegen Salpetersäure.

Durch Chlor und activen Sauerstoff wird der Gallenfarbstoff gebleicht.

Die Zusammensetzung der verschiedenen Modificationen des Gallenfarbstoffs ist noch nicht festgestellt, da man sie bisher noch nicht rein darstellen konnte, doch weiss man, dass sie stickstoffhaltig und reich an Kohlenstoff sind. Die Angabe, wonach der Gallenfarbstoff eisenhaltig wäre, bedarf der Bestätigung.

Harnfarbstoff.

Harnfarbstoff.

Im Harn findet sich ein rother Farbstoff, der mit dem des Blutes grosse Aehnlichkeit zeigt, und wie dieser eisenhaltig ist. Gewöhnlich begleitet er auch die harnsauren Sedimente. Gereinigt stellt er eine dunkelrothe Masse dar, die in Wasser nahezu unlöslich ist, sich aber in Alkohol und Aether mit prächtig rother Farbe löst. Auch dieser Farbstoff tritt in verschiedenen Modificationen auf, die aber noch nicht näher untersucht sind. Man erhält den rothen Farbstoff (Uroerythrin, Urohämatin), indem man grosse Mengen Harns zur Syrupconsistenz abdampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht, den alkoholischen Auszug mit Kalkmilch kocht, und den mit Wasser und Aether ausgewaschenen Niederschlag eine Verbindung des Farbstoffs mit Kalk, mit Salzsäure und Alkohol behandelt. Man fügt Aether zu, und behandelt mit viel Wasser, wobei sich der Aether, der den Farbstoff gelöst hat, als dunkelrothe Schicht abscheidet. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten den reinen Farbstoff. Zuweilen treten im frischen oder im faulenden Harn schön blaue Pigmente auf, die sich in Gestalt von Sedimenten abscheiden, oder auch wohl durch Säuren fällbar sind, und einen dem Indigo ähnlichen Kupferglanz zeigen, sich in Alkohol mit prächtig purpurblauer Farbe auflösen und sublimirbar sind. Man hat diese Farbstoffe Urokyanin, Cyanurin, Uroglaucin genannt. Häufig aber bestehen derartige blaue Farbstoffe aus wirklichem Indigo (s. oben).

Uroerythrin.

Urokyanin, Uroglaucin.

Schwarzes Pigment. Melanin.

Schwarzes Pigment.

Dieser schwarze Farbstoff findet sich als schwarzer dichter Ueberzug an der Innenfläche der Choroidea des Auges; ob das schwarze Pigment in melanotischen Geschwülsten, in den Lungen- und Bronchialdrüsen, in dem Malpighi'schen Schleimnetz der Neger, endlich jenes in der Dinte des Dintenfisches mit dem Pigmente der Choroidea identisch ist, wäre noch zu entscheiden, doch verhält es sich im Allgemeinen diesen ähnlich. Das Melanin ist eisenhaltig, und dieser Umstand, so wie seine Entwicklung spricht für die Entstehung aus Hämatin.

Das Melanin stellt ein schwarzes amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches in Wasser längere Zeit suspendirt bleibt, und selbes schwärzlich färbt. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Mineralsäuren und Essigsäure. An der Luft erhitzt, verbrennt es unter Hinterlassung einer eisenhaltigen Asche. Chlor entfärbt es nur schwierig und theilweise. Aetzende Alkalien lösen es nur zum Theil auf, durch concentrirte Salpetersäure wird es zersetzt.

Man erhält das Melanin möglichst rein, wenn man die Choroidea des Auges, nachdem die Retina entfernt ist, von der Sclerotica abzieht, in einen kleinen Lappen bindet, und das Melanin mechanisch auswäscht.

Das längere Zeit in Wasser suspendirte Pigment setzt sich endlich vollständig zu Boden, wird auf einem Filter gesammelt, und mit Alkohol und Aether erschöpft.

Zehnte Gruppe.

Aetherische Oele.

Der Begriff der ätherischen Oele ist kein rein chemischer, sondern ein mehr pharmaceutischer, indem unter der Bezeichnung ätherische Oele chemisch differente organische Verbindungen zusammengefasst werden, deren gemeinsames Band nur gewisse mehr äusserliche und zunächst physicalische allgemeine Charaktere sind. Diese allgemeinen Charaktere der ätherischen Oele sind folgende:

Die ätherischen Oele sind theils flüssig, theils fest, die Letzteren leicht schmelzbar, alle aber flüchtig, d. h. ohne Zersetzung destillirbar. Ihre Siedepunkte liegen im Allgemeinen ziemlich hoch und weit über jenem des Wassers; demungeachtet aber gehen sie, wenn sie mit Wasser erhitzt werden, mit den Wasserdämpfen über. Auf dieser Eigenschaft beruht eine Methode ihrer Gewinnung. Alle ätherischen Oele besitzen einen durchdringenden lange haftenden Geruch, der mehr oder weniger angenehm ist. Die Gerüche unserer Parfüms und Gewürze und wohl auch der Blumen sind von ihrer Gegenwart abhängig. Sie haben einen brennenden Geschmack, ein bedeutendes Lichtbrechungsvermögen, und machen, wenn sie flüssig sind, Papier und Zeuge vorübergehend durchscheinend. Von dieser Eigenschaft, von ihrer häufig öligen Consistenz, und von ihrer Flüchtigkeit leitet sich der Name flüchtige Oele ab (zum Unterschied von den fetten Oelen, mit denen sie aber sonst gar nichts gemein haben). Die meisten sind leichter als Wasser, darin gar nicht oder nur sehr wenig löslich, ertheilen aber selbem ihren Geruch und Geschmack; in Alkohol, Aether, Chloroform und fetten Oelen sind sie leicht löslich; sie sind ferner ein gutes Lösungsmittel für viele pflanzliche Stoffe.

Allgemeine Charaktere.

Alle ätherischen Oele sind brennbar, und brennen, meist schon ohne Docht, mit leuchtender russender Flamme. Frisch dargestellt, sind viele farblos, werden aber bald gelb, einige sind aber auch schon durch eine bestimmte Farbe ausgezeichnet. An der Luft nehmen sie Sauerstoff auf, und verdicken sich dabei, indem sie in Harze übergehen (verharzen), oder sie verwandeln sich durch Oxydation in krystallisirbare Säuren. Viele endlich sind ganz eminente Ozonträger.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach unterscheidet man zwischen

Chemische Zusammensetzung.

sauerstofffreien: Kohlenwasserstoffen, zwischen sauerstoffhaltigen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden, und zwischen schwefelhaltigen ätherischen Oelen. Viele davon sind ihrer chemischen Constitution nach noch ganz unbekannt, für andere dagegen sind Radicale nachgewiesen. Letztere lassen sich daher in das chemische System einreihen, sie gehören aber verschiedenen Klassen chemischer Verbindungen an. So sind einzelne ätherische Oele, deren Radicale bekannt sind, Aldehyde (Bittermandelöl, Zimmtöl, Cuminol, Rautenöl), andere Halbaldehyde (Spiräaöl), wieder andere zusammengesetzte Aether (Gaultheriaöl), Hydrüre (Cymol), oder auch wohl Sulfüre oder ähnliche Verbindungen (Knoblauchöl, Senföl). Es ist überdies wahrscheinlich, dass einzelne der sauerstoffhaltigen ätherischen Oele in die Klasse der Alkohole gehören. Diejenigen ätherischen Oele, deren Radicale bekannt sind, haben wir bereits bei diesen und im Systeme abgehandelt, wir haben es daher nur mehr mit jenen zu thun, über deren chemische Constitution bestimmte Ansichten nicht gewonnen sind.

Die natürlich vorkommenden ätherischen Oele sind meist Gemenge.

So wie die ätherischen Oele in der Natur vorkommen, sind sie übrigens keine reine chemischen Verbindungen, sondern Gemenge solcher, und zwar gewöhnlich eines sauerstofffreien und eines sauerstoffhaltigen Oeles. Zuweilen lassen sich diese Gemengtheile durch fractionirte Destillation trennen. Setzt man die ätherischen Oele einer niederen Temperatur aus, so scheidet sich oft ein fester krystallinischer Stoff aus. Man nennt die aus den Oelen durch Abkühlung sich ausscheidenden festen Gemengtheile Stearoptene, die flüssig bleibenden Eläoptene. Zuweilen haben die Stearoptene dieselbe Zusammensetzung wie die Eläoptene, in anderen Fällen aber zeigen sie verschiedene Zusammensetzung. Auch pflegt man wohl alle festen ätherischen Oele überhaupt Stearoptene zu nennen.

Stearoptene und Eläoptene.

Vorkommen und Bildung.

Vorkommen und Bildung. Eine grosse Anzahl, ja bei Weitem die meisten ätherischen Oele sind Producte des Lebensprocesses der Pflanzen, und finden sich in den verschiedensten Familien und Organen derselben. Doch sind gewisse Pflanzenfamilien, durch einen besonderen Reichthum an ätherischen Oelen ausgezeichnet, so namentlich die *Labiatae*, *Umbelliferae* und *Cruciferae*, welche Letztere vorzugsweise schwefelhaltige ätherische Oele liefern. Die aromatischen Pflanzen sind gewöhnlich um so reicher an ätherischem Oel, je heisser das Klima, und je sonniger der Standort. Im Thierreich finden sich die ätherischen Oele nur sehr spärlich (Ameisenöl, Ambraöl und andere wenige), einzelne aber entstammen sogar, wie das Steinöl, dem Mineralreiche.

Fermentole.

Eine gewisse Anzahl ätherischer Oele aber findet sich in der Natur überhaupt nicht fertig gebildet, sondern ist gewissermassen Kunstproduct. Einzelne ätherische Oele, wie das Bittermandelöl und Senföl, entstehen nämlich durch Gährungsprocesse; solche ätherische Oele hat man Fermentole genannt, während andere Producte der trockenen Destillation organischer Körper oder anderer chemischer Einwirkungen sind. Endlich

ist noch
Oele,
bar sind

Ge

der Gew

aromatis

Boden (

Mit den

auf mecl

Wasser

treffende

Bezeichn

macie A

Ein

fenden E

u. a. m.

Aet

kommen

den Pfla

erst dest

An

in der P

als Heil

aromatis

Elaeosac

mit Zuck

die Haup

Liqueur

sungsmi

ben sind

die mit f

Oelen.

Bei

nicht wo

mehr als

Gruppe

und hand

Hauptabt

I.

II.

III.

IV.

ist noch hervorzuheben, dass einige in der Natur vorkommende ätherische Oele, wie das Zimmtöl, Spiräaöl, Gaultheriaöl, auch künstlich darstellbar sind.

Gewinnung der ätherischen Oele. Die gewöhnlichste Methode der Gewinnung der ätherischen Oele des Pflanzenreichs besteht darin, die aromatischen Pflanzentheile mit Wasser aus Destillirblasen mit doppeltem Boden (um das Anbrennen zu verhindern) der Destillation zu unterwerfen. Mit den Wasserdämpfen gehen die ätherischen Oele über, und werden auf mechanische Weise von dem Wasser getrennt. Das mit übergehende Wasser ist etwas opalisirend, und zeigt Geruch und Geschmack des betreffenden ätherischen Oels. Diese Wässer finden unter der verwirrenden Bezeichnung „*Aquae destillatae*“, z. B. *Aq. destill. Valerianae*, in der Pharmacie Anwendung (*Aqua Laurocerasi*, *Amygdalar. amarar.*).

Gewinnung der ätherischen Oele.

Aquae destillatae.

Einige ätherische Oele werden durch blosses Auspressen der betreffenden Pflanzentheile gewonnen, so z. B. das *Ol. Cortic. Aurantor.*, *Citri.* u. a. m.

Ätherische Oele, die mit Harz und anderen Stoffen vermischt vorkommen, gewinnt man wohl auch auf die Weise, dass man die betreffenden Pflanzentheile mit Alkohol oder Aether auszieht, und die Auszüge erst destillirt.

Anwendung der ätherischen Oele. Die ätherischen Oele finden in der Pharmacie und Technik eine ausgedehnte Anwendung. Sie dienen als Heilmittel, als Geruchs- und Geschmacks corrigentia um Arzneien zu aromatisiren, namentlich in Form der sogenannten Oelzucker oder *Elaeosacchara*. Unter dieser Bezeichnung versteht man in der Pharmacie mit Zucker abgeriebene ätherische Oele. Die ätherischen Oele sind ferner die Hauptbestandtheile unserer Parfüms, und dienen zur Bereitung der Liqueure, Esprits und anderer aromatischer Getränke. Auch als Lösungsmittel finden einige Anwendung. Wegen des hohen Preises derselben sind sie Verfälschungen sehr ausgesetzt. Die gewöhnlichsten sind die mit fetten Oelen, mit Alkohol und mit anderen billigeren ätherischen Oelen.

Elaeosacchara.

Bei der ausserordentlich grossen Zahl der ätherischen Oele ist es nicht wohl möglich sie alle einzeln abzuhandeln, was überdies kaum mehr als eine Wiederholung des bereits im Allgemeinen über die ganze Gruppe Gesagten wäre. Wir bringen sie daher in Hauptabtheilungen, und handeln nur die wichtigsten Glieder derselben besonders ab. Diese Hauptabtheilungen sind folgende:

- I. Sauerstofffreie ätherische Oele.
- II. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.
- III. Schwefelhaltige ätherische Oele.
- IV. Ätherische Oele, welche durch trockene Destillation, andere chemische Einwirkungen und Gährungsprocesse erzeugt werden.

Eintheilung der ätherischen Oele.

I. Sauerstofffreie ätherische Oele.

Die sauerstofffreien ätherischen Oele sind grösstentheils flüssig, und haben meist ein geringeres specifisches Gewicht, einen niedrigeren Siedepunkt, und ein stärkeres Lichtbrechungsvermögen, wie die sauerstoffhaltigen. In Wasser sind sie im Allgemeinen noch weniger löslich als die sauerstoffhaltigen. An der Luft absorbiren sie meistens Sauerstoff, und gehen dadurch in sauerstoffhaltige Oele und Harze über. Durch Behandlung mit Salpetersäure liefern sie theils eigenthümliche Säuren, theils Glieder der homologen Säurereihe: $C_n H_n O_4$, theils Harze. Mit Jod zusammengebracht, liefern sie unter einer Art Verpuffung vielfach Substitutionsproducte.

Von den sauerstoffhaltigen Oelen, mit denen sie gewöhnlich gemengt vorkommen, trennt man sie zuweilen durch fractionirte Destillation, sicherer aber dadurch, dass man das Gemenge über Kali destillirt, wodurch das sauerstoffhaltige Oel in eine Säure übergeht, die vom Kali zurückgehalten wird, während das sauerstofffreie Oel unzersetzt überdestillirt.

1. Camphene. Terbene.

Camphene. Mit diesem Namen bezeichnet man eine Reihe sauerstofffreier ätherischer Oele, deren Zusammensetzung in der Formel: $C_{10} H_8$, ihren einfachsten Ausdruck findet. Die hierher gehörigen Kohlenwasserstoffe sind entweder isomer oder polymer. Einige davon bilden mit Wasser krystallisirbare Hydrate, und mit Chlorwasserstoffsäure theils feste und theils flüssige Verbindungen.

Terpentinöl, *Oleum Terebinthinae*: $C_{20} H_{16}$.

Terpentinöl. Man gewinnt dieses Oel durch Destillation des Terpentin (s. d. h. den Harzen) mit Wasser, und Rectification des mit den Wasserdämpfen übergehenden Oels über Kalk und Chlorcalcium.

Das Terpentinöl ist ein farbloses, durchsichtiges, stark lichtbrechendes Oel von eigenthümlichem unangenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Sein specif. Gewicht ist = 0,864 und sein Siedepunkt liegt bei $160^{\circ} C$. In Wasser löst es sich kaum auf, doch nimmt dieses seinen Geruch an, auch in wässrigem Alkohol ist es nur wenig löslich, leicht dagegen in absolutem Alkohol, in Aether, in fetten Oelen und in concentrirter Essigsäure. Das Terpentinöl ist ferner ein gutes Lösungsmittel für viele theils organische, theils anorganische Stoffe, so namentlich auch Schwefel und Phosphor. Das Terpentinöl ist ein ausgedehnter Ozonträger, und enthält namentlich, wenn es alt ist, so viel Ozon, dass alle für Letzteres charakteristischen Reactionen damit angestellt werden können. Wenn man es bei Winterkälte längere Zeit unter öfterm Umschütteln der Sonne aussetzt, nimmt es ebenfalls reichlich

Ozon
enthalt
von den
enthält
Da
Die
Te
Wasser
Terpent
flachen
farblose
Aether
Krystall
lieren.
bindung
Die
 $C_{20} H_{16}$
 $C_{20} H_{16}$
 $C_{20} H_{16}$
Lei
Menge
umkryst
bilden, u
Camph
löslich in
terworfe
sammens
polarisirt
polarisirt
und bald
Das bei
Bleibend
Verbindu
isomeres
Wer
leitet wir
Dur
nach der
verschied
Te
Basen kr
säure un
liefert die
v. Gorup

Ozon auf. Dass Korke, mittelst welchen Flaschen, die Terpentinöl enthalten, verstopft werden, an der Innenseite gebleicht erscheinen, rührt von dem Ozon her. Längere Zeit der Luft ausgesetzt, verharzt es und enthält dann zugleich Ameisensäure.

Das Terpentinöl verbindet sich mit Wasser in vier Verhältnissen.

Die Hydrate des Terpentinöls sind folgende:

Hydrate
des Ter-
pentinöls.

Terpin: $C_{20}H_{16}, 4HO$, bildet sich bei längerer Einwirkung von Wasser auf Terpentinöl, reichlicher und sicherer aber, wenn man 8 Thle. Terpentinöl, 2 Thle. Salpetersäure und 1 Thl. Alkohol mischt, und in flachen Gefässen an der Luft stehen lässt. Das Terpin stellt grosse, farblose, rhombische Krystalle dar, die in kochendem Wasser, Alkohol, Aether und fetten Oelen löslich sind. Die Krystalle enthalten noch 2 Aeq. Krystallwasser, welches sie schon unter $100^{\circ}C.$, indem sie schmelzen, verlieren. Mit Chlorwasserstoff gibt das Terpin eine krystallisirbare Verbindung.

Terpin.

Die Hydrate:

$C_{20}H_{16}, 3HO$)
 $C_{20}H_{16}, 2HO$) sind flüssig, und verbinden sich ebenfalls mit
 $C_{20}H_{16}, HO$ (Terpinol) Chlorwasserstoffsäure.

Leitet man in Terpentinöl salzsaures Gas, so wird eine bedeutende Menge davon absorhirt. Es scheiden sich Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt, farblose glänzende Nadeln von der Formel: $C_{20}H_{16}, HCl$ bilden, und salzsaures Terpentinöl, oder auch wohl künstlicher Camphor genannt wurden. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und liefern, mit Kalk der Destillation unterworfen, ein Oel, welches fast in allen Eigenschaften und in der Zusammensetzung mit dem Terpentinöl vollständig übereinstimmt, aber auf polarisirtes Licht ohne Einwirkung ist, während das Terpentinöl den polarisirten Lichtstrahl (je nach seiner Abstammung, bald nach rechts und bald nach links) ablenkt. Man hat dieses Oel Camphilen genannt. Das bei dem Einleiten des Chlorwasserstoffgases in Terpentinöl flüssig Bleibende enthält eine mit dem salzsauren Terpentinöl isomere flüssige Verbindung, welche mit Kalk destillirt, ebenfalls ein dem Terpentinöl isomeres Oel, das Terebilen, liefert.

Salzsaures
Terpentin-
öl.

Wenn Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Terpentinöl geleitet wird, so bildet sich eine Verbindung von der Formel: $C_{20}H_{16}, 2HCl$.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl erhält man, je nach der Modalität der Einwirkung und je nach der Stärke der Säure verschiedene Producte, nämlich:

Terebinsäure: $C_{14}H_{10}O_8$, in Alkohol und Aether lösliche, mit Basen krystallisirbare Salze gebende Säure. Nebenbei entstehen Oxalsäure und Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure. Beim Erhitzen liefert die Terebinsäure die der Buttersäure sehr ähnliche, bei $210^{\circ}C.$

Terebin-
säure.

siedende Pyroterebinsäure: $C_{12}H_{10}O_4$, die durch schmelzendes Kalihydrat in Buttersäure und Essigsäure zerfällt, sonach der Oelsäurereihe angehört.

Terebentilsäure.

Terebentilsäure: $C_{16}H_{10}O_4$, talgartige Masse von schwachem Bocksgeruch, bei $90^\circ C.$ schmelzend und bei $250^\circ C.$ destillirend; die Säure stellt sich in ihren Eigenschaften zwischen die Caprylsäure und die Toluylsäure, und bildet zum Theil krystallisirbare Salze.

Weitere, durch Salpetersäure aus dem Terpentinöl entstehende Säuren, die Terephtalsäure, Terebenzinsäure und Terechrysin säure sind noch unvollkommen bekannt, und es bedarf ihre Existenz bestätigender Untersuchungen.

Wird Terpentinöl in rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure gegossen, so findet augenblickliche Entzündung statt.

Durch die geregelte Einwirkung von Chlor auf Terpentinöl entstehen chlorhaltige Substitutionsproducte, die zähe, camphorartig riechende Flüssigkeiten darstellen.

Durch Schwefelsäure erleidet das Terpentinöl mehrere isomere Umwandlungen. Unter Anderem entsteht dabei das Colophen, welches auch bei der Destillation des Colophoniums erhalten wird.

Anwendungen des Terpentinöls.

Das Terpentinöl wird als Heilmittel innerlich, und in der Form seiner Dämpfe inhalirt angewendet. Innerlich wirkt es als Reizmittel besonders auf das Harnsystem, und ertheilt dem Harn einen veichenartigen Geruch. Ausgedehnter sind seine Anwendungen in der Technik. Es dient zur Bereitung der Harzfirnisse, als Verdünnungsmittel für Oelfarben und für andere Zwecke mehr. Ueber Kalk rectificirt und mit Weingeist vermischt, stellt es das sogenannte Camphin oder Camphen dar, welches in Lampen gebrannt wird.

Camphen-Lampen.

Zu den Camphenen gehören ausserdem noch folgende ätherische Oele

Citronenöl.

Citronenöl, *Ol. Cort. Citri*. Durch Auspressen der Citronenschalen gewonnen, von dem lieblichen Geruch der Citronen.

Bergamottöl.

Bergamottöl, *Ol. Bergamottae*. Durch Auspressen der Schalen der Bergamottcitrone (*Citrus media bergamotta*) gewonnen. Von lieblichem Geruch. Findet in der Parfümerie und Pharmacie vielfache Anwendung.

Pomeranzenöl.

Pomeranzenöl, *Ol. Cort. Aurantiorum*. Durch Auspressen der Orangenschalen dargestellt. Findet in der Pharmacie u. s. w. Anwendung.

Wachholderöl.

Wachholderöl, *Ol. Juniperi*. Durch Destillation der grünen Beeren mit Salzwasser erhalten.

Templinöl.

Templinöl, *Ol. Templini*. Aus den Zapfen der Weisstanne durch Destillation mit Wasser gewonnen und dem Terpentinöl sehr ähnlich.

Camphoröl, *Ol. Camphorae*. Der flüssige Theil des aus *Dryobalanops Camphora* ausfließenden Saftes. Camphoröl.

Copaivaöl. *Ol. Copaivae*. Durch Destillation des Copaivabalsams mit Wasser dargestellt. Copaivaöl.

Camphene sind ferner neben sauerstoffhaltigen Verbindungen enthalten in den ätherischen Oelen des Kümmels, der Petersilie, Fenchelsamen, Cubeben, Meisterwurz, Baldrianwurz, Gewürznelken, des schwarzen Pfeffers, Hopfens u. a. m.

2. Sauerstofffreie ätherische Oele von der Formel $C_n H_n$.

Wir zählen hierher zunächst nur zwei ätherische Oele, die zwar, sowie sie in der Natur vorkommen, Gemenge sind, aber einen nach obiger Formel zusammengesetzten sauerstofffreien Bestandtheil enthalten. Diese Oele sind folgende:

Rosenöl, *Oleum Rosarum*. Wird im Orient aus mehreren stark riechenden Rosen durch Destillation mit Wasser gewonnen. Es enthält einen sauerstofffreien Bestandtheil: das Rosenölstearopten, der sich in der Kälte und beim Vermischen mit Weingeist in Krystallen ausscheidet, bei $35^{\circ}C$. schmilzt, und bei $300^{\circ}C$. siedet, und die Formel $C_{16}H_{16}$ hat, — und einen sauerstoffhaltigen in der Kälte flüssig bleibenden (Elaopten), von dem der Geruch des Rosenöls herrührt. Rosenöl.

Steinöl, *Oleum Petrae*. Dieses Oel ist ein Beispiel eines im Mineralreiche vorkommenden ätherischen Oeles. Es quillt nämlich an mehreren Orten, am caspischen Meere bei Baku, in China, Italien, am Tegersee in Baiern gleichzeitig mit warmem oder kaltem Wasser aus der Erde hervor, und ist ein Product der trockenen Destillation analoger, allmählicher Zersetzungen untergegangener pflanzlicher Organismen, wofür zunächst der Umstand spricht, dass sich da, wo es der Erde entquillt, gewöhnlich Steinkohlenlager nachweisen lassen, oder bituminöse Schiefer vorfinden. Die reinste Sorte ist die persische (Bergnaphtha). Es ist dünnflüssig, von eigenthümlichem Geruch, leichter als Wasser, darin unlöslich, und ein Gemenge mehrerer zum Theil isomerer und durch ihre Siedepunkte sich unterscheidender Stoffe. Ein bei $90^{\circ}C$. destillirender Antheil hat die Formel $C_n H_n$. Das rectificirte Steinöl wendet man in den Laboratorien zum Aufbewahren des Kaliums, Natriums, Lithiums und ähnlicher Metalle an. Die im Handel vorkommenden Sorten sind häufig dunkelgefärbt und sehr unrein. Durch Destillation mancher Steinkohlensorten und bituminöser Schiefer kann man ähnliche Oele gewinnen. Steinöl.

II. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele unterscheiden sich im Allgemeinen von den sauerstofffreien durch ein höheres specifisches Gewicht, durch einen höheren Siedepunkt, und, wenn sie flüssig sind, durch ein schwächeres Lichtbrechungsvermögen. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur theils flüssig, theils fest. Die festen werden auch wohl Camphorarten genannt. Aus den flüssigen scheidet sich aber in der Kälte meist auch ein Stearopten ab. In Wasser und verdünntem Weingeist sind die sauerstoffhaltigen Oele leichter löslich als die sauerstofffreien. Durch Einwirkung schmelzender Alkalien werden sie häufig unter Aufnahme von Sauerstoff und Entwicklung von Wasserstoff in Säuren verwandelt.

1. Bei gewöhnlicher Temperatur flüssige sauerstoffhaltige ätherische Oele.

Dieselben sind, so wie sie gewonnen werden, meist Gemenge eines sauerstofffreien und eines sauerstoffhaltigen Oeles; bei der Destillation über Kali geht Ersteres gewöhnlich unverändert über, während Letzteres dadurch in eine Säure verwandelt, oder sonst verändert wird. Wir zählen diejenigen hierher gehörigen Oele auf, die in der Pharmacie, oder in der Technik Anwendung finden.

Zimmtöl. Zimmtöl, *Ol. Cinnamomi aeth.* Durch Destillation der Rinde von *Laurus Cinnamomum* und *Laurus Cassia* mit Wasser gewonnen. Hellgelb, von starkem Zimmtgeruch, schwerer als Wasser. Ausgezeichneter Ozonträger. Sein Hauptbestandtheil ist das Aldehyd der Zimmtsäure. (Vergl. S. 325.) Ausserdem enthält es einen Kohlenwasserstoff. Aus dem Cassiaöl scheidet sich zuweilen eine krystallinische Substanz ab.

Anisöl. Anisöl, *Ol. Anisi stellat.* Durch Destillation der Anissamen mit Wasser gewonnen. In niederer Temperatur scheidet sich daraus das Anisstearopten: $C_{20}H_{12}O_2$ aus, perlmutterglänzende bei $18^{\circ}C.$ schmelzende Blättchen, die bei $220^{\circ}C.$ sieden. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure geht es in anisylige und Anisylsäure über. (Vergl. S. 328).

Fenchelöl, Esdragonöl. Fenchelöl, *Ol. Foeniculi*, und Esdragonöl, *Ol. Artemisiae Dracunculæ*, durch Destillation des Fenchelsamens und der Blätter des Esdragons mit Wasser gewonnen, verhalten sich dem Anisöl analog, und enthalten dasselbe Stearopten wie Letzteres.

Römisch-Kümmelöl. Römisch-Kümmelöl, *Ol. Cumini Cymini*. Durch Destillation des Römisch-Kümmelsamens mit Wasser dargestellt. Seine Bestandtheile sind Cymol, vergl. S. 300, und Cuminol, das Aldehyd der Cuminsäure, S. 318.

Römisch-Kamillenöl, *Ol. Anthemis nobilis*. Aus den römischen Kamillen dargestellt. Dieses Oel besteht aus einem Gemenge eines sauerstoffhaltigen, und eines sauerstofffreien ätherischen Oeles. Wird es mit Kalihydrat erhitzt, so verwandelt sich das sauerstoffhaltige Oel in Angelikasäure, vergl. S. 275, während der Kohlenwasserstoff: $C_{20}H_{16}$, unverändert überdestillirt.

Römisch-Kamillenöl.

Mit weingeistiger Kalilösung destillirt, liefert der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Römisch-Kamillenöls Angelikasäure und Angelikaalkohol. Das Oel ist daher wahrscheinlich eine zusammengesetzte Aetherart.

Nelkenöl, *Ol. Caryophyllorum*. Dieses Oel ist in den Gewürznelken, den unentwickelten Blüten von *Caryophyllus aromaticus* enthalten, und wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. Das Oel ist ein Gemenge eines Camphens und eines sauerstoffhaltigen Oeles von schwach sauren Eigenschaften: $C_{20}H_{12}O_4$, welches daher auch Nelkensäure (Eugensäure) genannt wird. Die Nelkensäure ist ein farbloses, stark nach Gewürznelken riechendes Oel von 1,079 specif. Gewicht, welches bei 243° C. siedet, und zum Theil krystallisirbare Salze liefert. Man trennt sie von dem Camphen durch Destillation des Nelkenöls über Kali, und Zersetzung des rückständigen Kalisalzes durch eine Mineralsäure. Die Nelkensäure ist auch in den Früchten von *Myrtus Pimenta* und in der Rinde von *Canella alba* enthalten.

Nelkenöl.

Nelkensäure.

Thymianöl, *Ol. Thymi vulgar.* Das Thymianöl scheidet in der Kälte ein Stearopten von der Formel: $C_{20}H_{14}O_2$ ab, Thymol, welches dem Phenylalkohol homolog ist, nach Thymian riecht, bei 44° C. schmilzt, und bei 230° C. destillirt. Es liefert dem Phenylalkohol vollkommen analoge Zersetzungsproducte: eine der Pikrinsäure oder Trinitrophenylsäure vollkommen analoge Trinitrothymolsäure, und mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt, das dem Chinon entsprechende Thymon: $C_{24}H_{16}O_4$ (Thymoyl), welches durch Reductionsmittel in den Hydrochinonen analoge Producte übergeht. Auch eine der Sulfophenylsäure entsprechende Sulfothymolsäure ist dargestellt. Das Thymol gibt endlich auch mit Chlor Substitutionsproducte. Neben dem Thymol ist im Thymianöl ein Kohlenwasserstoff von der Formel der Camphene, das Thymenthen enthalten. Das Stearopten des Monardaöls scheint mit dem Thymol identisch zu sein.

Thymianöl enthält das dem Phenylalkohol homologe Thymol.

Trinitrothymolsäure.

Thymon.

Sulfothymolsäure.

Thymenthen.

Pfeffermünzöl, *Ol. Menthae piperit.* Dieses Oel scheidet in der Kälte ein Stearopten ab, den sogenannten Menthenecamphor: $C_{20}H_{20}O_2$, farblose Prismen von starkem Pfeffermünzgeruch, bei 34° C. schmelzend, bei 213° C. siedend. Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, liefert der Menthenecamphor Menthen: $C_{20}H_{18}$, einen leicht beweglichen, angenehm riechenden Kohlenwasserstoff.

Pfeffermünzöl.

Rautenöl, *Ol. Ruta.* Dieses Oel enthält das Aldehyd der Caprinsäure, vergl. S. 252.

Rautenöl.

- Spiräaöl. Spiräaöl, *Oleum Spiraeae*. Durch Destillation der Blüten der *Spiraea ulmaria* gewonnen, ist es ein Gemenge von salicyliger Säure, vergl. S. 447, und einem indifferenten Oel.
- Gaultheriaöl. Gaultheriaöl oder Wintergreenöl, *Oleum Gaultheriae*. Der Hauptbestandtheil dieses aus *Gaultheria procumbens* gewonnenen wohlriechenden Oeles ist Methylsalicylsäure, vergl. S. 446. Ausserdem enthält es einen Kohlenwasserstoff von der Formel der Camphene, das Gaultherilen: $C_{20}H_{16}$.
- Kümmelöl. Noch wenig studirt sind die nachstehenden sauerstoffhaltigen Oele: Kümmelöl, *Oleum Carvi*. Aus den Samen von *Carum Carvi*. Enthält neben einem sauerstofffreien Oele ein sauerstoffhaltiges, das Carvol, $C_{20}H_{14}O_2$, dem Thymol isomer.
- Kamillenöl. Kamillenöl, *Oleum Chamomillae*. Aus den Blumen von *Matricaria Chamomilla* dargestelltes Oel von blauer Farbe. Wird bei $0^{\circ}C$. dickflüssig.
- Pomeranzenblüthöl. Pomeranzenblüthöl, *Oleum Flor. Aurantiorum*. Aus den Blüten von *Citrus Aurantium*.
- Sadebaumöl. Sadebaumöl, *Oleum Sabinae*. Aus den Sadebaumspitzen (*Juniperus Sabina*).
- Majoranöl. Majoranöl, *Ol. Majoranae*. Aus *Origanum Majorana*.
- Lavendelöl. Lavendelöl, *Ol. Lavandulae*. Aus den Blüten von *Lavandula angustifolia*.
- Rosmarinöl. Rosmarinöl, *Ol. Rosmarini*. Aus dem Kraut von *Rosmarinus officinalis*.
- Salbeiöl. Salbeiöl, *Ol. Salviae*. Aus dem Kraut von *Salvia officinalis*.
- Krausemünzöl. Krausemünzöl, *Ol. Menthae crispae*. Aus dem Kraut von *Mentha crispae*.
- Kalmusöl. Kalmusöl, *Ol. Calami*. Aus der Wurzel von *Acorus Calamus*.
- Cajeputöl. Cajeputöl, *Ol. Cajeputi*. Aus den Blättern verschiedener Melaleucaarten.
- Wermuthöl. Wermuthöl, *Ol. Absinthii*. Aus dem Kraut von *Artemisia Absinthium*.
- Wurmsamenöl. Wurmsamenöl, *Ol. Cynae*. Aus dem Wurmsamen, *Semen Cynae* den verkümmerten Blüten von *Artemisia santonica*.
- Sassafrasöl. Sassafrasöl, *Ol. Sassafras*. Aus der Wurzel von *Laurus Sassafras*.
- Cascarillaöl. Cascarillaöl, *Ol. Cascarillae*. Aus der Rinde von *Croton Eleuteria*.
- Macisöl. Macisöl, *Ol. Macidis*. Aus den Muskatblüthen, dem Samenmantel von *Myristica moschata*.
- Asarumöl. Asarumöl, *Ol. Asari*. Aus der Wurzel von *Asarum europaeum*. Enthält ein flüssig bleibendes Oel und ein Stearopten, das Asaron.

Baldrianöl, *Ol. Valerianae*. Aus der Wurzel von *Valeriana* Baldrianöl.
officinalis

und noch viele andere, deren Namen aufzuzählen, da sie keine praktische Anwendung finden, überflüssig erscheint.

2. Camphorarten.

Gewöhnlicher Camphor, Japancamphor: $C_{20}H_{16}O_2$.

Dieses bei gewöhnlicher Temperatur feste ätherische Oel oder Stearopten ist in allen Theilen von *Laurus Camphora*, einem in China und Japan wachsenden Baume, namentlich reichlich aber in dessen Holze enthalten, und wird in Japan und China daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. Gewöhnlicher Camphor.

Der Camphor bildet farblose, durchscheinende, zähe Massen von durchdringendem und lange haftendem Geruch und brennendem Geschmack, doch kann er auch in wohlausgebildeten Krystallen gewonnen werden. Er ist leichter als Wasser, wenig löslich darin, geräth, auf Wasser geworfen, in rotirende Bewegung, und löst sich leicht in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Auch in concentrirter Essigsäure löst er sich auf. Der Camphor schmilzt erst bei $175^{\circ}C$. und siedet bei $205^{\circ}C$.; er verdunstet aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sein specifisches Gewicht wurde = 0,985 gefunden. Bei der Sublimation ebensowohl, wie beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösungen scheidet er sich in wohlausgebildeten, stark lichtbrechenden, glänzenden Krystallen aus. Wegen seiner Zähigkeit lässt sich der Camphor nur schwierig pulvern, leichter gelingt dies, wenn er mit etwas Alkohol abgerieben wird. Von pharmaceutischem Interesse ist es, dass die Löslichkeit des Quecksilbersublimats in Alkohol durch einen Zusatz von Camphor erhöht wird. Der Camphor ist sehr brennbar.

Eine alkoholische Auflösung des Camphors lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Der Camphor liefert einige interessante Umsetzungsproducte. Behandelt man ihn mit Salpetersäure, so geht er in

Camphorsäure: $C_{20}H_{14}O_6$, $2HO$ oder $C_{20}\overset{H}{\underset{H_2}{H_{14}}}\overset{O_4}{O_4}$,

über, die aus der Lösung beim Abdampfen in farblosen glänzenden Blättchen krystallisirt. Die Camphorsäure ist in warmem Wasser, in Alkohol und Aether löslich, schmeckt schwach sauer, ist geruchlos, schmilzt bei $70^{\circ}C$., und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Wasser und

Camphorsäureanhydrid: $C_{20}\overset{H}{\underset{H_2}{H_{14}}}\overset{O_4}{O_4}\}O_2$, das in langen glänzenden, bei $217^{\circ}C$. schmelzbaren Prismen sublimirt. Bei längerem Kochen mit Wasser geht das Anhydrid wieder in Camphorsäure über. Alkoholische Lösungen der Camphorsäure lenken den polarisirten Lichtstrahl nach

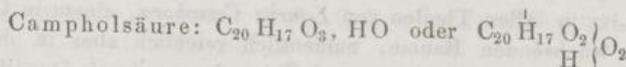
Umsetzungsproducte des Camphors.
Camphorsäure und Camphorsäureanhydrid.

rechts ab. Die Camphorsäure ist zweibasisch, und bildet zwei Reihen von Salzen, die aber noch wenig studirt sind. Sie krystallisiren zum Theil.

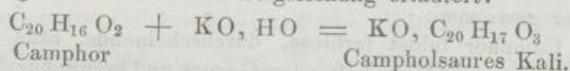
Auch sonstige Derivate der Camphorsäure sind dargestellt: der Aethyläther, die Aethyläthersäure, ein Amid, Imid und eine Aminsäure. In allen diesen Derivaten kann man das zweiatomige Radical Camphoryl $C_{20}H_{14}O_4$ annehmen.

Erhitzt man Camphor in zugeschmolzenen Glasröhren mit Kalihydrat, so geht er unter Aufnahme von Wasser in eine andere Säure über, die

Camphol-
säure.



deren Bildung nachstehende Formelgleichung erläutert:



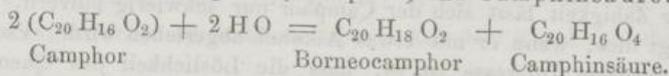
Aus dem Kalisalz durch eine stärkere Säure abgeschieden, stellt die Campholsäure weisse, nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether lösliche Krystalle dar, welche bei 80° C. schmelzen und bei 250° C. sublimiren. Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, liefert sie Camphorlen, einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{18}H_{16}$.

Campho-
len.

Die Campholsäure ist einbasisch, ihre Salze sind aber noch wenig studirt.

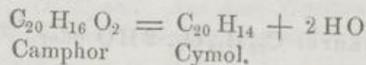
Der Cam-
phor kann
durch al-
koholische
Kalilö-
sung in
Borneo-
camphor
verwan-
delt wer-
den.

Mit einer alkoholischen Kalilösung erhitzt, verwandelt sich der Camphor in Borneocamphor (Camphol) und Camphinsäure:



Diese Umwandlung ist der Bildung des Benzalkohols aus Bittermandelöl (vergl. S. 295) analog. Den Borneocamphor werden wir weiter unten näher beschreiben, die Camphinsäure aber ist noch wenig bekannt.

Mit Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink erhitzt, geht der Camphor in Cymol und Wasser über:

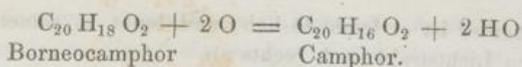


Von Chlor dagegen wird er nur schwierig angegriffen; behandelt man seine Auflösung in Phosphorchlorür mit Chlorgas, so entsteht ein chlorhaltiges Substitutionsproduct von der Formel: $C_{20}H_{10}Cl_6O_2$.

Künstliche
Darstel-
lung des
Camphors.

Man kann den Camphor auch künstlich darstellen.

Behandelt man nämlich Borneocamphor: $C_{20}H_{18}O_2$ mit Salpetersäure, so geht er unter Verlust von 2 H in gewöhnlichen Camphor über:



Diese Zersetzung ist dem Uebergange der Alkohole in Aldehyd durch Oxydationsmittel analog.

Optisch differente Modificationen des Camphors.

Das ätherische Oel der *Matricaria parthenium* liefert bei der Destillation zwischen 200° — 220° C. dem Camphor sehr ähnliche Krystalle, deren Lösung aber den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt. Behandelt man diese Krystalle mit Salpetersäure, so erhält man daraus eine mit der Camphorsäure vollkommen in allen Eigenschaften und in der Zusammensetzung übereinstimmende Säure, die sich davon nur allein dadurch unterscheiden lässt, dass ihre Lösung das polarisirte Licht um genau so viel nach links ablenkt, als die gewöhnliche Camphorsäure es nach rechts ablenkt. (Linkscamphorsäure).

Links drehender Camphor.

Linkscamphorsäure.

Vermischt man gleiche Aequivalente der Rechts- und Linkscamphorsäure, so erhält man eine optisch unwirksame Camphorsäure, die Paracamphorsäure. Das Verhältniss dieser drei Säuren ist daher dasselbe, wie das der Antiweinsäure, Weinsäure und Traubensäure.

Auch im Rosmarin, Lavendel und anderen Labiäten hat man Camphor gefunden, der aber optisch unwirksam ist. Gewisse ätherische Oele, wie *Oleum Salviae*, *Valerianae* und andere liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure Camphor.

Der Camphor ist ein vielfach angewandtes Heilmittel, und Bestandtheil mehrerer pharmaceutischer Präparate, wie des *Spiritus camphoratus*, *Oleum camphoratum*, *Acetum camphoratum*. Auch zur Abhaltung von Motten, Milben u. dergl. aus Pelzwerk und Kleidern findet er Anwendung.

Anwendung des Camphors.

Borneocamphor. Camphol: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$.

Diese Camphorart wird aus *Dryobalanops Camphora*, einem Baume Sumatra's und Borneo's gewonnen, in dessen Stammholze er sich in Krystallen abgelagert findet. Er lässt sich aber auch aus gewöhnlichem Camphor (s. oben), sowie aus Camphor- und Baldrianöl künstlich darstellen. In *Dryobalanops Camphora* ist der Borneocamphor von Camphoröl begleitet, welches in jungen Bäumen in grosser Menge enthalten zu sein scheint.

Borneocamphor

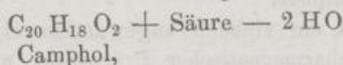
In seinem Aeusseren ist der Borneocamphor dem gewöhnlichen sehr ähnlich; wie dieser kommt er in farblosen, durchscheinenden, krystallinischen Massen in den Handel, die einen camphorartigen, durchdringenden, nur etwas pfefferartigen Geruch besitzen. Der Borneocamphor ist spröder als der gewöhnliche, schmilzt bei 198° und siedet bei 212° C. In

Alkohol und Aether ist er leicht löslich, und lenkt in seinen Lösungen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Der Borneocamphor ist ein einatomiger Alkohol.

Seinem Verhalten nach kann der Borneocamphor als ein einatomiger Alkohol betrachtet werden, dessen Aldehyd der gewöhnliche Camphor ist. Dafür sprechen folgende Thatsachen:

1. Der Borneocamphor hat die Formel $C_{20}H_{18}O_2$
der gewöhnliche Camphor $C_{20}H_{16}O_2$
enthält sonach 2 H weniger; das Verhältniss dieser beiden Formeln ist daher das eines Alkohols und eines Aldehyds.
2. Durch Behandlung mit Salpetersäure kann man den Borneocamphor in gewöhnlichen, unter Elimination von 2 H verwandeln, ein Vorgang, der der Bildung der Aldehyde vollkommen analog ist.
3. Unter Anwendung der Methoden, mittelst deren wir Aldehyde in Alkohole überführen, z. B. Bittermandelöl in Benzalkohol, können wir gewöhnlichen Camphor in Borneocamphor oder Camphol verwandeln.
4. Man hat Verbindungen des Borneocamphors mit Säuren: Salzsäure, Benzoësäure, Stearinsäure u. s. w. dargestellt, die den Charakter zusammengesetzter Aether zeigen, und sich unter Elimination der Elemente des Wassers bilden. Man erhält diese Verbindungen durch Erhitzen von Camphol mit den betreffenden Säuren auf 100° bis 200° C. in zugeschmolzenen Glasröhren. Ihre Bildung erfolgt durch Vereinigung eines Aequivalents Camphol mit einem Aequivalent Säure unter Elimination von 2 Aeq. Wasser:

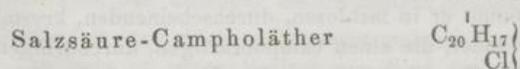
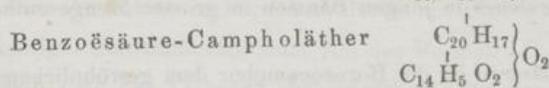
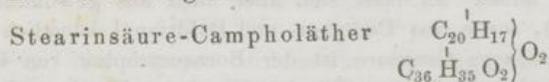


oder durch directe Addition des Säurehydrats zum Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$.

Aether des Camphols.

Die Aether des Camphols sind vollkommen neutral, farblos, leichter schmelzbar als das Camphol, zum Theil flüssig, und zum Theil krystallisirbar, leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Alkalien werden sie unter Regeneration der Säure und des Camphols zersetzt.

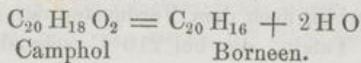
Die bis nun dargestellten Aether des Camphols sind:



5. Dem Camphol entspricht endlich eine eigenthümliche Säure: die

Camphinsäure, deren Formel, wenn die Analysen richtig sind, zur Formel des Camphols in dem Verhältniss steht, wie die der Essigsäure zu jener des Aethylalkohols.

Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, liefert der Borneocamphor den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ (Borneen):

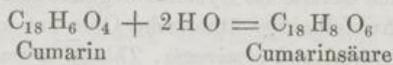


Cumarin $C_{18}H_6O_4$.

Dieses Stearopten findet sich in den Tonkabohnen: den Samen Cumarin. von *Dipterix odorata*, zum Theil in Krystallen abgelagert, — in den Blüten von *Melilotus* (*Trifolium Melilotus*), im Waldmeister (*Asperula odorata*), in *Anthoxantum odoratum*, *Angraecum fragrans*, und in den als Arom bei den Orientalen beliebten Fahamblättern (von einer Orchisart). Durch Alkohol wird es aus diesen Pflanzen ausgezogen.

Das Cumarin stellt farblose vierseitige, bei $50^{\circ}C$. schmelzende und bei $270^{\circ}C$. sublimirende Säulen dar, von stark aromatischem, im verdünnten Zustande an den des Waldmeisters erinnernden Geruch. Eine geringe Menge davon genügt, dem Weine den Geruch des Maitranks zu ertheilen.

Das Cumarin ist wenig löslich in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Auch in verdünnter Kalilauge ist es ohne Veränderung löslich, von concentrirter wird es beim Erhitzen in Cumarinsäure verwandelt:



die ihrerseits beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung in Salicylsäure übergeht.

Salpetersäure erzeugt eine Nitroverbindung: das Nitrocumarin.

Das Cumarin ist das Arom des Maiweins, und wird in der Form der Tonkabohnen auch zum Aromatisiren des Schnupftabacks angewendet.

Helenin $C_{42}H_{28}O_6$.

Ein in *Inula Helenium* vorkommendes und aus der Wurzel dieser Helenin. Pflanze durch Ausziehen mit Alkohol darstellbares Stearopten. Vierseitige Säulen von schwachem Geruch und Geschmack, bei $72^{\circ}C$. schmelzend, und bei $275^{\circ}C$. siedend.

Aehnliche Stearoptene sind auch aus dem Monardaöl und gewissen Anemonenarten gewonnen.

Cantharidin $C_{10}H_6O_4$.

Wenn wir diesen Körper zu den ätherischen Oelen stellen, so haben Canthari- wir dafür ausser seiner Flüchtigkeit kaum einen gewichtigeren Grund din anzuführen, als den, dass wir keinen mehr passenden Platz dafür wissen.

Das Cantharidin findet sich in verschiedenen Insecten der Gattung *Lytta*, insbesondere aber in den spanischen Fliegen oder *Canthariden* (*Meloë vesicatorius*), deren wirksamen, blasenziehenden Bestandtheil es darstellt.

Aus den Canthariden durch Weingeist oder Aether ausgezogen, krystallisirt das Cantharidin nach dem Verdunsten der Lösung in farb- und geruchlosen kleinen Tafeln, die bei 210° C. schmelzen, und in Nadeln sublimiren. In Wasser und kaltem Weingeist löst sich das Cantharidin nicht, wohl aber in kochendem Alkohol und in Aether. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist das Cantharidin ohne Zersetzung löslich, und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt. In Alkalien löst es sich ebenfalls auf. Innerlich wirkt es als heftiges Gift, bewirkt Magenentzündung, und wirkt ausserdem sehr reizend auf das Harn- und Geschlechtssystem; äusserlich, auf die Haut gebracht, zieht es Blasen. (Daher die Anwendung der Canthariden als *Emplastrum*, *Tinctura Cantharidum* etc. s. *Vesicans*).

ist der
wirksame
Bestand-
theil der
Canthari-
den.

III. Schwefelhaltige ätherische Oele.

Diese finden sich vorzugsweise in der Familie der Cruciferen. Alle oder doch die meisten, die man näher untersucht hat, scheinen das Radical Allyl zu enthalten. Die beststudirten davon, das Knoblauchöl und das Senföl, wurden bereits im Systeme abgehandelt. Vgl. S. 271 u. 481.

Aehnliche schwefelhaltige ätherische Oele hat man aus *Alliaria officinalis*, *Cochlearia officin.* und *armoracia*, *Thlaspi arvense*, *Raphanus raphanistrum*, *Iberis amara*, *Allium cepa*, *Asa foetida* (dem Schleimharze) dargestellt.

Sie alle riechen scharf, reizen zu Thränen, und wirken hautröthend oder auch wohl blasenziehend.

IV. Aetherische Oele, die durch Gährungsvorgänge oder chemische Einwirkungen aus gewissen Stoffen erst erzeugt werden.

Es gehört hieher vor Allem das Bittermandelöl, welches durch die Einwirkung des Emulsins auf Amygdalin durch einen Gährungsvorgang entsteht, vergl. S. 307, ferner das ätherische Senföl S. 484, aber auch noch mehrere andere, die aus gewissen geruchlosen Pflanzentheilen, besonders Blättern, durch nicht näher studirte Gährungsvorgänge erzeugt werden. Solche Oele können aus den Blättern von Eichen, *Enzian*, *Centaureum minus*, *Millefolium* u. a. m. erhalten werden. Zu ihrer Darstellung lässt man die Pflanzen bei mässiger Wärme mit Wasser längere Zeit in Berührung, destillirt dann, und cohobirt die Destillate wiederholt oder bringt sie mit neuen Portionen der gegohrenen Masse in Berührung

Ferment-
öle.

destillirt
sie hat
Lä
mit We
chen G
zugeset
auch we
zu erha
Du
Pflanzen
allgeme
davon s
Ma
Destilla
Stoffe n
Kali, u
durch C
So
und bra
sieden
und löst
Aether
In
amid: C
welches
durch K
übergeh
Bei
2 Aeq. S
Thiofu
Pulver m
Schwefe
C₁₈H₈O
Du
Das
Zuckers.
Ma
verdünnt

destillirt wieder und so fort. Man hat diese Oele Fermentöle genannt, sie haben einen theils angenehmen, theils widrigen Geruch.

Lässt man manche sonst wenig riechende Pflanzen in geringer Menge mit Wein oder Bier gähren, so ertheilen sie dem Getränke einen deutlichen Geruch, der oft sehr verschieden von dem schwachen Geruch der zugesetzten Pflanzen ist. So pflegt man am Rhein gewisse Rautenarten, auch wohl Salbei dem Most zuzusetzen, um einen bouquetreicheren Wein zu erhalten.

Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf verschiedene Pflanzen bilden sich ebenfalls mehrere den ätherischen Oelen in ihrem allgemeinen Verhalten sich anschliessende Körper. Die bestbekanntesten davon sind das Furfurol und das Fucusol.

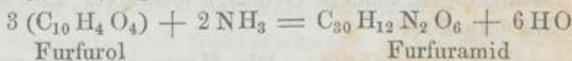
Aetherische Oele durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure erzeugt.

Furfurol $C_{10}H_4O_4$.

Man erhält das Furfurol (auch künstliches Ameisenöl genannt) durch Destillation von Mehl, Kleie, Sägespänen, Leinölkuchen und anderer Stoffe mehr mit verdünnter Schwefelsäure. Man sättigt das Destillat mit Kali, und rectificirt, wobei mit dem Wasser Oeltropfen übergehen, die durch Chlorcalcium entwässert werden.

So erhalten ist das Furfurol eine farblose, am Lichte sich bald gelb und braun färbende Flüssigkeit von 1,165 specif. Gewicht, bei $163^{\circ}C$. siedend. Das Furfurol riecht zimmtähnlich, färbt die Haut stark gelb, und löst sich schon in kaltem Wasser ziemlich reichlich, in Alkohol und Aether aber sehr leicht.

In Berührung mit Ammoniak verwandelt es sich sofort in Furfuramid: $C_{30}H_{12}N_2O_6$, vgl. S. 607,



Furfurol

Furfuramid

welches durch Salzsäure sich wieder in Furfurol und Ammoniak spaltet, durch Kochen mit Kali aber in die isomere Base Furfurin, vgl. S. 606, übergeht.

Bei der Behandlung mit Schwefelammonium nimmt das Furfurol 2 Aeq. Schwefel auf, unter Austritt von 2 Aeq. Sauerstoff, und geht in Thiofurfurol, $C_{10}H_4O_2S_2$, über, welches als weisses krystallinisches Pulver niederfällt. Der trockenen Destillation unterworfen, zerfällt es in Schwefelkohlenstoff, und in einen krystallisirbaren Körper von der Formel $C_{18}H_8O_4$.

Thiofurfurol.

Durch Salpetersäure wird das Furfurol in Oxalsäure verwandelt.

Das Furfurol bildet sich auch bei der trockenen Destillation des Zuckers.

Fucusol.

Man erhält dieses Oel bei der Destillation mehrerer Fucusarten mit verdünnter Schwefelsäure. Dasselbe ist dem Furfurol isomer, und ihm

Fucusol

überhaupt in seinem ganzen Verhalten sehr ähnlich. Es ist wenig beständig, und soll einen höheren Siedepunkt haben. Gegen Ammoniak verhält es sich dem Furfurol ebenfalls analog.

Unter den Producten der trockenen Destillation organischer Körper des Holzes, der Steinkohlen, treten ebenfalls Verbindungen von dem Charakter der ätherischen Oele auf, wir werden darauf in einer eigenen Gruppe zurückkommen.

Elfte Gruppe.

H a r z e.

Mit dem Namen Harze bezeichnet man gewisse organische Stoffe, welche zu den ätherischen Oelen insofern in sehr naher Beziehung stehen, als viele derselben nachweisbar aus den ätherischen Oelen durch Oxydation entstehen. In der That erleiden alle ätherischen Oele an der atmosphärischen Luft unter Sauerstoffaufnahme eine Veränderung, wobei sie sich verdicken, und endlich in Stoffe von dem Charakter der Harze übergehen. Auch kommen die meisten Harze in der Natur mit ätherischen Oelen gemengt vor. Doch ist es keineswegs für alle Harze erwiesen, dass sie aus ätherischen Oelen entstanden sind.

So wie die Harze in der Natur vorkommen, sind sie keine reinen chemische Verbindungen, sondern Gemenge mehrerer. Ihre allgemeinen Charaktere sind folgende:

Allgemeiner Charakter.

Allgemeiner Charakter. Die Harze sind bei gewöhnlicher Temperatur fest oder festweich, zuweilen farblos und durchscheinend, durchsichtig, meist aber gefärbt. Einige sind geruchlos, andere haben einen aromatischen Geruch, der von beigemengtem ätherischem Oele herührt. Die rohen Harze sind niemals krystallisirt, sondern amorph, von muschligem Bruch und gewöhnlich spröde. In vollkommenem gerinnigtem Zustande können aber einige auch krystallisirt erhalten werden. In der Wärme sind sie meist leicht schmelzbar, sie sind brennbar, brennen mit leuchtender russender Flamme und sind alle nichtflüchtig, d. h. können nicht ohne Zersetzung destillirt werden. In Wasser sind die Harze unlöslich, löslich aber in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen. Doch ist ihre Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln eine sehr verschiedene. Die Harze sind, wie dies aus der Physik bekannt ist, Nichtleiter der Elektrizität und werden beim Reiben positiv elektrisch.

Die Elementarbestandtheile der Harze sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, doch sind sie im Allgemeinen sauerstoffarm und kohlenstoffreich. Ihrem chemischen Charakter nach verhalten sie sich

schwache Säuren, ihre Auflösungen röthen häufig Lackmus, und treiben zuweilen beim Kochen aus kohlensauern Alkalien die Kohlensäure aus. In kaustischen Alkalien lösen sie sich auf, indem sie sich damit zu den sogenannten Harzseifen verbinden. Diese Lösungen schäumen in der That wie Seifenwasser und werden durch Säuren unter Abscheidung des Harzes zersetzt.

Jedes natürlich vorkommende Harz besteht, abgesehen von seinem etwaigen Gehalte an ätherischem Oel, aus mehreren Harzen, die jedoch gewöhnlich nur schwer vollständig getrennt werden können. Man pflegt die einzelnen Bestandtheile eines Harzgemenges durch die Buchstaben des griechischen Alphabets zu unterscheiden (Alpha-, Beta-, Gammaharz etc.). Im Allgemeinen sind unsere Kenntnisse über die Harze noch ziemlich mangelhaft, was bei dem Charakter derselben nicht Wunder nehmen kann.

Eintheilung der Harze. Man theilt die Harze gewöhnlich ein in: Hartharze, Weichharze oder Balsame, und Schleim- oder Gummiharze. Eintheilung der Harze.

Die Hartharze sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, hart und spröde, lassen sich leicht pulvern und enthalten wenig oder gar kein ätherisches Oel.

Die Weichharze oder Balsame sind weich, knetbar, zuweilen sogar halb flüssig (Balsam), sie stellen Auflösungen von Harzen in ätherischem Oel, oder Gemenge von ätherischem Oel und Harz dar. Bei dem Stehen an der Luft verändern sie sich dadurch, dass das ätherische Oel eine Oxydation erleidet. Sie werden dann mehr oder weniger hart, und können in eigentliche Hartharze übergehen.

Die Gummi- oder Schleimharze sind Gemenge von Pflanzenschleim, Harz und ätherischen Oelen, und werden durch Eintrocknen des freiwillig oder nach Einschnitten ausfließenden Milchsaftes verschiedener Pflanzen gewonnen. Mit Wasser zusammengerieben geben sie eine trübe milchige Flüssigkeit und lösen sich in Alkohol nur zum Theil. Sie finden namentlich in der Medicin Anwendung. Ihre pharmaceutische Bezeichnung ist *Gummi-Resinae*.

Vorkommen. Die Harze sind im Pflanzenreiche ausserordentlich verbreitet, und kaum eine Pflanze gibt es, die nicht Harze enthielte. Einige Pflanzenfamilien und Pflanzenorgane sind aber durch einen besonderen Reichthum an Harz ausgezeichnet. Die Harze werden meist gleichzeitig mit ätherischen Oelen in eigenen Behältern, den Harzgängen oder den Zellen überhaupt, abgeschieden, und schwitzen entweder zu gewissen Zeiten freiwillig aus, oder werden durch gemachte Einschnitte entleert. Auch im Thierreiche finden sich Körper, wengleich wenige, von dem Charakter der Harze, — und eine Reihe derselben, die fossilen Harze, wird gewöhnlich dem Mineralreiche zugezählt. Sie stammen Vorkommen.

aber wohl meist von Pflanzen her. Einige Harze sind aber reine Kunstproducte, wie z. B. die Aldehydharze, die Brandharze und einige andere.

Gewinnung.

Gewinnung und Reinigung der Harze. Einige Harze gewinnt man durch absichtliche Einschnitte in harzreiche Bäume, andere fließen als Balsame von selbst aus, und verdicken allmählich an der Luft; viele aber erhält man durch Auskochen der passend zerkleinerten Pflanzentheile mit Alkohol. Von beigemengten ätherischen Oelen trennt man die Harze durch Destillation mit Wasser, wobei das Oel mit dem Wasser übergeht; von Gummi und Schleim befreit man sie, indem man sie mit Alkohol behandelt, wobei erstere Stoffe ungelöst bleiben, während das Harz sich löst, welches dann aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt wird. Die Harze selbst versucht man gewöhnlich durch die Verschiedenheit ihrer Löslichkeitsverhältnisse in caustischen und kohlensauren Alkalien in kaltem und kochendem Alkohol und in Aether voneinander zu trennen.

Anwendung.

Anwendung. Die Harze finden eine sehr ausgedehnte Anwendung in der Medicin und Technik. In technischer Beziehung dienen sie namentlich zur Bereitung der Harzfirnisse: Auflösungen von Harzen in Alkohol (Weingeistfirnisse), Terpentinöl (Terpentinölfirnisse) und fetten trocknenden Oelen (fette Lackfirnisse), die auf zu firnisende Gegenstände aufgestrichen, alsbald zu einer harten glänzenden Decke eintrocknen. Auch zur Bereitung der Harzseifen, gewisser Kittes finden einige Anwendung, während andere als Farbstoffe benutzt werden.

Auf die Anwendung der Harze zur Erzeugung von Leuchtgas wurde bereits im 1sten Theile S. 305 hingewiesen. Wir werden, uns an obige Eintheilung haltend, von den Harzen nur die praktisch-wichtigeren beschreiben.

I. Balsame und Weichharze.

Terpentin.

Terpentin.

Mit diesem Namen bezeichnet man ein Gemenge von Terpentinöl und Harz, welches aus Einschnitten in die Rinde von Tannen, Fichten, Lerchen und anderen Pinusarten ausfließt. Von den im Handel vorkommenden Sorten ist der venetianische oder Lerchenbaumterpentin (*Terbinthina veneta*) der beste. Er stellt eine klare, durchsichtige, blassgelbe, zähe, klebrige Masse von balsamischem Geruch und scharf bitterem Geschmack dar, die in Weingeist vollkommen löslich ist, und an der Luft sich unter Verharzung des Oels mehr und mehr verdickt. Der gemeine Terpentin von Tannen und Fichten enthält nicht selten geringe Mengen von Ameisen- und Bernsteinsäure. Sonstige Terpentinarten sind: der ungarische (von *Pinus pumilio*), er liefert bei der Destillation mit Wasser das *Oleum templinum*, der Strassburger (aus *Pinus peccinata*) und der französische (aus *Pinus pinaster*).

Destillirt man Terpentin mit Wasser, so geht das Terpentinöl über, und es bleibt der sogenannte gekochte Terpentin (*Terebinthina cocta*) zurück, eine gelbliche leicht zerreibliche Masse von schwachem Geruch. Destillirt man den Terpentin ohne Zusatz von Wasser, so bleibt das Colophonium oder Geigenharz zurück, dessen Anwendungen bekannt sind. Das Colophonium ist gelblichbraun, durchscheinend, spröde, glänzend, und enthält drei Säuren von gleicher Zusammensetzung: eine in kaltem Alkohol lösliche amorphe Säure, die Pininsäure, eine kristallisirbare, farblose Blättchen darstellende, und aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten sich ausscheidende: die Sylvinsäure, die einbasisch ist, und mit den Alkalien in Wasser lösliche kristallisirbare Salze gibt, und endlich die Pimarsäure, die man im Galipot, dem im Handel vorkommenden Harze von *Pinus maritima*, aufgefunden hat. Alle drei Säuren haben die Formel: $C_{40}H_{30}O_4$. Das durch Umschmelzen gereinigte Fichtenharz heisst weisses Harz. Durch Wiederholung dieser Operation, wobei sich das Harz allmählich bräunt, erhält man das burgundische Pech (*Pis flava*, Schusterpech).

Pinin-,
Sylvin-
und Pi-
marsäure

Perubalsam. (*Balsamum peruvianum*.)

Dieser als Gewürz Anwendung findende Balsam stammt von *Myroxylon peruvianum*, einem Baume des südlichen Amerikas, und stellt eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit von stark aromatischem Geruche dar. Der Perubalsam enthält Zimmtsäure (S. 323), Zimmtsäure-Benzyläther (Cinnamein) und Harze, die nicht näher studirt sind. Zuweilen scheint der Perubalsam auch Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin, S. 323) zu enthalten. Im sogenannten weissen Perubalsam, einer aus Centralamerika stammenden Varietät, wurde ein kristallisirbarer Stoff: Myroxocarpin, $C_{48}H_{36}O_6$: aufgefunden, der durch Verdunsten des alkoholischen Auszuges erhalten wird.

Perubal-
sam.

Tolubalsam. (*Balsamum toluianum*.)

Dieser Balsam, von *Myrospermum toluiferum* stammend, ist in frischem Zustande hellgelb und dünnflüssig, wird aber mit der Zeit dunkler, und erhärtet zu einer festweichen Masse. Er besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, und gibt bei der Destillation mit Wasser geringe Mengen eines zu den Camphenen zählenden ätherischen Oels, Tolen: $C_{20}H_{16}$. Ausserdem enthält der Tolubalsam freie Zimmtsäure, und zwei Harze, von denen das eine leicht, das andere schwer in kaltem Alkohol löslich ist. Für sich destillirt liefert der Tolubalsam Toluol: $C_{14}H_8$ (vergl. S. 295).

Tolubal-
sam.

Storax. (*Balsamum Styracis*.)

Von *Liquidamber styraciflua* stammend. Braune, dickflüssige Masse Storax.

von starkem eigenthümlichem Geruch. Sie enthält Styrol (Cinnamyl-Verbindung, vergl. S. 326), Zimmtsäure-Zimmtäther, vergl. S. 323 (Styracine), freie Zimmtsäure und nicht näher studirte Harze. Dient zu Ofenlack, Räucherkerzchen u. dergl.

Copaivabalsam. (*Balsamum Copaivae.*)

Copaiva-
balsam.

Man gewinnt den Copaivabalsam durch Einschnitte aus mehreren in Brasilien wachsenden Copaiferaarten. Er stellt ein dem Terpentin ähnliches, hellgelbes, durchsichtiges Liquidum von dicklicher Consistenz, eigenthümlich balsamischem Geruch und bitterlich-scharfem kratzenden Geschmack dar, und ist ein Gemenge eines zu den Camphenazählenden ätherischen Oels, und zweier Harze, von denen eines krystallisirbar ist, und einen sauren Charakter besitzt: Copaivasäure: $C_{40}H_{30}O$. Zur Darstellung der Copaivasäure entfernt man aus dem Copaivabalsam das ätherische Oel durch Destillation mit Wasser, und zieht aus dem Rückstande die Säure durch Steinöl aus, worin das andere Harz unlöslich ist. Die Copaivasäure krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, langen Prismen, die in Alkohol, Aether, vielen Oelen und Ammoniak löslich sind.

Copaiva-
säure.

Der Copaivabalsam findet als Heilmittel in der Medicin Anwendung.

II. Hartharze.

Benzoëharz. (*Resina Benzoës.*)

Benzoë-
harz.

Wird auf Sumatra aus *Styrax Benzoïn* durch Einschnitte in Rinde und Holz des Baumes gewonnen, und stellt harzartig glänzende, spröde Massen von gelblichbrauner Farbe dar, welche weissliche durchscheinende Körner (sogenannte Mandeln) eingesprengt enthalten. Der Geruch ist sehr angenehm balsamisch. Neben einer geringen Menge eines ätherischen Oeles enthält das Benzoëharz Benzoësäure (daraus schon durch Sublimation darstellbar, S. 302) und drei verschiedene Harze (Alpha-, Beta- und Gammaharz).

Tinctura
benzoës.

Ein alkoholischer Auszug des Benzoëharzes ist unter dem Namen *Tinctura Benzoës* officinell.

Gummilack.

Gummi-
lack.

Dieses Harz fliesst aus mehreren ostindischen Feigenarten (*Ficus religiosa* und *indica*) auf den Stich eines Insectes: der Lackschildläuse (*Coccus Lacca*) aus, welches in die verletzte Stelle seine Eier legt. Es kommen verschiedene Sorten davon in den Handel. Noch auf den Zweigen sitzend heisst es im Handel Stocklack, davon abgelöst Körnerlack, und im gereinigten, geschmolzenen Zustande Schellack. Die

äusseren Eigenschaften dieser verschiedenen Sorten zeigen demgemäss Verschiedenheiten. Der Schellack bildet spröde, braune, durchscheinende Stücke, die in der Wärme leicht zu einer dicken Flüssigkeit schmelzen, und in Weingeist in allen Verhältnissen löslich sind; auch in Essig- und Salzsäure ist er löslich, aber unvollständig in Aether. In Alkalien ist er ebenfalls löslich, und durch Chlor wird er gebleicht. Der Gummilack ist ein Gemenge vieler Stoffe. Seine Hauptanwendung (als Schellack) ist die zur Siegelackfabrikation und zur Bereitung von Firnissen, Kitten und Polituren für Tischler. Feines Siegelack wird aus bestem Schellack, Terpentin, Perubalsam und einer anorganischen Farbe (Zinnober für Roth) bereitet.

C o p a l . .

Der Copal wird in Ost- und Westindien aus verschiedenen Hymenopitäenarten gewonnen. Er stellt ein im äusseren Ansehen dem Bernstein ähnliches, gelbliches bis bräunliches, durchsichtiges bis durchscheinendes Harz von grossem Glanze und muschligem Bruche dar, ist geschmack- und geruchlos, spröde und lässt sich leicht pulvern. Zuweilen schliesst er Insecten ein. In Alkohol ist er nur schwierig löslich, in Aether quillt er zuerst auf, und löst sich dann. Die aufgequollene Masse mischt sich mit heissem Alkohol (Copalfirniss). Die einzelnen Harze des Copals (es sind drei einigermassen isolirt) sind noch wenig studirt. Der Copal findet zu Firnissen (zum Lackiren) eine ausgedehnte Anwendung.

D a m m a r a h a r z .

Stammt von *Dammara australis*, einer Conifere Neu-Seelands. Weisse bis gelbe, dem Copal sehr ähnliche Masse, spröde, von glänzendem Bruch, und beim Schmelzen terpeninartigem Geruch. Enthält mindestens zwei Harze: die in heissem Weingeist lösliche Dammarsäure, weisse krystallinische Körner, und das darin unlösliche neutrale Dammaran. Wird zu Firnissen angewendet.

Aehnliche Hartharze sind:

Mastix, von *Pistacia Lentiscus*. Verbreitet beim Erhitzen einen aromatischen Geruch.

Olibanum (Weihrauch), von *Boswellia serrata*, einem Baume Abyssiniens. Auf Kohlen gestreut oder überhaupt erhitzt, einen balsamischen Geruch verbreitend.

Sandarac, von *Thuja articulata*. Aehnlich wie die obigen.

Elemiharz, von *Amyris elemifera*. Im frischen Zustande, da es ein zu den Camphenen gehörendes ätherisches Oel (Elemiöl) enthält, weich, wird aber an der Luft bald hart. Von balsamischem Geruch und Ge-

schmack. In heissem Alkohol löslich, beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus (Amyrin).

Anime.

Animeharz, von *Hymenaea Courbaril*. Dem obigen sehr ähnlich.

G u a j a k h a r z.

Guajakharz.

Dieses Harz stammt von *Guajacum officinale*, einem in Westindien gedeihenden Baume, und kommt in grossen, aussen blaugrünen, im Bruch braunen, glänzenden, spröden Massen in den Handel. Es hat einen schwachen aromatischen Geruch und einen scharfen brennenden Geschmack. Das Guajakharz charakterisirt sich unter Anderem dadurch, dass es sich durch oxydirende Agentien blau färbt. Seine alkoholische Lösung, die Guajaktinctur, wird durch Ozon, durch atmosphärische Luft unter der Einwirkung des Lichtes und der Elektricität, ferner durch Salpetersäure, Superoxyde, die Oxyde der edlen Metalle, durch Chlor, Brom und Jod, endlich auch durch gewisse organische Stoffe, z. B. frische Kartoffeln, gewisse Pilze u. a. m. blau.

Ausser verschiedenen Harzen hat man im Guajak die der Benzoesäure sehr ähnliche krystallisirbare Guajacylsäure: $C_{12}H_8O_6$, aufgefunden.

Der trockenen Destillation unterworfen liefert das Guajakharz neben Wasser:

Guajacin: $C_{10}H_8O_2$, ein bei $118^\circ C.$ siedendes, stark lichtbrechendes Oel von stark aromatischem betäubendem Geruch.

Guajacol: $C_{14}H_8O_4$, ein dem Kreosot ähnliches Oel von $210^\circ C.$ Siedepunkt, und

Pyroguajacin: $C_{38}H_{22}O_6$. Der Benzoesäure ähnliche, irisirende in Alkohol lösliche Blättchen, vollkommen indifferent, und durch Eisenchlorid grün gefärbt.

J a l a p p e n h a r z.

Jalappenharz.

Die im Handel vorkommenden Jalappenharze stammen von zwei verschiedenen Species amerikanischer Windenarten, nämlich *Convolvulus Schiedeanus* und *Convolvulus orizabensis*. Beide enthalten S. 544 näher beschriebene Glucoside. Die Jalappenharze finden wegen ihrer purgirenden Eigenschaften arzneiliche Anwendung.

Xanthorrhöharz.

Xanthorrhöharz, von *Xanthorrhoea hastilis*, ist wegen der bedeutenden Menge Trinitrophenylsäure, die es bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert, erwähnenswerth. Bei der trockenen Destillation liefert es Phenylalkohol.

Drachenblut.

Drachenblut, *Sanguis Draconis*, von *Daemonorops Draco* und anderen Palmarten. In Palmblätter gehüllte Stangen, oder in Palm

blätter gewickelte olivengrosse rundliche Massen von lebhaft rother Farbe. Mit rother Farbe in Alkohol löslich. Enthält etwas Benzoësäure, und gibt bei der Destillation Toluol. Findet als Färbematerial Anwendung.

Scammonium, aus *Convolvulus Scammonia*, zählt zu den Glucosiden. Wirkt stark purgirend.

Scammonium.

III. Schleimharze. (*Gummi-resinae*.)

Asa foetida.

Dieses von *Ferula Asa foetida* (Stinkasant) stammende Schleimharz stellt derbe unregelmässige röthliche Massen von widrigem lauchartigem Geruch dar. In der Kälte ist es spröde, in der Wärme zähe und klebrig. Es enthält ein schwefelhaltiges ätherisches Oel, wahrscheinlich eine Allylverbindung, von dem der Geruch des Harzes stammt, nicht näher studirtes Harz und Gummi. Die *Asa foetida* findet als Arzneimittel Anwendung.

Asa foetida.

Weitere Schleimharze sind:

Gummi Ammoniacum, von *Dorema Ammoniacum* (Persien und Armenien). Blassgelbliche, wachsartig glänzende Körner oder derbere Massen. In der Kälte spröde, in der Wärme weich. Von starkem und unangenehmem Geruch und bitterlich scharfem Geschmack.

Gummi Ammoniacum.

Gummi Euphorbium. Der eingetrocknete Milchsaft von *Euphorbia officinarum*. Schmutziggelbe Körner, wachsglänzend, von brennend scharfem Geschmack.

Gummi Euphorbium.

Gummi Galbanum, von *Galbanum officinale*, einer in Afrika gedeihenden Pflanze. Durchscheinende Körner, oder bräunlich gelbe, wachsartig glänzende Masse, weich, zähe und klebend, von starkem unangenehmem Geruch.

Gummi Galbanum.

Gummi Guttae, von *Stalagmitis cambogioides* und *Cambogia Gutta* (Ceylon). Der eingetrocknete Milchsaft dieser Pflanzen. Safrangelbe glänzende Kuchen, unregelmässige Stücke, oder Cylinder. Spröde, mit Wasser gelb abfärbend, von scharfem Geschmack. Lässt sich leicht zu einem schön gelben Pulver zerreiben, und ist in Alkohol und Ammoniak mit rother Farbe löslich. Findet als Malerfarbe und als Purgans Anwendung (giftig).

Gummi Guttae.

Gummi Myrrhae, von *Balsamodendron Myrrha*, einem in Arabien und Abyssinien wachsenden Baume. Gelb- bis rothbraune Stücke von balsamischem Geruch. Schmilzt in der Wärme. Besteht aus Harzen, Gummi und ätherischem Oel.

Gummi Myrrhae.

An die Schleimharze schliessen sich noch folgende Stoffe an:

K a u t s c h u k .

Federharz, *Gummi elasticum*.Kaut-
schuk.

Unter diesem Namen kommt der eingetrocknete Milchsaft mehrerer in Südamerika und Ostindien wachsender Pflanzen: *Siphonia elastica*, *Ficus elastica* und gewisser Urceola- und Antocarpusarten in den Handel. In dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, erhärtet der Saft, und verwandelt sich zuletzt in eine zähe elastische Masse. Gewöhnlich werden thönerne flaschenförmige Formen damit überzogen, und diese dann in der Sonne oder am Feuer getrocknet. Durch den Rauch wird die ursprüngliche weisse Masse geschwärzt. Reines Kautschuk dagegen ist farblos und durchsichtig. Das Kautschuk ist geruch- und geschmacklos, und wie auch dem Laien bekannt, von ausgezeichneter Elasticität. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 0,92 bis 0,96. In der Kälte ist es hart, in der Wärme aber wird es weich. Ueber 120° C. erhitzt, schmilzt es und bleibt dann Jahre lang weich; bei 200° C. fängt es an sich zu zersetzen und der trockenen Destillation unterworfen, liefert es mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe (Kautschuköl, ein Camphen). Entzündet brennt es mit leuchtender Flamme und starker Russbildung. Das Kautschuk klebt leicht aneinander, besonders an frischen Schnittflächen. Unter seinen physikalischen Eigenschaften ist noch hervorzuheben, dass es Nichtleiter der Elektrizität ist, und eine eigenthümliche Porosität für gewisse Flüssigkeiten besitzt.

In Wasser ist das Kautschuk vollkommen unlöslich, und ebenso in Alkohol; in Aether und Steinöl quillt es auf, und löst sich zum Theil. Die besten Lösungsmittel dafür sind: Terpentinöl, Steinkohlentheeröl, Kautschuköl, Chloroform und Benzol. Von Alkalien und von Chlor wird es nicht angegriffen, wohl aber von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure.

Das Kautschuk enthält keinen Sauerstoff und seine Zusammensetzung soll der Formel $C_8 H_7$ entsprechen. Man erhält das Kautschuk rein, wenn man seine Auflösung in Chloroform durch Alkohol fällt.

Vulkani-
sirtes
Kaut-
schuk.

Unter vulkanisirtem Kautschuk versteht man Kautschuk, welches mit geschmolzenem Schwefel, oder auch wohl mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff oder Chlorschwefel behandelt ist. Solcher Kautschuk enthält etwa 10 Proc. Schwefel, ist in Chloroform und Terpentinöl unlöslich, behält bei jeder Temperatur seine Elasticität bei, gewinnt überhaupt an Elasticität, und erweicht in der Wärme weniger leicht.

Der Milchsaft, aus welchem das Kautschuk gewonnen wird, wird auch als solcher in den Handel gebracht. Man gewinnt daraus Kautschuk, indem man den Saft mit Wasser verdünnt, wobei sich das Kautschuk an der Oberfläche abscheidet. Durch Waschen mit Wasser wird es weiter gereinigt, und schliesslich auf porösen Unterlagen getrocknet.

Die Anwendungen des Kautschuks sind bekannt. Es dient zum Wegwischen der Bleistiftstriche, zu Schuhen, wasserdichten Zeugen (Makintosh), zu Röhren, um luftdichten Verschluss bei chemischen Apparaten zu erzielen, zu Gasleitungsröhren, zu Ueberzügen für Telegraphendrähte, in der Chirurgie zu Sonden und Cathetern, zu Kitten für Glas (15 Gran Kautschuk in 4 Loth Chloroform gelöst und mit $2\frac{1}{2}$ Loth Mastix versetzt) und zu ähnlichen Zwecken mehr.

Anwendungen
des Kaut-
schuks.

G u t t a - P e r c h a .

Dieser dem Kautschuk sehr ähnliche Stoff wird aus dem Milchsaft eines in Ostindien wachsenden Baumes, der *Isonandra Percha*, aus der Familie der Sapoteen, in ganz ähnlicher Weise wie das Kautschuk gewonnen. Sie besitzt eine braune Farbe, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, und kaum elastisch, wird aber bei der Temperatur des kochenden Wassers weich, biegsam, elastisch und ist dann leicht zu formen. Gutta-Percha löst sich in denselben Lösungsmitteln auf wie das Kautschuk, und wird daraus durch Alkohol und Aether gefällt. Sie wird von Flusssäure nicht angegriffen, und deshalb werden Gefässe von Gutta-Percha zur Aufbewahrung wässriger Flusssäure angewendet. Sie enthält verschiedene Harze, darunter ein krystallisirbares, und kommt in ihrer Zusammensetzung dem Kautschuk nahe. Bei der trockenen Destillation gibt sie ähnliche Producte wie dieses. Die Gutta-Percha lässt sich endlich ebenso wie das Kautschuk vulkanisiren, und findet ähnliche Anwendungen wie dieses. Unter Anderem dient sie auch zum Abformen von Holzschnitten.

Gutta-
Percha.

I V . F o s s i l e H a r z e .

Bernstein, *Succinum*.

Der Bernstein ist ein fossiles Harz vorweltlicher Pinienarten, und findet sich am häufigsten im Sande und angeschwemmten Lande an der preussischen Ostseeküste, wo er durch die Fluthen ausgespült, und dann auf der See gefischt, oder auch wohl am Lande gesammelt wird. Er findet sich aber ausserdem ziemlich häufig in Braunkohlenlagern als Begleiter bituminösen Holzes, seltener in Kiesel- und Thonlagern. Häufig hält er Insecten eingeschlossen, von welchen kein einziges unter den jetzt lebenden angetroffen wird, doch sind sie denen ähnlich, die jetzt noch auf Nadelhölzern nisten.

Bernstein.

Der Bernstein ist hart, spröde, glasglänzend, durchscheinend bis durchsichtig, blassgelb, auch wohl weiss, geschmak- und geruchlos, verbreitet aber beim Schmelzen einen aromatischen Geruch. Beim Reiben wird er stark elektrisch. Er ist schwerer als Wasser (specif. Gew. 1.065), unlöslich darin, in Alkohol, Aether, den ätherischen und fetten Oelen da-

gegen theilweise löslich. Wird er dagegen geschmolzen, so löst er sich dann in Alkohol und Terpentinöl leicht auf. Der in den Lösungsmitteln unlösliche Theil des Bernsteins wird *Bernsteinbitumen* genannt. Bei der trockenen Destillation liefert er Bernsteinsäure, Bernsteinöl, *Oleum Succini* (officinell), ein Gemenge verschiedener Oele von unangenehm brenzlichem Geruch, Wasser, brennbare Gase, während das sogenannte Bernsteinbitumen zurückbleibt. Mit Salpetersäure behandelt, gibt der Bernstein ein moschusartig riechendes Product (künstlicher Moschus), viel Bernstein, und wie es scheint auch Camphor (Japancamphor). Auch beim Erhitzen mit Kalilauge scheint Camphor erzeugt zu werden.

Der Bernstein wird zu Schmucksachen gedreht (die grösseren und reineren Stücke), er dient aber ausserdem zur Bereitung des officinellen *Oleum Succini*, zur Bereitung der Bernsteinsäure (wenig mehr) und zu Firnissen.

Asphalt und Bitumen.

Mit diesen Namen bezeichnet man eine Reihe bald fester, bald theerartig zäher, schwarzer oder brauner harzartiger Stoffe, die beim Erwärmen leicht schmelzen, in Alkohol nur zum Theil auflöslich sind, und angezündet mit leuchtender russender Flamme brennen. Sie bestehen wie die gewöhnlichen Harze aus Gemengen verschiedener Harze und ätherischer Oele. Sie sind im Mineralreiche sehr verbreitet, und finden sich vorzugsweise in der Nähe von Steinkohlenlagern, Erzgängen, auf Seen u. dgl.

Der eigentliche Asphalt (Erdpech, Judenpech), wohl das Harz des Steinöls, bildet pechschwarze fettglänzende, derbe Massen von muschligem Bruch, die bei der Hitze des kochenden Wassers schmelzen und einen eigenthümlichen Geruch zeigen. In Terpentin- und Steinöl ist er leicht löslich. Bei der trockenen Destillation gibt er wie alle in diese Klasse gehörigen Körper flüchtige Oele (theils nach der Formel: C_6H_6 theils nach jener der Camphene zusammengesetzt).

Er findet sich zuweilen auf Seen, auf dem todtten Meere schwimmend, auf dem Erdpechsee auf Trinidad, im Steinsalz in der Nähe des caspischen Meeres, hauptsächlich verbreitet aber in der Nähe von Kohlenlagern.

Der sogenannte Asphaltmastix, der in der Technik angewandt wird (zur Pflasterung, zu wasserdichten Ueberzügen oder Bodenlagen, um die Feuchtigkeit von Gebäuden abzuhalten), wird durch Zusammenschmelzen von gemahlenem Asphalt mit dem sogenannten Mineraltheer, einer an ätherischem Oel reicheren Asphaltsorte, bereitet.

Durch Erhitzen des in Gasfabriken abfallenden Theers bis zur Verflüchtigung der sogenannten Brandöle, flüchtiger Oele, erhält man den künstlichen Asphalt.

Andere, in Torflagern, Lagern von bituminösem Thonschiefer, Steinkohlenlagern, in fossilem Holze vorkommende, zum Theil krystallisirbare fossile Harze sind:

*Oleum
Succini.*

Anwen-
dung.

Asphalt
und Bitu-
men.

Asphalt-
mastix.

Ozokerit. Findet sich in 80 bis 100 Pfund schweren Massen in der Moldau unter bituminösem Thonschiefer, in den Steinkohlenlagern von Newcastle u. s. w. Gewöhnlich braun gefärbt, und von theilweise faseriger Textur. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: C_2H_2 . Aehnliche Harze sind der Scleretinit und Middletonit in Steinkohlenlagern. Ozokerit.

Scheererit. In einem Braunkohlenlager bei Zürich aufgefunden. Farblose, geruch- und geschmacklose, bei $114^{\circ}C$. schmelzende, in Aether lösliche Krystallblättchen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: C_2H_2 . Scheererit.

Fichtelit. In fossilem Fichtenholz (*Pinus sylvestris*) bei Redwitz im Fichtelgebirge. Prismatische, perlmutterglänzende, zuweilen gelblich gefärbte Blättchen, die bei $46^{\circ}C$. schmelzen. Unter theilweiser Zersetzung sublimirbar. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: C_8H_7 . In Aether löslich. Fichtelit.

Hartit. In fossilem Holze der Braunkohlenformation bei Gloggnitz in Oesterreich. Klinorhombische tafelförmige Krystalle von Wachsglanz, bei $74^{\circ}C$. schmelzend, und in Aether löslich. Seine Zusammensetzung soll der Formel: C_6H_5 entsprechen. Hartit.

Idrialit. Kommt mit Zinnober gemengt in den Schiefen vor, aus denen in Idria das Quecksilber gewonnen wird. Derbe Massen von starkem Glanze. Terpentinöl zieht daraus eine krystallisirbare Substanz aus. Man hat sie Idrialin genannt. Beim Erhitzen schmelzend, und in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung siedend. Löst sich am besten in Terpentinöl auf. Ihre Zusammensetzung soll der Formel: $C_{80}H_{28}O_2$ entsprechen. Idrialit.

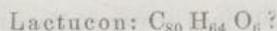
Xyloretin. Krystallisirbares fossiles Harz, aus fossilem Fichtenholze in Mooren von Holtegaard in Dänemark. Seine Formel ist: $C_{40}H_{34}O_4$. Xyloretin.

Krantzit u. a. m.

Den Harzen nach ihren Eigenschaften sich zunächst anschließende organische Verbindungen.

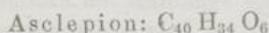
Betulin: $C_{80}H_{66}O_6$?

Farblose bei $200^{\circ}C$. schmelzende Krystalle, in einem Luftstrom theilweise sublimirbar. Findet sich in der Birkenrinde, und erscheint darauf als eine wollige Vegetation, wenn sie allmählich erhitzt wird. Durch Auskochen der Rinde mit Wasser, Eindampfen des wässerigen Auszugs, und Behandlung des Rückstandes mit kochendem Alkohol, wobei es beim Erkalten desselben sich in Krystallwarzen ausscheidet, wird es rein erhalten. Betulin.



Lactucon. Dem Betulin sehr ähnliche feine farblose Prismen, geruch- und geschmacklos, nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen löslich. Im Kohlensäurestrom theilweise sublimirbar, und bei 150° C. schmelzend.

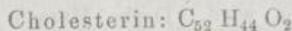
Das Lactucon ist im *Lactucarium*, dem eingetrockneten und als Arzneimittel angewendeten Milchsafte von *Lactuca virosa* enthalten, und wird daraus durch siedenden Alkohol ausgezogen.



Asclepion. Dem Lactucon sehr ähnliches, im Milchsafte von *Asclepias syriaca* vorkommendes krystallisirbares Harz. Bei 104° C. schmelzend, leicht in Aether, aber nicht in Alkohol und Wasser löslich.

Elaterin.

Elaterin. In dem ausgepressten Saft von *Momordica Elaterium* enthalten. Farblose glänzende Tafeln, nicht in Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol löslich, bei 200° C. schmelzend, und in höherer Temperatur sich zersetzend.

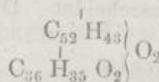


Cholesterin. Dieser früher auch Gallenfett genannte Körper ist zunächst ein Bestandtheil der Galle der höheren Thierklassen, und der in den Gallengängen und der Gallenblase zuweilen sich bildenden Gallensteine; es findet sich aber ausserdem im thierischen Organismus noch sehr verbreitet, so im Gehirn und Rückenmark, in hydropischen Exsudaten und Cysten, im Blute, im Eiter, in obsoleten Tuberkeln, in Echinococcusbälgen, degenerirten Ovarien und Hoden, in Krebsgeschwülsten, im Meconium, und den Excrementen, endlich auch noch zuweilen im Auswurf bei Tuberculose.

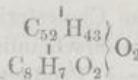
Das Cholesterin krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden sich fettig anführenden Blättchen. Unter dem Mikroskop erscheint es in dünnen vollkommen durchsichtigen rhombischen Tafeln, deren Ränder und Winkel nicht selten unregelmässig ausgebrochen erscheinen. Es ist geschmack- und geruchlos, vollkommen neutral, schmilzt bei 145° C., kann unzersetzt bei 360° C. sublimirt werden, und liefert bei der trockenen Destillation ein angenehm nach Geranium riechendes Oel. In Wasser ist es vollkommen unlöslich, löslich dagegen in siedendem Alkohol, woraus es beim Erkalten sich in Krystallen ausscheidet, löslich endlich in Aether. Auch Seifenlösungen, fette Oele, sowie Auflösungen von gereinigter Galle nehmen einen Theil davon auf. Letzterer Umstand ist deshalb von Bedeutung, weil das Cholesterin in der Galle gelöst vorkommt, obgleich es in Wasser vollkommen unlöslich ist.

Seinem chemischen Verhalten nach erscheint das Cholesterin als ein einatomiger Alkohol. Es verbindet sich nämlich mit Säuren unter Austritt von 2 Aeq. Wasser zu zusammengesetzten Aetherarten. Von den Aethern des Cholesterins sind bis nun dargestellt:

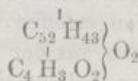
Stearinsäure - Cholesterinäther



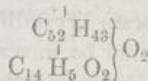
Buttersäure - Cholesterinäther



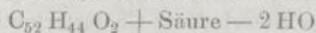
Essigsäure - Cholesterinäther



Benzoësäure - Cholesterinäther



Man erhält diese Verbindungen durch Erhitzen des Cholesterins mit den Säuren in zugeschmolzenen Glasröhren auf 200° C. durch mehrere Stunden. Ihre Bildung erfolgt nach dem Schema:



Die Aether des Cholesterins sind fest, krystallisirbar, leichter schmelzbar als das Cholesterin, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, und nahezu unlöslich in kaltem.

In Aether sind sie mehr oder weniger löslich, aber unlöslich in Wasser. Ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften halten die Mitte zwischen jenen der Wacharten und denen der Harze. Durch tagelanges Kochen mit caustischen Alkalien werden sie in Cholesterin und die betreffende Säure zerlegt.

Durch Schwefelsäure und Phosphorsäure wird das Cholesterin in mehrere isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel: $C_{52} H_{42}$ zerlegt, welche man Cholesteriline genannt hat. Dieselben sind fest, krystallisirbar oder harzartig amorph. Ihre Schmelzpunkte sind verschieden. Betrachtet man das Cholesterin als einen einatomigen Alkohol, und gibt ihm demgemäss die rationelle Formel: $C_{52} \begin{array}{l} H_{43} \\ H \end{array} \left. \right\} O_2$ so ist der Kohlenwasserstoff: $C_{52} H_{42}$, ein Analogon des ölbildenden Gases, und seine Bildung dem des ölbildenden Gases entsprechend.

Chlor gibt mit Cholesterin ein Substitutionsproduct, nach der Formel: $C_{52} H_{37} \cdot Cl_7 O_2$ zusammengesetzt. Durch Salpetersäure oxydirt liefert das Cholesterin neben flüchtigen fetten Säuren, worunter Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure, Cholesterinsäure: $C_{16} H_{10} O_{10}$, die auch aus den Gallensäuren erhalten wird, und dort S. 581 beschrieben ist. Es ist auch hierdurch ein naher Zusammenhang des Cholesterins mit den Gallensäuren angedeutet.

Das Cholesterin verhält sich wie ein einatomiger Alkohol, und verbindet sich mit Säuren unter Austritt von 2 HO. Aether des Cholesterins.

Cholesteriline.

Cholesterinsäure.

Darstellung.

Darstellung. Cholesterin-Gallensteine werden mit kochendem Wasser, welches Gallenfarbstoff, Gallensäuren und anorganische Salze aufnimmt, vollkommen erschöpft, und hierauf gepulvert mit Alkohol ausgekocht. Man filtrirt kochend heiss, worauf beim Erkalten das Cholesterin sich ausscheidet. Durch Umkrystallisiren wird es gereinigt.

Ambräin.

Ambräin.

Diese dem Cholesterin sehr ähnliche Substanz ist ein Bestandtheil der Ambra, wahrscheinlich ein pathologisches, den Darm- oder Gallensteinen analoges Product der Pottwale, zuweilen im Darmcanal dieser Thiere angetroffen, oder auf dem Meere schwimmend. Das Ambräin erhält man aus der Ambra in ganz derselben Weise, wie das Cholesterin aus den Gallensteinen, nämlich durch Auskochen mit Alkohol.

Das Ambräin krystallisirt in zarten, weissen Nadeln, schmilzt schon bei 35°C. (?) und ist unverändert sublimirbar. In Wasser ist es unlöslich, löslich in heissem Alkohol, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Durch Salpetersäure wird es in eine stickstoffhaltige Säure: die Ambräinfettsäure, wahrscheinlich eine Nitrosäure, verwandelt.

Die Zusammensetzung des Ambräins nähert sich der des Cholesterins noch mehr aber der des Stearinsäure-Cholesterinäthers; es ist sehr möglich, dass es ein Aether des Cholesterins ist.

Castorin.

Castorin.

Diese noch sehr wenig gekannte Verbindung ist im *Castoreum* oder Bibergeil enthalten, einer eigenthümlichen, stark riechenden weichen Substanz, welche in engen Beuteln eingeschlossen ist, die an den Geschlechtstheilen des Bibers (*Castor Fiber*) liegen.

Das Castorin krystallisirt in feinen Nadeln, und riecht schwach nach Castoreum. Es schmilzt in kochendem Wasser, und verflüchtigt sich, wenn es mit Wasser destillirt wird, in geringer Menge. In absolutem Alkohol und Aether ist das Castorin löslich. Es ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Salpetersäure soll daraus eine Nitrosäure erzeugen.

Seine Zusammensetzung ist unbekannt.

Einig

B
sich se
flüssigD
finden,
die flüs
keit: d
TheerIn
sigsäur
enthalt
studirte
anderen
matische
Paraff
WDa
von un
schmach
wurde
in Alko
rige Lö
Kreosot
andere
es wirk
die Eig
thierisch
des Ho
coagulin
Da
über de
Zweifel

Zwölfte Gruppe.

Einige wichtigere Producte der trockenen Destillation des Holzes und der Steinkohlen; und der freiwilligen Zersetzung der allgemeinen Pflanzenstoffe.

Bei der trockenen Destillation des Holzes im Grossen bilden sich sehr mannigfaltige Producte, die zum Theil gasförmig, zum Theil flüssig sind.

Producte
der trockenen
Destillation
des Holzes.

Die gasförmigen, die gereinigt zur Holzgasbeleuchtung Anwendung finden, sind Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas und ölbildendes Gas, — die flüssigen bestehen aus einer wässerigen übelriechenden sauren Flüssigkeit: dem Holzessig, und aus einer schwarzen dickflüssigen Masse: dem Theer.

Im Holzessig sind ausser Wasser, — Essigsäure, Methylalkohol, Essigsäure-Methyläther, Aceton, Aldehyd, Furfurol, Toluol und Kreosot enthalten, ausser diesen Bestandtheilen aber noch andere nicht genau studirte Stoffe. — Der Theer ist ein Gemenge von Kreosot mit vielen anderen wenig gekannten, zum Theil ölförmigen Körpern (empyreumatische Oele), und anderen festen Körpern, worunter namentlich Paraffin.

Wir handeln hier nur das Kreosot und das Paraffin ab.

Kreosot, $C_{26}H_{16}O_4$?

Das Kreosot ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, öliges Fluidum von unangenehmen lange haftenden Rauchgeruch und brennendem Geschmack. Sein Siedepunkt liegt bei 203° C. und sein specifisches Gewicht wurde 1,04 gefunden. In Wasser ist es wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether, so wie auch in ätherischen Oelen. Seine wässrige Lösung war früher unter dem Namen *Aqua Kreosoti* officinell. Das Kreosot löst Jod und Schwefel in grosser Menge, ausserdem noch viele andere Stoffe. Bringt man Kreosot auf die Haut, so zerstört es dieselbe, es wirkt überhaupt in hohem Grade giftig, und ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, selbst in sehr kleiner Menge angewandt, die Fäulniss thierischer Organismen zu verhindern, daher die conservirende Wirkung des Holzrauchs und Holzessigs. Albuminlösung wird von Kreosot coagulirt.

Kreosot.

Das Kreosot gibt mit Kali zwei schön krystallisirende Verbindungen, über deren Formeln aber ebenso wie über jene des Kreosots selbst noch Zweifel herrschen; mit Schwefelsäure gibt es eine gepaarte Säure, durch

Salpetersäure wird es unter Bildung von Oxalsäure zersetzt. Aus Silberlösungen reducirt es beim Erwärmen das Silber als Silberspiegel. Durch die Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure entstehen daraus mehrere schön krystallisirte, goldgelbe, chlorhaltige Zersetzungsproducte, die in ihrem Verhalten vollkommene Analogie mit den gechlorten Chinonen zeigen.

Das Kreosot zeigt in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Phenylalkohol, und es wird Letzterer auch häufig unter dem Namen Kreosot in den Handel gebracht.

Darstellung

Man erhält das Kreosot durch ein sehr umständliches Verfahren bei der Destillation des Holztheers. Das dabei übergelassene Gemenge ölförmiger Körper wird in Kalilauge gelöst, die Lösung bis zur Verflüchtigung anderer Oele gekocht, und hierauf mit Schwefelsäure versetzt, worauf sich das rohe Kreosot ölförmig abscheidet. Durch Destillation wird es gereinigt, indem man erst das für sich aufammelt, was bei 203° C. übergeht.

Das Kreosot findet in der Medicin und als Conservierungsmittel für thierische Stoffe Anwendung.

Bei der Destillation des Holztheers werden neben Kreosot mehrere diesem ähnliche Körper gewonnen, darunter das Kapnomor: $C_{20}H_{11}O$.

Wenn es sich darum handelt, ächtes Kreosot von Phenylalkohol zu unterscheiden, der, wie oben bereits bemerkt, unter dem Namen Kreosot vielfach in den Handel gebracht wird, so dienen folgende Reactionen: ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan, getrocknet und dann durch das Kreosot gezogen, färbt sich blau mit Phenylalkohol, nicht aber mit ächtem Kreosot, — Phenylalkohol gibt mit Eisenchlorid eine violettblaue, mit Kreosot eine schmutzigrüne Färbung, — Phenylalkohol löst sich in verdünnter Essigsäure vollständig, ächtes Kreosot nur zum Theil, Phenylalkohol gibt mit Salpetersäure Pikrinsäure, Kreosot nur Oxalsäure.

Paraffin.

Paraffin.

Mit diesem Namen bezeichnet man verschiedene dem ölbildenden Gase polymere Kohlenwasserstoffe, die man bei der trockenen Destillation des Holzes, aber auch vieler anderer organischer Stoffe, wie des Torfs, der bituminösen Schiefer, des Wachses u. a. m. erhält, die aber bei gleicher Zusammensetzung je nach ihrer Abstammung sich durch ihre sehr verschiedenen Schmelzpunkte unterscheiden.

Das Paraffin stellt einen farblosen durchscheinenden Körper dar, der von krystallinischer Textur, auch in zarten Nadeln und Blättchen krystallisirt erhalten werden kann. Das aus Holz erhaltene schmilzt bei 44° C., während aus anderen Materialien dargestelltes viel höhere Schmelzpunkte zeigt. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es bei 370° C. und zersetzt. Das Paraffin verbrennt an der Luft für sich nur schwierig, man stellt eines Doctes aber mit so leuchtender Flamme, dass es zur Fabrication von Kerzen Anwendung findet. In Wasser ist es vollkommen unlöslich, löslich dagegen in Aether und flüchtigen Oelen. Alkohol löst wenig davon. Von Alkalien, Säuren und Alkalimetallen wird es nicht

verändert, von Chlor aber wird es angegriffen. (Daher der Name von *parum affinis*). Bei der Destillation des Holztheers geht es zuletzt über, und scheidet sich bei starker Abkühlung aus dem Oel ab. Durch Destillation mit rauchender Schwefelsäure wird es gereinigt.

Gegenwärtig wird in England aus Cannelkohle, in Bonn aus bituminösem Schiefer Paraffin im Grossen zur Kerzenfabrikation bereitet.

Der Holztheer mit Wasser behandelt, gibt an dieses eine geringe Menge von Stoffen ab. Solches Wasser heisst *Aqua picea*, und findet in der Medicin als Heilmittel Anwendung. Wird der Theer mit Wasser destillirt, so geht das sogenannte Theeröl über, und was zurückbleibt, ist das sogenannte Schiffspech. Der Holztheer wird in der Technik zu Anstrichen u. dergl. m. benutzt.

Anwendung des Holztheers.

Schiffspech.

Bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, wie sie behufs der Leuchtgasbereitung im Grossen vorgenommen wird, erhält man abgesehen von den in den Gasretorten bleibenden Cokes: Gase (vergl. Bd. I. S. 305), worunter vorzugsweise Grubengas, ölbildendes Gas, dann Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Chlorwasserstoff, — dann eine übelriechende wässerige Flüssigkeit, die reich an Ammoniaksalzen ist, und zur Darstellung von Ammoniaksalzen im Grossen verwendet wird, und Steinkohlentheer.

Producte der trockenen Destillation der Steinkohlen.

Der Steinkohlentheer ist ein Gemenge von vielerlei zum Theil nicht näher studirten Producten. Wird er für sich oder mit Wasser destillirt, so erhält man das Steinkohlentheeröl, in welchem zahlreiche Producte nachgewiesen wurden, unter denen aber ölige Kohlenwasserstoffe in überwiegender Menge vorhanden sind. Die näher studirten Bestandtheile des Steinkohlentheeröls sind:

Steinkohlentheer.

Steinkohlentheeröl.

Phenylalkohol, Cresylalkohol, Benzol, Toluol, Cymol und Xylol, Anilin, die Pikolin- und Leukolinbasen, die Pyrrolbasen, Naphtalin und Chrysen. Von diesen Stoffen haben wir hier den Cresylalkohol und das Naphtalin zu beschreiben.

Cresylalkohol: $C_{14}H_{18}O_2$.

Dieser dem Phenylalkohol homologe Körper wurde unter den durch Destillation des Steinkohlentheeröls erhaltenen Producten aufgefunden, und zwar in dem zwischen 200° — $220^{\circ}C.$ übergehenden Antheile. Auch im Holztheer ist diese Verbindung enthalten.

Cresylalkohol.

Der Cresylalkohol riecht dem Phenylalkohol sehr ähnlich, siedet bei $203^{\circ}C.$, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich, in Ammoniak ist er sehr wenig löslich.

Schwefelsäure gibt damit eine der Phenylschwefelsäure analoge Cresyl-Schwefelsäure, Salpetersäure: Di- und Trinitrocresylsäure, aus Alkohol in citronengelben Nadeln krystallisirend, und der

Pikrinsäure überhaupt sehr ähnlich. Kalium und Natrium entwickeln in gelinder Wärme Wasserstoffgas, und es bildet sich eine zerfliessliche Krystallmasse: Kalium- oder Natriumeresylat. Der Cresylalkohol ist demnach dem Phenylalkohol wirklich homolog, und seine rationelle Formel muss demnach geschrieben werden: $C_{14}H_7\left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} O_2$.

Naphtalin: $C_{20}H_8$.

Naphtalin.

Das Naphtalin ist eines der interessantesten Producte der Destillation des Steinkohlentheers, und findet sich zuweilen schon ziemlich rein in gewissen Theilen der Gasbereitungsapparate sublimirt; es ist aber ein allgemeines Zersetzungsproduct organischer Stoffe, wenn diese starker Glühhitze bei abgehaltener Luft ausgesetzt werden, selbst Alkohol und Essigsäure liefern unter solchen Bedingungen Naphtalin. Am leichtesten aber erhält man es aus Steinkohlentheer.

Das Naphtalin krystallisirt in grossen farblosen Blättern von penetrantem, lange haftendem Geruch und brennendem Geschmack. Es schmilzt bei $79^\circ C.$, siedet bei $212^\circ C.$ und sublimirt in glänzenden Krystallen. Die Sublimation geht übrigens auch schon bei weit niedrigerer Temperatur von Statten. Ebenso lässt es sich ähnlich wie die ätherischen Oele, zu denen es auch gezählt werden kann, schon mit den Wasserdämpfen destilliren. An der Luft erhitzt, fängt das Naphtalin Feuer und verbrennt mit leuchtender russender Flamme. In Wasser ist es unlöslich, und schwerer wie dieses. In Alkohol, Aether, den flüchtigen und fetten Oelen dagegen löst es sich leicht.

Darstellung.

Das Naphtalin erhält man, wie bereits oben bemerkt, am reichlichsten bei der Destillation des Steinkohlentheers. Dabei gehen zuerst verschiedene leichte flüchtige Oele über, hierauf folgt Naphtalin, welches beim Erkalten erstarrt, aber noch sehr unrein ist. Man reinigt es durch Sublimation und Umkrystallisiren aus Weingeist oder auch wohl durch Destillation mit Chlorkalk und verdünnter Schwefelsäure, wobei die Verunreinigungen zerstört werden.

Derivate des Naphtalins.

Durch die Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure liefert das Naphtalin eine grosse Reihe von wohlcharakterisirten Zersetzungs- und Substitutionsproducten, die wir zunächst übersichtlich zusammenstellen, und dann einige derselben besonders hervorheben.

Produ

E
valent
D
vaten
nachst

Producte aus Naphtalin durch die Einwirkung des Chlors und Broms: Chlorderivate.

Naphtalinchlorür	$C_{20} H_8, Cl_2$
Naphtalinchlorid	$C_{20} H_8, Cl_4$
Gechlortes Naphtalinchlorid	$C_{20} H_7 \cdot Cl, Cl_4$
2fach gechlortes Naphtalinchlorid	$C_{20} H_6 \cdot Cl_2, Cl_4$
Chlornaphtalin	$C_{20} H_7 \cdot Cl$
Bichlornaphtalin	$C_{20} H_6 \cdot Cl_2$
Trichlornaphtalin	$C_{20} H_5 \cdot Cl_3$
Tetrachlornaphtalin	$C_{20} H_4 \cdot Cl_4$
Hexachlornaphtalin	$C_{20} H_2 \cdot Cl_6$
Perchlornaphtalin	$C_{20} Cl_8$

Es kann sonach im Naphtalin der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent durch Chlor substituirt werden.

Durch die Einwirkung von Brom kann man alle diesen Chlorderivate correspondirenden Bromderivate darstellen, ausserdem aber noch nachstehende gemischte Derivate:

Bromnaphtalinchlorür	$C_{20} H_7 \cdot Br Cl_2$
Tribromnaphtalinbromür	$C_{20} H_5 \cdot Br_3 Br_2$
Naphtalinmonobromchlorid	$C_{20} H_8, Cl_3 Br$
Bibromnaphtalinchlorid	$C_{20} H_6 \cdot Br_2 Cl_4$
Bichlornaphtalinbromid	$C_{20} H_6 \cdot Cl_2 Br_4$
Chlor-Bromnaphtalinbromid	$C_{20} H_6 \cdot Cl \cdot Br Br_4$
Bibromnaphtalinbromid	$C_{20} H_6 \cdot Br_2 Br_4$
Bibromchlornaphtalinchlorid	$C_{20} H_5 \cdot Br_2 \cdot Cl Cl_4$
Tribromnaphtalinbromid	$C_{20} H_5 \cdot Br_3, Br_4$
Brombichlornaphtalin	$C_{20} H_5 \cdot Cl_2 \cdot Br$
Bromtrichlornaphtalin	$C_{20} H_4 \cdot Cl_3 \cdot Br$
Bichlorbibromnaphtalin	$C_{20} H_4 \cdot Cl_2 \cdot Br_2$
Bibromtrichlornaphtalin	$C_{20} H_3 \cdot Br_2 \cdot Cl_3$

Producte aus Naphtalin durch die Einwirkung von Salpetersäure:

Substitutionsproducte.

Nitronaphtalin	$C_{20} H_7 \cdot (NO_4)$
Binitronaphtalin	$C_{20} H_6 \cdot 2(NO_4)$
Trinitronaphtalin	$C_{20} H_5 \cdot 3(NO_4)$

Salpetersäurederivate.

Oxydationsproducte:

Phtalsäure	$C_{16} H_6 O_8$
Chloroxynaphtylsäure	$C_{20} H_5 Cl O_6$

Schwefel-
säurederi-
vate.Producte aus Naphtalin durch die Einwirkung
von Schwefelsäure:

Sulfonaphtalinsäure	$C_{20} H_8 S_2 O_6$
Chlorsulfonaphtalinsäure	$C_{20} H_7 Cl S_2 O_6$
Bromsulfonaphtalinsäure	$C_{20} H_7 Br S_2 O_6$
Nitrosulfonaphtalinsäure	$C_{20} H_7 (NO_4) S_2 O_6$
Disulfonaphtalinsäure	$C_{20} H_8 S_4 O_{12}$
Sulfonaphtalin	$C_{20} H_{14} S_2 O_8$
Thionaphtamsäure	$C_{20} H_9 NS_2 O_6$

Ammo-
niakderi-
vate.

Ammoniakderivate des Naphtalins:

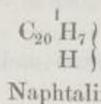
Naphtylamin	$C_{20} H_9 N$
Naphtidin	$C_{20} H_{10} N_2$
Carbonaphtylamid	$C_{42} H_{16} N_2 O_2$
Sulfocarbonaphtylamid	$C_{42} H_{16} N_2 S_2$
Phtalaminsäure	$C_{16} H_7 NO_6$
Phtalimid	$C_{16} H_5 NO_4$
Phtalanilsäure	$C_{28} H_{11} NO_6$
Phtalanil	$C_{28} H_9 NO_4$

Neben diesen zahlreichen Derivaten sind noch mehrere andere „substituirte Substitutionsproducte“ dargestellt, die alle aufzuzählen unnüthig erscheint, da schon aus dem Mitgetheilten die eine wichtige Thatsache zur Genüge erhellt, dass das Naphtalin für die Theorie der Substitution in ihrer ganzen Ausdehnung die zahlreichsten und schlagendsten Belege geliefert hat. Praktische Bedeutung hat vorläufig keine dieser Verbindungen. Vom Standpunkte des Systems aus fasst man sie als Verbindungen der drei nachstehenden Radicale:

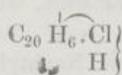
Naphtyl	$C_{20} H_7$
Oxynaphtyl	$C_{20} H_5 O_4$
Phtalyl	$C_{16} H_4 O_4$

auf, und die Hauptglieder der Naphtalinderivate ordnen sich dann wie folgt:

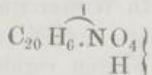
Naphtyl.



Naphtalin

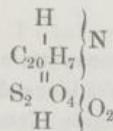


Chlornaphtalin

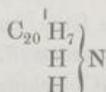


Nitronaphtalin

Naphtyl-
verbin-
dungen.

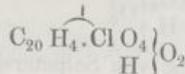


Thionaphtamsäure

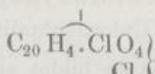


Naphtylamin

Oxynaphtyl.



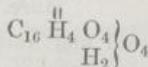
Chloroxynaphtylsäure



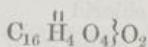
Chloroxynaphtylchlorür

Oxy-
naphtyl-
verbin-
dungen.

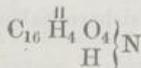
Phtalyl.



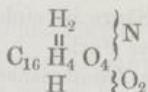
Phtalsäure



Phtalsäureanhydrid



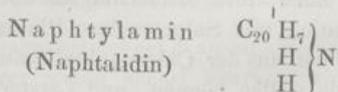
Phtalimid



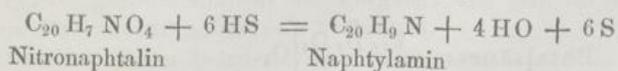
Phtalaminsäure

Phtalyl-
verbin-
dungen.

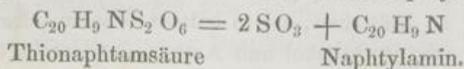
Wir heben von allen diesen Verbindungen heraus:



Diese Aminbase entsteht bei der Behandlung von Nitronaphtalin mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium:



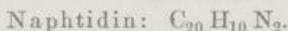
und bei der Zersetzung der thionaphtamsauren Salze durch Säuren, wobei die Thionaphtamsäure in Schwefelsäure und Naphtylamin zerfällt:



Die Thionaphtamsäure erhält man durch Behandlung des Nitronaphtalins mit schwefligsaurem Ammoniak.

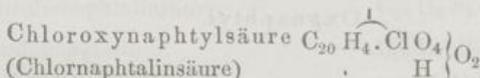
Das Naphtylamin bildet feine farblose Prismen von unangenehm Geruch. Sie schmelzen bei 50° C. und sublimiren bei 300° C. unverändert. In Wasser sind sie fast unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether.

Mit Säuren verbindet sich das Naphtylamin zu leicht und schön krystallisirenden Salzen, die an der Luft roth werden.

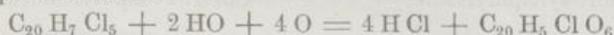


Naphtidin. Diese schwache Base entsteht aus Binitronaphtalin durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff. Krystallisirt in glänzenden gelben Prismen, die bei 160° C. schmelzen und in höherer Temperatur zersetzt werden.

Bildet mit Säuren schwer lösliche krystallisirbare Salze.



Chlornaphtalinsäure. Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Chlornaphtalinchlorid:



Chlornaphtalinchlorid

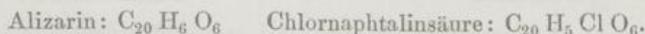
Chlornaphtalinsäure.

Stellt gelbe in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln dar, die bei 200° C. schmelzen, und bei stärkerem Erhitzen unzersetzt sublimiren.

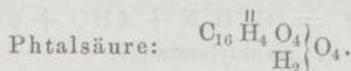
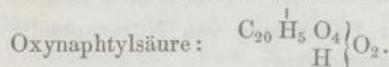
Die Säure ist einbasisch und bildet krystallisirbare Salze von rother oder gelber Farbe.

Ihrer Zusammensetzung nach könnte sie als einfach-gechlortes Alizarin betrachtet werden:

ist viel leicht Chloralzarin.



Damit stimmen auch ihre Zersetzungen überein: beide Körper geben bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure und Oxalsäure. Ist dem so, so müsste man aus der Chlornaphtalinsäure durch Elimination des Chlors Alizarin darstellen können, und Letzteres wäre die fehlende

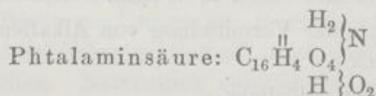


Phtalsäure.

Diese Säure entsteht bei der Behandlung von Naphtalin, Naphtalinchlorid, Chlornaphtalinsäure, Alizarin und Purpurin mit Salpetersäure. Sie krystallisirt in Blättchen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, ebenso in Alkohol und Aether, und zerlegt sich beim Erhitzen in Wasser und Phtalsäureanhydrid. Mit Kalk destillirt liefert die Phtalsäure Kohlensäure und Phenylwasserstoff.

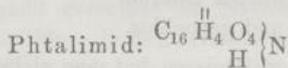
Die Phtalsäure ist zweibasisch und liefert krystallisirbare Salze. Mit Chlor und Salpetersäure gibt sie mehrere Substitutionsproducte.

Phtalsäureanhydrid bildet lange Nadeln, die durch Kochen mit Wasser wieder in Phtalsäure übergehen. Bei der Behandlung mit Ammoniak verwandeln sie sich in



Phtalsäureanhydrid.

Feine Nadeln, in Wasser löslich und von saurer Reaction. Wird die wässrige Lösung anhaltend gekocht, so geht die Phtalaminsäure in saures phtalsaures Ammoniak über. Beim Erhitzen auf 120° C. verwandelt sich die Phtalaminsäure in



Phtalimid.

In Alkohol und Aether leicht lösliche sublimirbare Krystalle.

Bei der Destillation bituminöser Schiefer werden ähnliche Producte erhalten, wie bei der Destillation der Steinkohlen.

Producte der Destillation bituminöser Schiefer.

Die gebildeten Producte sind:

Oelige Kohlenwasserstoffe, insgesamt mit dem Namen Photogen belegt und zur Beleuchtung angewandt, Phenylalkohol, flüchtige Säuren von der Formel $\text{C}_n \text{H}_n \text{O}_4$, Ammoniak, Anilin, Picolin- und Pyrrholbasen und Kreosot.

Photogen.

Durch Behandlung der Oele, die zwischen 80° und 150° C. übergehen, mit Salpetersäure wurde die mit der Salicylsäure isomere Ampelinsäure erhalten, neben ihr aber Pikrinsäure. Sie bildet weisse in Alkohol und Aether lösliche Flocken.

Humussubstanzen.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Reihe brauner oder schwarzer unkrystallisirbarer wenig scharf charakterisirter Stoffe, die durch einen langsamen, der Verwitterung der Gesteinsarten ähnlichen Verweungsprocess organischer Körper, in der obersten Bodenschicht: der Ackererde, gebildet werden, ein Vorgang, den man im Allgemeinen mit dem Namen Humusbildung bezeichnet.

Humussubstanzen.

Humusbildung.

Diese Substanzen finden sich aber nicht ausschliesslich in der Ackererde, sondern auch im Torf, in Mineralwässern, Braunkohlen, und ähnliche entstehen auch bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien auf die allgemeinen Pflanzen- und Thierstoffe.

Ihr allgemeiner Charakter lässt sich in folgender Weise zusammenfassen:

Allgemeiner Charakter.

Braungelbe bis schwarzbraune amorphe Materien, nichtflüchtig,

wahrscheinlich alle ternär zusammengesetzt, demnach aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehend, und ausgezeichnet durch die Eigenschaft, Ammoniak zu absorbiren, und aus Ammoniaksalzen das Ammoniak zurückzuhalten. Ihren Löslichkeitsverhältnissen nach sind sie verschieden und lassen sich von diesem Standpunkte aus eintheilen:

- a. in solche, die für sich schon in Wasser löslich sind;
- b. solche, die erst unter Vermittelung von Alkalien von Wasser gelöst werden, und endlich
- c. in Wasser absolut unlösliche.

In Alkohol und Aether, so wie in flüchtigen und fetten Oelen sind sie ebenfalls meist unlöslich.

Ihrem chemischen Charakter nach sind einige indifferent, andere aber haben den Charakter schwacher Säuren.

Sie sind alle geschmack- und geruchlos.

Nach ihren Löslichkeitsverhältnissen hat man sieben bestimmte Humuskörper unterschieden:

Quellsäure	}	für sich in Wasser löslich,
Quellsatzsäure		
Ulminsäure		
Huminsäure	}	in Alkalien löslich,
Geinsäure		
Humin	}	in Wasser und Alkalien unlöslich.
Ulmin		

Alle diese Körper sind nicht als reine chemische Individuen anzusehen, da sie in einer fortwährenden Umsetzung begriffen sind, und alle Garantien ihrer Reindarstellung fehlen. Wir werden daher nur zwei dieser Substanzen hervorheben, da sie als Bestandtheile der Mineralquellen häufig angeführt werden.

Die Quellsäure und Quellsatzsäure finden sich in Mineralquellen, ausserdem aber auch in der Ackererde, in vermodertem Holze und im Ocker eisenhaltiger Mineralquellen. In Mineralquellen weist man sie nach und trennt sie von einander, indem man die ockerigen Absätze derselben oder die Wasserrückstände selbst mit Kalilauge kocht, die kalische Lösung mit Essigsäure versetzt, und hierauf essigsaures Kupferoxyd hinzufügt. Der entstehende bräunliche Niederschlag ist quellsatzsaures Kupferoxyd. Aus dem Filtrat fällt kohlen-saures Ammoniak quellsaures Kupferoxyd.

Um die Säuren zu erhalten, werden beide Salze durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Sie sind braune, sauer und etwas zusammenziehend schmeckende amorphe Materien. Die Quellsäure gibt bei der trockenen Destillation Essigsäure. Zu den eigentlichen für sich in Wasser unlöslichen Humus-säuren gehören die Huminsäure und Geinsäure, während die noch in Wasser lösliche Ulminsäure den Uebergang zu diesen bildet. Alle

Eintheilung.

Quellsäure und Quellsatzsäure.
Nachweis derselben in Mineralquellen.

drei kommen in der schwarzen humusreichen Gartenerde vor. Indifferente Humusstoffe sind das Ulmin und Humin.

Eine merkwürdige Eigenschaft der Ackererde muss, da sie zum Theile wenigstens von dem Gehalte derselben an Humusstoffen abhängig und für die Pflanzenernährung von grosser Wichtigkeit ist, hier noch erwähnt werden. Die Ackererde besitzt nämlich das Vermögen, Salzlösungen, mit denen sie in Berührung kommt, ihre Bestandtheile ganz oder zum Theile zu entziehen, und sie, indem sie sich mit ihnen gewissermaassen verbindet, unlöslich zu machen. Namentlich entzieht die Ackererde den Lösungen des kaustischen Ammoniaks und der Ammoniaksalze das Ammoniak vollständig, während die Säuren der Ammoniaksalze dabei in Lösung gehen. Ebenso hält die Ackererde eine beträchtliche Menge Kali und Phosphorsäure aus diese Stoffe enthaltenden Salzlösungen zurück, während die Absorptionsfähigkeit derselben für Natron eine geringere ist, und sich gar nicht auf das Chlor, die Schwefelsäure und die Salpetersäure erstreckt. Diese gehen in Form eines Kalk- oder Magnesiumsalzes unabsorbirt durch die Erde durch. Von Lösungen von kieselurem Kali wird von humusreichen Erden das Kali grösstentheils absorbirt, während Kieselsäure fast gar nicht absorbirt wird.

Merkwürdiges Verhalten der Ackererde gegen Salzlösungen.

Analyse organischer Verbindungen.

Eine genaue Beschreibung der Methoden, deren wir uns zur Analyse organischer Verbindungen bedienen, gehört nicht in den Bereich eines Elementar-Lehrbuches, wir geben daher in Nachstehendem nur die allgemeinsten Grundzüge derselben, und zwar zunächst nur zur Erläuterung der Principien, auf denen diese Methoden fussen.

Der unmittelbare Zweck jeder chemischen Analyse ist die Zerlegung zusammengesetzter Körper in ihre Bestandtheile. Stellt sich die chemische Analyse die Aufgabe, die organischen Verbindungen in ihre Elemente oder Grundstoffe zu zerlegen, so heisst sie **Elementaranalyse**. Dieselbe ist entweder qualitativ oder quantitativ, je nachdem bei der Aufmittelung der Bestandtheile einer organischen Verbindung nur auf die Natur derselben, oder auch auf ihre Gewichtsmenge Rücksicht genommen wird.

Die qualitative Analyse muss, falls es sich um noch unbekannt organische Verbindungen handelt, der quantitativen stets vorangehen, denn bevor man an die Gewichtsbestimmung der Elemente einer organischen Verbindung denken kann, muss man erst wissen, welche Elemente darin vorhanden sind.

Qualitative Elementaranalyse.

Prüfung auf Kohlenstoff.

Prüfung
auf Kohlenstoff.

Der Kohlenstoffgehalt der meisten organischen Verbindungen gibt sich dadurch zu erkennen, dass sie brennbar sind, und bei unvollständiger Verbrennung Kohle hinterlassen. Wenn es an Luft nicht mangelt, und die Verbrennung vollständig von Statten geht, verbrennt aller Kohlenstoff zu Kohlensäure. Viele organische Verbindungen sind aber in der Wärme ohne Zersetzung flüchtig; bei diesen lässt sich die Abscheidung von Kohle dadurch bewirken, dass man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet; bei einigen wenigen findet aber, obgleich sie nicht flüchtig sind, eine Abscheidung von Kohle nicht statt (Oxalsäure z. B.).

Alle organischen Verbindungen aber geben beim Verbrennen mit Kupferoxyd oder anderen leicht reducirbaren Metalloxyden Kohlensäure. Mischt man daher die fragliche Substanz mit Kupferoxyd, und erhitzt sie

in einem Glasrohre zum Glühen, so entwickelt sich Kohlensäure, welche, in Kalk, oder Barytwasser geleitet, durch den gebildeten Niederschlag leicht erkannt wird.

Prüfung auf Wasserstoff.

Der Wasserstoff der organischen Substanzen gibt sich dadurch zu erkennen, dass die vollkommen trockene organische Substanz beim Glühen mit Kupferoxyd Wasser entwickelt, welches sich an den kälteren Theilen des Apparates in Tropfen ansammelt.

Prüfung
auf Was-
serstoff.

Prüfung auf Stickstoff.

Ein Stickstoffgehalt organischer Verbindungen kann auf mehrfache Weise nachgewiesen werden.

Prüfung
auf Stick-
stoff.

1) Körper, welche einigermaassen viel Stickstoff enthalten, verbreiten beim Verbrennen oder Erhitzen den bekannten Geruch verbrannter Haare oder Federn. Nimmt man das Erhitzen in einer trockenen Proberöhre vor, und hängt in selbe ein mit destillirtem Wasser angefeuchtetes Curcumapapier, so wird selbes gebräunt.

Empfindlicher aber sind folgende Methoden:

2) Man mischt die wo möglich gepulverte Substanz mit Natronkalk: einem Gemenge von kaustischem Natron und kaustischem Kalk, und erhitzt in einer trockenen Proberöhre. Ist die Substanz stickstoffhaltig, so wird der Stickstoff in Ammoniak umgesetzt (vergl. S. 64), welches entweicht, und ein mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung befeuchtetes Streifchen Filtrirpapier, in die Röhre gehängt, wird in Folge der Reduction des Quecksilberoxyduls geschwärzt.

3) Man erhitzt die getrocknete Substanz mit einem Stückchen Natrium oder Kalium in einer vollkommen trockenen Proberöhre, behandelt den Rückstand nach völligem Verbrennen des Metalls mit wenig Wasser, filtrirt, versetzt die filtrirte Lösung mit Eisenoxydul-Oxydlösung, lässt ein wenig digeriren, und fügt dann Salzsäure im Ueberschuss hinzu. Eine entsprechende blaue Färbung oder ein blauer Niederschlag gibt den Stickstoffgehalt zu erkennen. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass, wenn man Kalium oder Natrium mit einer stickstoffhaltigen, organischen Substanz glüht, Cyankalium entsteht.

Prüfung auf Schwefel.

Der Schwefel in organischen Verbindungen wird am sichersten dadurch nachgewiesen, dass man die fragliche Substanz mit reinem kohlen-saurem Natron und Salpeter innig gemischt glüht, die Schmelze in Wasser aufnimmt, und die Lösung, nach vorgängigem Ansäuern mit Salzsäure, mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure prüft.

Prüfung
auf Schwefel.

Manche Substanzen entwickeln übrigens schon für sich geglähten Schwefelwasserstoff, der sich durch Bleipapier nachweisen lässt, sicherer erfolgt dies beim Kochen derselben mit starker Kalilauge und Ueber-sättigen mit einer Säure. Schmilzt man sie mit etwas Kalihydrat auf einem Silberbleche, so wird Letzteres in Folge der Bildung von Schwefelsilber geschwärzt.

Ist der Schwefelgehalt nicht zu gering, so führt auch nachstehende Methode zum Ziele. Man macht eine Mischung von Soda, Stärkemehl und der auf ihren Schwefelgehalt zu prüfenden organischen Substanz, glüht sie auf Platindraht in der Reductionsflamme, bringt dann die Probe mit einem Tropfen Wasser in ein Uhrglas, und setzt einen kleinen Kry-stall von Nitroprussidnatrium hinzu. War Schwefel vorhanden, so wird die Flüssigkeit prachtvoll purpurfarben.

Prüfung auf Phosphor.

Prüfung
auf Phos-
phor.

Man verfährt wie bei der Prüfung auf Schwefel, indem man die Substanz mit einer Mischung von kohlensaurem Alkali und Salpeter glüht, wobei der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt wird. In der wässrigen Lösung der Schmelze lässt sich daher die Phosphorsäure durch die geeigneten Reagentien nachweisen.

Prüfung auf Sauerstoff.

Prüfung
auf Sauer-
stoff.

In einzelnen Fällen erkennt man den Sauerstoffgehalt organischer flüssiger Verbindungen daran, dass sie mit Kalium oder Natrium zusam-mengebracht, dieses oxydiren und dabei der Wasserstoff in Bläschen entweicht; in den meisten Fällen aber kann man den Sauerstoffgehalt derselben aus der quantitativen Bestimmung der übrigen Elementaranalyse erschliessen.

Prüfung auf Chlor, Brom und Jod.

Prüfung
auf Chlor,
Brom und
Jod.

In chlorhaltigen Substitutionsproducten und zahlreichen Chlorverbin-dungen organischer Natur lässt sich das Chlor durch die gewöhnlichen Reagentien an und für sich nicht nachweisen. Ebenso verhalten sich die correspondirenden brom- und jodhaltigen organischen Verbindungen. Wenn aber die organische Substanz zerstört, und das Chlor an ein Metall gebunden wird, mit dem es eine schwerflüchtige Verbindung bildet, so kann man dann die gewöhnlichen Reagentien mit Erfolg anwenden. Um daher organische chlor-, brom- und jodhaltige Verbindungen auf einen Gehalt an diesen Elementen zu prüfen, glüht man sie mit Kalk oder Natronkalk innig gemischt, löst die geglähte Masse in verdünnter Salpetersäure auf, und setzt salpetersaures Silberoxyd zu

Der Niederschlag, der Chlor-, Brom- und Jodsilber sein kann, ist nach den Regeln der analytischen Chemie weiter zu untersuchen.

Die Prüfung auf andere nicht flüchtige anorganische Substanzen, auf Metalloxyde etc., geschieht meist nach Zerstörung der organischen Substanz durch Hitze ebenfalls nach den hier nicht näher zu erörternden Regeln der analytischen Chemie.

Quantitative Elementaranalyse.

Die quantitative Elementaranalyse bestimmt die Gewichtsmengen, in welchen die Elemente in einer organischen Verbindung enthalten sind: ihre Zusammensetzung. Da wir einen Körper erst dann näher zu studiren im Stande sind, wenn wir seine Zusammensetzung kennen, so ist die Elementaranalyse eine der wichtigsten Operationen, und es hat nichts so sehr zu den raschen Fortschritten der organischen Chemie, welche die letzten Decennien kennzeichnen, beigetragen, wie die Ausbildung einer einfachen und leicht ausführbaren Methode der Elementaranalyse, die wir zunächst Liebig verdanken.

Mit dem Namen organischer Elementaranalyse bezeichnet man im engeren Sinne die Bestimmung des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Stickstoffs.

Von diesen Bestimmungen wird jene des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in einer Operation ausgeführt, während jene des Stickstoffs für sich vorgenommen wird.

1. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Man ermittelt das Gewicht des in einer organischen Verbindung enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs, indem man dieselbe verbrennt, wobei sämtlicher Kohlenstoff in Kohlensäure und sämtlicher Wasserstoff in Wasser verwandelt wird. Nimmt man diese Verbrennung in einer Weise vor, die einerseits ihre Vollständigkeit gewährleistet, und andererseits gestattet, die gebildete Kohlensäure und das gebildete Wasser ohne allen Verlust aufzusammeln und mit Genauigkeit zu wägen, so hat man damit alle Bedingungen zur Berechnung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, vorausgesetzt, dass man eine genau gewogene Menge der vollkommen trockenen organischen Substanz verbrannt hat. Da die Aequivalente der Kohlensäure und des Wassers genau bekannt sind, so findet man durch einen einfachen Ansatz die diesen Verbindungen entsprechenden Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff, die in den gefundenen Gewichtsmengen Kohlensäure und Wasser enthalten sind.

Um den obigen Bedingungen zu genügen, wird die vorher genau gewogene und vollkommen getrocknete organische Substanz mit Kupferoxyd

oder anderen Metalloxyden, wie z. B. chromsaures Bleioxyd, innig gemischt und zum Glühen erhitzt, wobei diese Oxyde ihren Sauerstoff an die organische Substanz abgeben, und ihren Kohlenstoff in Kohlensäure, ihren Wasserstoff in Wasser verwandeln (vergl. S. 59), man nimmt ferner die Verbrennung in einem Raume vor, der mit Apparaten in luftdichter Verbindung steht, die zur Absorption der gebildeten Kohlensäure und des gebildeten Wassers dienen, und deren Gewichtszunahme nach der Verbrennung die Gewichtsmenge dieser beiden Verbrennungsproducte ergibt.

Die nun gewöhnlichen Materialien zur Verbrennung sind:

- 1) Kupferoxyd,
- 2) chromsaures Bleioxyd,
- 3) Kupferoxyd und Sauerstoffgas.

Die Verbrennung selbst wird in Röhren von schwer schmelzbarem Glase vorgenommen: den Verbrennungsröhren, und das Glühen derselben entweder durch aufgelegte Holzkohlen oder durch Leuchtgas bewerkstelligt.

a. Verbrennung mit Kupferoxyd oder mit chromsaurem Bleioxyd.

Bei dieser Art zu verbrennen, gibt man den Verbrennungsröhre eine Länge von $1\frac{1}{2}$ bis 2 Fuss, und zieht sie an einem Ende vor der Glasbläserlampe zu einer nach aufwärts gerichteten geschlossenen Spitze aus.

Die feingepulverte, vorher vollkommen getrocknete (durch Wärmen oder im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure), und genau gewogene organische Substanz (0,5 bis 0,3 Grammes) wird mit vollkommen trockenem noch warmem Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd innig in einer Reibschale gemischt, und dann das Gemisch in die Verbrennungsröhre eingefüllt. Man bringt in diese, Fig. 18, zuerst reines Kupferoxyd, und

Fig. 18.



zwar so, dass es bis etwa c reicht, dann kommt von c bis b das Gemisch von Kupferoxyd und organischer Substanz, von b bis a Kupferoxyd, welches man zum Ausspülen des Mörsers benutzte, und hierauf noch eine kleine Schichte reines Kupferoxyd. Bei der Anwendung von chromsaurem Bleioxyd geschieht die Füllung genau in derselben Weise. Hat man Kupferoxyd gewählt, so erscheint es nach dem Füllen der Röhre nöthig, die Feuchtigkeit, die während des Mischens und Einfüllens dem Kupferoxyd, welches ziemlich hygroskopisch ist, aufgenommen haben könnte, wieder zu entfernen. Dies geschieht dadurch, dass man die Verbrennungsröhre, nachdem sie gefüllt ist, mit heissem Sand umgibt, und mit einer Handluftpumpe in Verbindung bringt, an der

andere
einige M
Luft ein
entferne
Ist
Verbr

dem zu
Chlor
muss.
Fig. 20

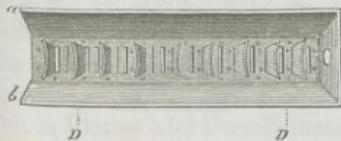
b
An
zur Abs
luftdich
Fig. 23

auf die
schreite

anderem Ende eine Chlorcalciumröhre angebracht ist. Pumpt man einige Male aus, und lässt durch das Chlorcalcium vorher getrocknete Luft einströmen, so gelingt es leicht alle Feuchtigkeit vollständig zu entfernen.

Ist Alles so vorgerichtet, so legt man die Verbrennungsröhre in den Verbrennungs-Ofen, Fig. 19, einen aus Eisenblech verfertigten Kasten mit einem rostartig durchbrochenen Boden und Trägern (*DD*), auf welchen die Röhre zu liegen kommt, und verbindet das offene, aus dem Ofen herausragende Ende der Verbrennungsröhre mittelst eines gut getrockneten, durchbohrten Korkes mit

Fig. 19.



dem zur Absorption des gebildeten Wassers bestimmten Apparat: dem Chlorcalciumrohr, welches vorher natürlich genau gewogen sein muss. Die gewöhnlicheren Formen dieses Apparates versinnlicht Fig. 20, 21, 22.

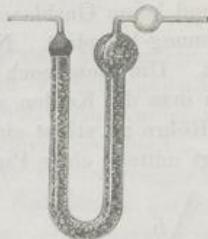
Fig. 20.



Fig. 21.

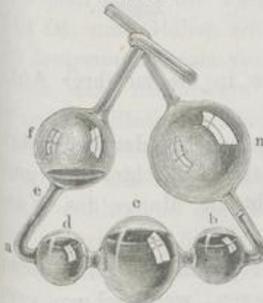


Fig. 22.



An diesen Apparat wird hierauf mittelst einer Kautschukröhre der zur Absorption der Kohlensäure dienende, vorher genau gewogene Apparat luftdicht angefügt: der sogenannte Liebig'sche Kugelapparat, Fig. 23. Durch die Einrichtung dieses Apparates wird eine vollständige

Fig. 23.



Absorption der Kohlensäure dadurch bewirkt, dass das Gas möglichst lange mit Kalilauge von 1,27 spec. Gew., womit der Kugelapparat zum Theil gefüllt ist, in Berührung bleibt. Das Gas gelangt nämlich zuerst in die Kugel *m*, verdrängt hier die Kalilauge, und geht bei richtig geleiteter Verbrennung in nicht zu schnell folgenden Blasen durch die Kugeln *b*, *c* und *d*, und tritt durch die Kugel *f* in die Luft aus. Sämmtliche Kohlensäure wird auf diese Weise von der Kalilauge absorbirt. Ist der Apparat auf die kurz beschriebene Weise zusammengestellt, Fig. 24, (a. f. S.), so schreitet man zur Verbrennung. Man umgibt zuerst den vordersten Theil

der Verbrennungsröhre mit glühenden Kohlen und schützt die hinteren Theile vor der Wirkung der Hitze durch einen Eisenblechschirm, Fig. 24 *g* und Fig. 25; glüht dieser Theil der Röhre, so schreitet man

Fig. 24.

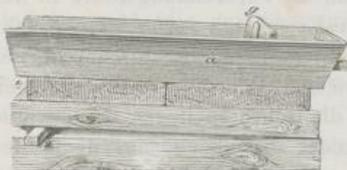
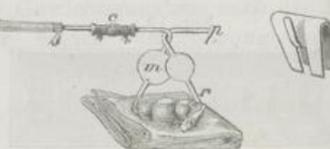
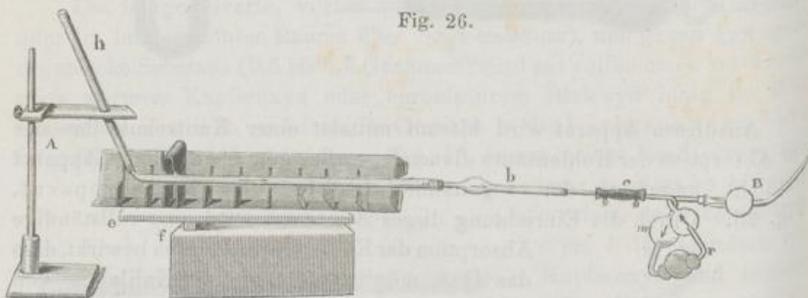


Fig. 25.



mit dem Glühen allmählich nach hinten zu fort, wobei man Sorge trägt, dass, wenn die Stelle der Röhre zum Glühen gebracht wird, wo sich das Gemenge von Kupferoxyd mit der organischen Substanz befindet, die Verbrennung nicht zu rasch erfolgt, weil sonst leicht etwas Kohlensäure unabsorbirt entweichen, ja die Kalilauge aus dem Apparate geschleudert werden könnte. Wenn die ganze Röhre zum Glühen gebracht ist und keine Gasblasen mehr in den Kaliapparat eintreten, ist die Verbrennung beendigt. Nun ist aber die Röhre noch mit Kohlensäure gefüllt. Um diese noch in den Kaliapparat zu treiben, bricht man, nachdem man die Kohlen am Ende der Röhre entfernt hat, die hintere Spitze der Röhre ab, stülpt eine an beiden Enden offene Glasröhre *h* darüber und saugt mittelst einer Pipette *B*, Fig. 26, langsam Luft durch den ganzen

Fig. 26.



Apparat, um alles Wasser und alle Kohlensäure in die zu ihrer Aufnahme bestimmten Apparate überzuführen.

Hierauf nimmt man alle Theile des Apparates auseinander und wägt das Chlorcalciumrohr, in welchem sich das Wasser verdichtet hat, und den Kugelapparat. Ihre Gewichtszunahme ergibt die Menge des Wassers und der Kohlensäure.

Das Kupferoxyd wendet man bei leichter verbrennlichen Substanzen zur Verbrennung an, chromsaures Bleioxyd dagegen, wenn schwer verbrennliche kohlenstoffreiche Substanzen analysirt werden sollen.

Wenn flüchtige Flüssigkeiten analysirt werden sollen, so erleidet

das V
gewogen
und wäg
erfährt.
abgebro
sauren
ist, und
ist dahin
sichtiges
Kupfero
sigkeiten
man in

Die
besteht
anzuwen
gefüllt
dieses hi
Chlorcalc
Uförmig
stanz in
der Ver
Leitungs
Luft und
bindung
Kohlensä
dass man
füllt ist,
ein lang
erhitzt d
keine D
mählich
befindet.
stanz we
und verb
auftreten
nun den
meters.
brennt a

das Verfahren einige Abweichungen. Man bringt dieselben in vorher gewogene kleine Glaskügelchen, Fig. 27, schmilzt die Spitze hierauf zu und wägt, wodurch man die Menge der darin enthaltenen Flüssigkeit erfährt. Diese Kügelchen wirft man dann, nachdem man ihre Spitzen abgebrochen hat, in die Verbrennungsröhren zum Kupferoxyd und chromsauren Bleioxyd, womit die Röhre bis etwa zum vierten Theil gefüllt ist, und füllt dann reines Kupferoxyd nach. Bei der Verbrennung selbst ist dahin zu achten, dass die Flüssigkeit in den Kölbchen durch vorsichtiges Erwärmen sehr allmählich austritt, damit die Dämpfe vom Kupferoxyd vollständig verbrannt werden können. Nichtflüchtige Flüssigkeiten und festweiche Körper, die sich nicht pulvern lassen, verbrennt man in Platin- oder Porzellanschiffchen von beistehender Gestalt, Fig. 28.

Fig. 27.



Fig. 28.



b. Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff.

Die bequemste Art mit Kupferoxyd und Sauerstoff zu verbrennen, besteht darin, eine an beiden Seiten offene lange Verbrennungsröhre anzuwenden, die zu etwa zwei Drittheilen mit gekörntem Kupferoxyd gefüllt wird, und zwar so, dass das hintere Drittheil leer bleibt. In dieses hintere Drittheil bringt man, nachdem an die Verbrennungsröhre Chlorealciumrohr, Kugelapparat und noch ein mit Kalistücken gefülltes Uförmiges Röhrchen luftdicht angefügt sind, die zu verbrennende Substanz in einem Platinschiffchen, und verbindet hierauf das hintere Ende der Verbrennungsröhre mittelst eines durchbohrten Korkes und einer Leitungsröhre mit zwei Gasometern, von denen der eine atmosphärische Luft und der andere Sauerstoff enthält, und die mit Apparaten in Verbindung stehen, durch welche das Gas vollkommen getrocknet und von Kohlensäure befreit wird. Die Verbrennung wird in der Art ausgeführt, dass man zuerst die Verbrennungsröhre, so weit sie mit Kupferoxyd gefüllt ist, zum Glühen erhitzt, während beständig aus dem Luftgasometer ein langsamer Strom von atmosphärischer Luft durchgeleitet wird. Man erhitzt dann das hintere Ende der Röhre zum Glühen, damit sich hier keine Destillationsproducte verdichten können, und erwärmt dann allmählich die Stelle, wo sich das Schiffchen mit der organischen Substanz befindet. Die Producte der trockenen Destillation der organischen Substanz werden von dem Luftstrom über das glühende Kupferoxyd geführt und verbrannt. Zuletzt, wenn keine weiteren Destillationsproducte mehr auftreten, bleibt das Platinschiffchen mit Kohle gefüllt. Man schliesst nun den Hahn des Luftgasometers, und öffnet jenen des Sauerstoffgasometers. Sobald das Sauerstoffgas in die Verbrennungsröhre tritt, verbrennt alle Kohle vollständig. Man lässt so lange Sauerstoff durch den

Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff.

Apparat gehen, bis alles Kupferoxyd, welches während der Verbrennung reducirt wurde, wieder oxydirt ist und Sauerstoff aus dem Apparat austritt. Man wechselt nun den Gasometer nochmals, und lässt längere Zeit Luft durch den Apparat gehen, um den Sauerstoff, mit dem er nun erfüllt ist, zu verdrängen. Nach dem Auseinandernehmen des Apparates schreitet man dann zu den Wägungen.

Ein Vortheil dieser Art zu verbrennen ist, dass eine Verbrennung den Apparat gerade in dem Zustande hinterlässt, in welchem er für die nächste unmittelbar angewendet werden kann.

Stickstoffhaltige Substanzen geben beim Verbrennen gerne Stickoxydgas, welches mit Luft gemengt von der Kalilauge des Kugelapparates aufgenommen wird, und daher das Gewicht der Kohlensäure zu hoch finden lässt. Um dies zu vermeiden, bringt man bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre eine Lage von Kupferdrehspänen, die man durch Glühen im Wasserstoffstrom vorher mit einer reinen metallischen Oberfläche versehen hat. Das glühende metallische Kupfer zersetzt das Stickoxydgas und macht den Stickstoff frei.

2. Bestimmung des Stickstoffs.

Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoff wird zunächst nach zwei Methoden bestimmt. Entweder man sammelt den Stickstoff als Gas auf und misst sein Volumen, woraus sich nach Ausführung der nöthigen Correcturen der Temperatur und des Barometerstandes sein Gewicht berechnen lässt; oder man verwandelt ihn in Ammoniak, und bestimmt dieses entweder als Platinsalmiak oder durch Titriren. Diese Methoden werden nach verschiedenen Modificationen ausgeführt. Wir geben nur die gewöhnlichsten in den allgemeinsten Grundzügen.

a. Bestimmung des Stickstoffs dem Volum nach.

Wenn eine stickstoffhaltige organische Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt wird, so wird sämtlicher Stickstoff als Gas frei, während der Kohlenstoff zu Kohlensäure und der Wasserstoff zu Wasser verbrannt werden. Da aber die Verbrennungsröhre und die Apparate vor der Verbrennung atmosphärische Luft enthalten, so mischt sich diese bei der gewöhnlichen Art der Verbrennung dem Stickgase bei, und es muss die Verbrennung unter Bedingungen vorgenommen werden, die die Gegenwart der atmosphärischen Luft ausschliessen, wenn man den Stickstoff bestimmen will. Nach der Methode von Dumas geschieht dies in folgender Weise:

Eine am hinteren Ende zugeschmolzene, etwa 3 Fuss lange Verbrennungsröhre *af*, Fig. 29, füllt man von *a* bis *b* mit doppelt-kohlen-

sauren
dem G

a b

legt m
mittelst



serdamp

durch d

Luft für

man sich

nun über

ber, zur

C, und s

dete Wa

aufgenom

in der C

und ist

röhre ne

getriebe

nun den

glühend

säure da

führt wi

Die

die aus

absorbirt

besteht

Volumen

sperrt,

Quecksil

Man ern

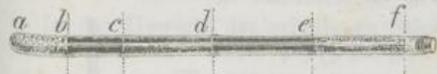
bis Gas

und miss

v. Goru

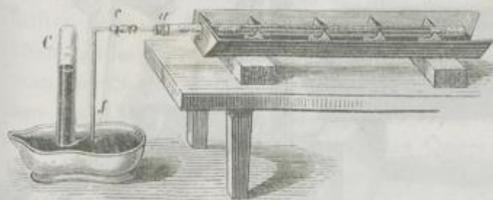
saurem Natron dann von *b* bis *c* mit reinem Kupferoxyd, von *c* bis *d* mit dem Gemische von Kupferoxyd und der gewogenen organischen Substanz, von *d* bis *e* wieder mit reinem Kupferoxyd, und hierauf bis *f* mit reinen Kupferdrehspänen.

Fig. 29.



legt man hierauf in einen Verbrennungsofen, Fig. 30, befestigt daran mittelst eines gut schliessenden Korkes *a* eine unter einem rechten Winkel gebogene Gasleitungs-

Fig. 30.



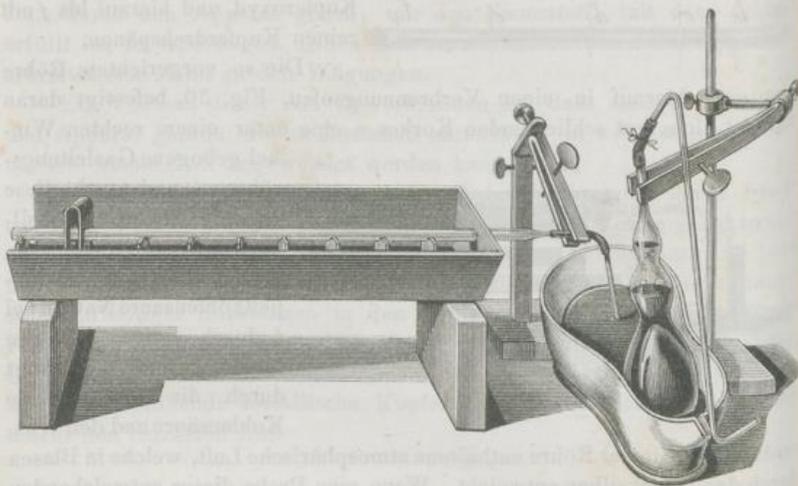
röhre *cf*, und taucht diese in eine kleine Quecksilberwanne unter. Man erwärmt nun zuerst das doppeltkohlensaure Natron bei *b* durch einige glühende Kohlen, und verdrängt durch die entweichende Kohlensäure und den Wasserdampf die in der Röhre enthaltene atmosphärische Luft, welche in Blasen durch das Quecksilber entweicht. Wenn eine Probe dieser entweichenden Luft für sich aufgesammelt, von Kalilauge vollständig absorbiert wird, so kann man sicher sein, dass alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist. Man bringt nun über die Mündung der Gasleitungs- röhre eine zum Theil mit Quecksilber, zum Theil mit Kalilauge gefüllte, genau in C. C. getheilte Glasglocke *C*, und schreitet nun in gewöhnlicher Weise zur Verbrennung. Der gebildete Wasserdampf und die gebildete Kohlensäure werden von der Kalilauge aufgenommen, das Stickgas dagegen sammelt sich in Blasen aufsteigend in der Glocke an. Hat man die ganze Mischung zum Glühen gebracht, und ist alle organische Substanz verbrannt, so ist nun die Verbrennungsröhre noch mit Kohlensäure und Stickgas gefüllt, die noch in die Glocke getrieben werden müssen. Dies bewerkstelligt man dadurch, dass man nun den noch unzersetzten Theil des doppelt-kohlensauren Natrons mit glühenden Kohlen umgibt, so dass durch die sich entwickelnde Kohlensäure das noch in der Röhre befindliche Stickgas in die Glocke übergeführt wird.

Die während der Verbrennung entwickelte Kohlensäure, so wie auch die aus dem kohlensauren Natron stammende wurde von der Kalilauge absorbiert, und das sich im oberen Theile der Glocke ansammelnde Gas besteht demnach nur aus Stickstoff. Um das Gas zu messen, d. h. sein Volumen zu bestimmen, bringt man die Glocke, durch Quecksilber abgesperrt, in einen grossen Cylinder mit destillirtem Wasser, wobei das Quecksilber untersinkt, und die Kalilauge sich mit dem Wasser mischt. Man erneuert das Wasser, lässt die Glocke einige Stunden lang stehen, bis Gas und Wasser die Temperatur des Zimmers angenommen haben, und misst dann das Gas, nachdem man die Temperatur des Wassers und

Die während der Verbrennung entwickelte Kohlensäure, so wie auch die aus dem kohlensauren Natron stammende wurde von der Kalilauge absorbiert, und das sich im oberen Theile der Glocke ansammelnde Gas besteht demnach nur aus Stickstoff. Um das Gas zu messen, d. h. sein Volumen zu bestimmen, bringt man die Glocke, durch Quecksilber abgesperrt, in einen grossen Cylinder mit destillirtem Wasser, wobei das Quecksilber untersinkt, und die Kalilauge sich mit dem Wasser mischt. Man erneuert das Wasser, lässt die Glocke einige Stunden lang stehen, bis Gas und Wasser die Temperatur des Zimmers angenommen haben, und misst dann das Gas, nachdem man die Temperatur des Wassers und

den Barometerstand notirt hat. Man reducirt hierauf das gemessene Gas auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, wobei man die Tem

Fig. 31.

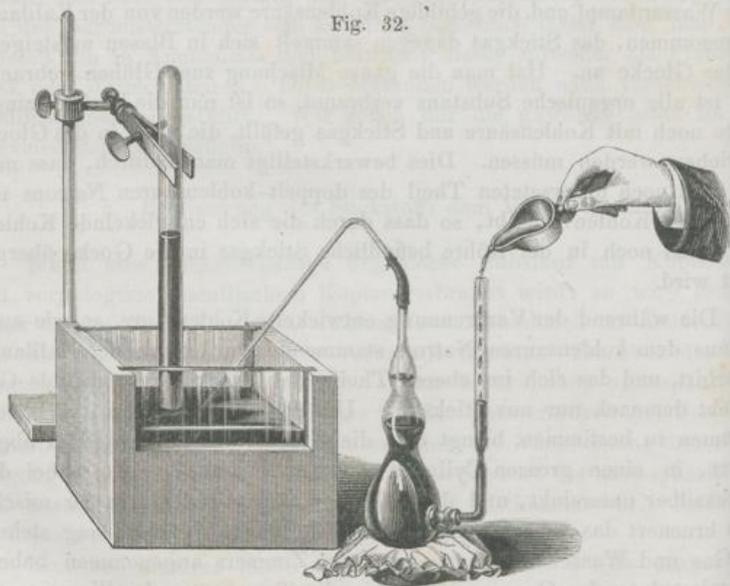


sion des Wasserdampfes in Rechnung bringt, und erfährt nun durch eine einfache Berechnung das Gewicht des Stickstoffs. Ist

V = das Volumen des Stickstoffs in C. C.,

b = der Barometerstand in Millimetern,

Fig. 32.



t = die Temperatur des Wassers nach Graden C.
 w = die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t
 in Millimetern,

so ist das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs in Grammen:

$$= \frac{V \cdot (b - w)}{760 \cdot (1 + 0,0367 t)} \times 0,0012562$$

Vgl. übrigens Bd. I. S. 145.

Statt in der so eben beschriebenen Weise zu verfahren, kann man auch das gebildete Stickgas in dem mit Quecksilber und Kalilauge gefüllten Gefässe, Fig. 31, ansammeln, welches während der Verbrennung oben luftdicht verschlossen ist. Ist die Verbrennung zu Ende, so führt man das Stickgas in ein Eudiometerrohr über, indem man durch Eingießen von Quecksilber in das seitliche Rohr das Gas aus dem Gefässe verdrängt, und mittelst einer unter das Quecksilber der Quecksilberwanne tauchenden Gasleitungsröhre dasselbe in das Eudiometer leitet, Fig. 32, wo es mit allen bei eudiometrischen Analysen nöthigen Cautelen und Correcturen genau bestimmt werden kann.

b. Bestimmung des Stickstoffs in der Form von Ammoniak.

Diese Methode gründet sich auf das S. 64 erörterte Verhalten stickstoffhaltiger organischer Stoffe beim Glühen mit den Hydraten der kaustischen Alkalien, wobei sämmtlicher Stickstoff derselben in Ammoniak verwandelt wird.

Man verbrennt die vorher vollkommen getrocknete und genau gewogene organische Substanz mit einem Gemenge von kaustischem Natron und kaustischem Kalk, sogenanntem Natronkalk in einer Verbrennungsröhre, die kürzer wie die bei Kohlenstoffbestimmungen, sonst aber gerade so gestaltet ist, nachdem die Füllung derselben in ganz ähnlicher Weise wie bei Kohlenstoffbestimmungen ausgeführt wurde. Mit der Verbrennungsröhre verbindet man mittelst eines durchbohrten Korkes luftdicht den zur Absorption des Ammoniaks bestimmten und mit verdünnter Salzsäure halb gefüllten Kugelapparat und glüht nun die Röhre in analoger Weise, wie bei Kohlenstoffbestimmungen. Den zusammengestellten Apparat versinnlicht Fig. 33.

Fig. 33.



Das Ammoniak wird von der Salzsäure vollständig absorbiert, während Wasserstoff und Kohlenwasserstoff entweichen, und Kohlensäure von dem Natronkalk zurückgehalten wird. Nach beendigter Verbrennung

bricht man die hintere Spitze ab, saugt Luft durch den Apparat, und bringt hierauf den Inhalt des Kugelapparates in eine Porzellanschale, spült denselben mit einem Gemische von Alkohol und Aether vollständig aus, und bestimmt nun das Ammoniak durch Ueberführung desselben in Ammoniumplatinchlorid, indem man die mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzte Lösung im Wasserbade abdampft, und den Rückstand mit einem Gemische von Alkohol und Aether extrahirt, welches den Platinsalmiak ungelöst lässt, der nun auf einem gewogenen Filter gesammelt, und nach dem Trocknen bei 100° C. dem Gewichte nach bestimmt wird. Oder man glüht den Platinsalmiak und wiegt das rückständige Platin.

Auch kann man das Ammoniak auf mehrfache Weise titriren.

3. Bestimmung des Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelgehalts organischer Verbindungen.

Bestimmung des Chlors, Broms, Jods und Schwefels.

Man verfährt dabei genau in derselben Weise, wie bei der qualitativen Prüfung auf diese Stoffe, nur mit dem Unterschiede, dass man eine abgewogene Menge der Substanz anwendet, und das erhaltene Chlor-, Brom- und Jodsilber, oder den schwefelsauren Baryt ebenfalls wägt.

4. Bestimmung des Sauerstoffs.

Bestimmung des Sauerstoffs.

Derselbe wird immer nur aus dem Verluste bestimmt, da eine genaue Methode zur Bestimmung desselben bisher noch fehlt.

Berechnung der Analyse und Ableitung der Formeln.

Berechnung der Analysen.

Die durch die Analyse gelieferten Zahlen berechnet man zunächst auf 100 Theile. Wie dies geschieht, wird durch ein Beispiel am einfachsten erläutert.

Gesetzt, wir hätten Rohrzucker verbrannt, und es hätten gegeben:

0,300 Grm. Zucker 0,463 Grm. Kohlensäure
und 0,174 „ Wasser.

22 Thle. Kohlensäure enthalten 6 Thle. Kohlenstoff, wir haben daher den Ansatz:

$$22 : 6 = 0,463 : x = 0,126$$

oder was dasselbe ist $0,463 \cdot 3 = 0,126$.

11

9 Thle. Wasser enthalten 1 Thl. Wasserstoff, daher:

$$9 : 1 = 0,174 : x = 0,0193$$

0,300 Grm. Zucker enthalten also 0,126 Kohlenstoff
0,0193 Wasserstoff.

Daher 100 Thle. nach den Ansätzen:

$$0,300 : 0,126 = 100 : x = 42,0 \text{ Kohlenstoff}$$

$$0,300 : 0,0193 = 100 : x = 6,4 \text{ Wasserstoff}$$

Summa 48,4

In 100 Thln. Rohrzucker sind demnach 48,4 Thle. Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten; der Verlust beträgt daher $100 - 48,4 = 51,6$ Thle. und wird als Sauerstoff in Rechnung gebracht.

Sonach sind in 100 Gewichtstheilen Rohrzucker nach der ausgeführten Analyse enthalten:

Kohlenstoff 42,0

Wasserstoff 6,4

Sauerstoff 51,6

100,0

Berechnung der Formeln.

Aus der procentischen Zusammensetzung einer organischen Verbindung allein kann eine eigentliche Formel derselben nicht abgeleitet werden. Wenn wir durch die procentische Zusammensetzung erfahren, wie viele Gewichtstheile Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff u. s. w. in 100 Thln. einer organischen Verbindung enthalten sind, so wissen wir damit nicht, wie viele Aequivalente der genannten Elemente dieselbe enthält. Wenn wir in die procentischen Zahlen mit den respectiven Aequivalenten der Elemente dividiren, so drücken zwar die Quotienten das Verhältniss der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- etc. Aequivalente aus, allein wir erfahren damit nicht, wie viele Aequivalente C, H, O u. s. w. in einem Aequivalent der Verbindung enthalten sind. So ist die procentische Zusammensetzung der Essigsäure nachstehende:

Kohlenstoff 40,00

Wasserstoff 6,67

Sauerstoff 53,33

100,00

Nun ist $40,00 = 6,67$

6

„ $6,67 = 6,67$

1

„ $53,33 = 6,67$

8

Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalente in der Essigsäure stehen daher in dem Verhältniss von $6,67 : 6,67 : 6,67$, oder was dasselbe ist, von $1 : 1 : 1$, und der einfachste Ausdruck für die Essigsäure ist daher: CHO, wobei man aber nicht weiss, ob dieser Ausdruck, um die Aequivalentzahl CHO in einem Aequivalent Essigsäure auszudrücken, verdoppelt, verdreifacht u. s. w. werden muss. Man muss daher erst das Aequivalent der Essigsäure feststellen.

Man ermittelt bekanntlich das Aequivalent einer Verbindung, indem

man die Gewichtsmenge derselben ermittelt, die sich mit einem Aequivalente eines anderen Körpers verbindet, dessen Aequivalent bereits festgestellt ist.

Die Essigsäure z. B. ist eine einbasische Säure, die sich mit Basen zu wohlcharakterisirten Salzen vereinigt. Stellen wir das essigsäure Silberoxyd dar, so finden wir, dass in 100 Thln. desselben enthalten sind:

Silberoxyd	69,46
Essigsäure	30,54
	100,00

Es verbinden sich also mit 69,46 Gewichtstheilen Silberoxyd 30,54 Gewichtstheile wasserfreie Essigsäure.

Wie viele Gewichtstheile Essigsäure sich mit einem Aequivalente Silberoxyd = 116 Gewichtstheilen verbinden, oder mit anderen Worten: das Aequivalent der wasserfreien Essigsäure können wir nun durch einen einfachen Ansatz finden.

$$69,46 : 30,54 = 116 : x = 51,0 \text{ Essigsäure.}$$

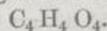
Das Aequivalent der Essigsäure in den Salzen ist demnach 51; die freie enthält aber 1 Aeq. basisches Wasser = 9 Gewichtstheile, welches zu 51 addirt, als Aequivalent des Essigsäurehydrats die Zahl 60 gibt. Berechnen wir nun, wie viele Gewichtstheile Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in 60 Gewichtstheilen, einem Aequivalente Essigsäure, enthalten sind, so haben wir die Ansätze:

100 : 40,00	=	60 : x	=	24 Kohlenstoff
100 : 6,67	=	60 : x	=	4 Wasserstoff
100 : 53,33	=	60 : x	=	32 Sauerstoff
				60

In einem Aequivalente Essigsäure sind daher enthalten:

Kohlenstoff	24	=	4	×	6	=	4 C
Wasserstoff	4	=	4	×	1	=	4 H
Sauerstoff	32	=	4	×	8	=	4 O
							60

Und die Formel der Essigsäure ist demnach



In ähnlicher Weise ermittelt man das Aequivalent und die Formel der organischen Basen, indem man ein neutrales Salz derselben darstellt und dazu eine Säure von genau bekanntem Atomgewicht wählt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Salze der organischen Basen mit Sauerstoffsäuren auf 1 Aeq. Säure noch 1 Aequivalent Wasser enthalten, und jene mit Wasserstoffsäuren eine Verbindung von 1 Aeq. Basis mit 1 Aeq. der Wasserstoffsäure darstellen, ohne dass dabei Wasser austritt. Ihr Charakter ist demnach der der Ammoniaksalze, vergl. Bd. I S. 385.

In anderen Fällen wählt man zur Aequivalentbestimmung der organischen Basen ihre Platindoppelsalze, die dem Ammoniumplatinchlorid analog zusammengesetzt sind, und wobei das hohe Aequivalent des Platins die Schärfe der Bestimmung erhöht.

Bei indifferenten organischen Verbindungen sucht man das Aequivalent derselben in vielen Fällen dadurch zu ermitteln, dass man sie in Verbindungen von bekanntem Aequivalent zerlegt, oder man verwandelt sie in andere Stoffe von bekannter Formel, zu denen sie in einer nachweisbaren Beziehung stehen.

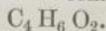
Bei flüchtigen organischen Verbindungen endlich kann die Bestimmung der Dampfdichte derselben, so wie sie eine Controle für die Richtigkeit der Analyse abgibt, auch dazu dienen, das Aequivalent derselben festzustellen, namentlich wenn man dabei von der Voraussetzung ausgeht, dass das Aequivalentvolumen aller flüchtigen organischen Verbindungen = 4 ist.

Bestimmung der Dampfdichte.

Ueber die Methoden, die man bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes organischer Verbindungen anwendet, müssen die Lehrbücher der Physik und die unten verzeichneten Werke nachgesehen werden. Wir wollen hier nur den Werth und die Anwendung derselben an Beispielen zeigen, wobei wir uns auf das im I. Bande dieses Werkes über die Raumverhältnisse chemischer Verbindungen Gesagte beziehen.

Wenn wir aus der Analyse einer organischen Verbindung eine Formel ableiten, und aus dieser die Dampfdichte theoretisch berechnen, so muss das berechnete Resultat, vorausgesetzt, dass die Analyse richtig ist, mit dem durch das Experiment gefundenen nahezu übereinstimmen. Die Summe der einzelnen Volumina der Bestandtheile der Verbindung muss ferner durch 4 getheilt, die Dampfdichte, d. h. das Gewicht eines Volumens Dampf, geben.

Wir schreiben bekanntlich die Formel des Alkohols



Berechnen wir aus dieser Formel die Dampfdichte des Alkohols, so haben wir:

$$C\ 4 = 4\ \text{Vol.} = 4 \times 0,8292 = 3,3168$$

$$H\ 6 = 12\ \text{Vol.} = 12 \times 0,0692 = 0,8304$$

$$O\ 2 = 2\ \text{Vol.} = 2 \times 1,1056 = 2,2112$$

$$\begin{array}{r} 6,3584 \\ \hline 4 \\ \hline = 1,5896 \end{array}$$

Die directe Bestimmung der Dampfdichte ergab 1,602, eine Zahl, die mit obiger sehr nahe übereinstimmt.

Der einfachste Ausdruck für die Zusammensetzung des Laurineencamphors wäre $C_{10} H_8 O$.

Berechnen wir aus dieser Formel die Dampfdichte, so haben wir:

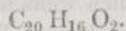
$$\text{C } 10 = 10 \text{ Vol.} = 10 \times 0,8292 = 8,2920$$

$$\text{H } 8 = 16 \text{ Vol.} = 16 \times 0,0692 = 1,1072$$

$$\text{O } 1 = 1 \text{ Vol.} = 1 \times 1,1056 = 1,1056$$

10,5048

Nun wurde die Dampfdichte des Camphors durch das Experiment = 5,298 gefunden. Vergleichen wir diese Zahl mit der Summe der Volumina der einzelnen Elemente, so finden wir, dass Letztere durch 2 dividirt 5,2524 gibt, eine Zahl, die wohl die Richtigkeit der Analyse bestätigt, das Aequivalentvolumen des Camphors aber = 2 Volumina geben würde, was gegen die Regel erschiene. Es ist daher die Formel des Camphors zu verdoppeln und zu schreiben



$$\text{C } 20 = 20 \text{ Vol.} = 20 \times 0,8292 = 16,5840$$

$$\text{H } 16 = 32 \text{ Vol.} = 32 \times 0,0692 = 2,2144$$

$$\text{O } 2 = 2 \text{ Vol.} = 2 \times 1,1056 = 2,2144$$

1 Aeq. Camphor 4 Vol.

$$\frac{21,0128}{4} = 5,2532$$

Gefunden 5,298.

Diejenigen Leser, welche sich über die hier nur kurz angedeuteten Methoden der Elementaranalyse, über Berechnung der Analyse, Ableitung der Formeln, Dampfdichtebestimmungen u. s. w. des Näheren belehren wollen, verweisen wir auf nachstehende Werke:

Anleitung zur Analyse organischer Körper von J. Liebig. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von R. Fresenius. Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, zweite Auflage, Bd. I. Handbuch der analytischen Chemie von H. Rose.